

CONTRIBUCION AL ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE
ELECTRODOS DE RUTENIO Y PLATINO/RUTENIO

TESIS QUE PRESENTA

✓ MARCO ANTONIO QUIROZ ALFARO

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

✓ DOCTOR EN CIENCIAS

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA
ABRIL DE 1985

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

A SILVIA y ROMINA

*Con todo mi cariño y admiración
a mis hermanos y sobrinos,
quienes han logrado mantener la unidad
y el espíritu que siempre nos fué
inculcado .*

A la memoria de mi mamá y mi abuelita

*La criatura estudiosa
que llevas adentro,
el travieso ser espiritual
que encarna tu auténtica personalidad,
te guía por la vida.*

*No vuelvas la espalda
a los futuros posibles
antes de estar seguro de que no tienes
nada que aprender de ellos.
Siempre gozarás de libertad
para cambiar de idea
y elegir otro futuro,
u otro
pasado.*

gracias Margarita.

*Aprender
es descubrir
lo que ya sabes.
Actuar es demostrar que
lo sabes.*

*Enseñar es recordarles a los demás
que saben tanto como tú.
Sois todos aprendices,
ejecutores, maestros.*

*Enseñas mejor
lo que más necesitas
aprender.*

*Vive
de manera tal
que nunca te avergüences
si se divulga por todo el mundo
lo que haces o dices...
aunque
lo que se divulgue
no sea cierto.*

Este trabajo fué desarrollado en el laboratorio del Area de Electroquímica del Dpto. de Química - de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, y -- una parte del mismo en el Laboratorio de Chimie-4 de la - Fac. de Cs. de la Universidad de Poitiers, Francia.

Con mi más profundo agradecimiento al Dr. YUNNY MEAS quien dirigió esta tesis, por la confianza que puso en mí para el desarrollo de esta investigación, así- como un merecido reconocimiento a su calidad científica y humana.

Que el Dr. RICARDO GOMEZ, Jefe del Dpto.- de Química, encuentre aquí mi más sincera gratitud por el honor que me hace al aceptar precidir el jurado de esta - tesis.

Al Dr. VICENTE MAYAGOITIA le expreso mis- sinceros agradecimientos, por todas las atenciones que -- tuvo para conmigo.

Un agradecimiento muy especial a los Drs. JAVIER AVILA y JOAN GENESCA, investigadores del Dpto. de Metalurgia de la Fac. de Cs. de la U.N.A.M., por el tiempo dedicado a la revisión y discusión de esta tesis, así- como por la gentileza de haber aceptado formar parte del- jurado de la misma.

No quiero pasar por alto la valiosa ayuda, que de manera desinteresada y cordial, recibí del Dr. IGNA- CIO GONZALEZ, quién siempre ha tenido ese espíritu de tra- bajo y colaboración que hace a los buenos investigadores.

No tengo palabras con que agradecer a las- autoridades de la División de C.B.I., en particular al Dr. GUSTAVO CHAPELA y a la Dra. PATRICIA SAAVEDRA, por todas - las facilidades de que me hicieron objeto a fin de que - - esta investigación fuera del más alto nivel científico.

Quiero agradecer muy respetuosamente al Dr RAYMOND MAUREL, Directeur de l'Institut de Recherches sur- la Catalyse y ex-Directeur Scientifique du C.N.R.S., quien me permitió llevar a cabo una estancia de investigación en su Laboratorio de Chimie-4 de la Fac. de Cs. de la Univer- sidad de Poitiers, Francia. Así mismo expreso mi gratitud- a los Drs. J. BARBIER y E. LAMY, por todos los consejos y- estímulos que me brindaron durante mi estancia en el labo- ratorio.

A la Embajada de Francia en México y a la- Sría. de Relaciones Exteriores de México, quienes hicieron posible disponer de los medios que me permitieron aprove- - char de una estancia fructífera en la Universidad de Poi- - tiers, Francia.

Un vivo reconocimiento y agradecimiento al Dr. A.J. ARVIA, Director del I.N.I.F.T.A. en la Plata Argen- tina y Srio. Nacional por Argentina ante la International-

Society of Electrochemistry, por el tiempo dispensado en la revisión y corrección de nuestros artículos.

Al Dr. GERARD POILLERAT, quién me inicio en el campo de la Electroquímica, le externo toda mi gratitud.

Al Dr. HECTOR JUAREZ, quién me enseñó que la verdadera satisfacción de un logro experimental, sin importar cuan grande o pequeño sea éste, sólo se obtiene bajo la disciplina del trabajo y el estudio.

A la Sociedad Electroquímica de México A.C. que ha creado el foro adecuado para la comunicación y el diálogo entre los electroquímicos de México, y ha permitido estrechar los vinculos de unión con los investigadores de otros países.

No me olvido de agradecer a mis compañeros de laboratorio, por toda la ayuda que de una manera u otra recibí de ellos, así como por su colaboración para hacer del mismo un lugar de trabajo sano y agradable.

Agradezco sobremanera a la Sra. MIREYA SOTO, por su excelente trabajo al mecanografiar esta tesis y a la Sra. BERTHA OLIVA por su ayuda secretarial. Doy las gracias a la Coordinación de Recursos Materiales, en particular al Ing. ALEJANDRO FIERRO, Jefe de la misma, por toda la colaboración recibida de los talleres correspondientes.

A todos y cada uno de los miembros del Dpto. de Química, no me resta más que decirles gracias por todo.

INDICE TEMATICO

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL Ru Y SUS ALEACIONES CON Pt	5
I.1 Trabajos anteriores sobre las caracterlsticas electroquímicas del Ru	5
I.2 Estudios reportados sobre aleaciones Pt-Ru	11
CAPITULO II	
MÉTODOS ELECTROQUIMICOS CLÁSICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE METALES NOBLES	15
II.1 Introducción	15
II.2 Técnicas para la caracterización y determinación de áreas.....	16
II.2.1 Métodos por adsorción	16
II.2.1.1 Adsorción física	16
II.2.1.2 Quimisorción	17
II.3 Métodos físicos	17
II.4 Métodos químicos	20
II.5 Métodos electroquímicos	21

II.5.1	Medidas de capacitancia	22
II.5.2	Adsorción de hidrógeno	23
II.5.2.1	Técnicas transitorias para el estudio del proceso de adsorción	23
II.5.2.2	Determinación de $Q_{H,S}$ por voltamperometría cíclica	27
II.5.2.3	Conversión de $Q_{H,S}$ en área real	32
II.6	Adsorción de oxígeno	36
II.6.1	Características del proceso de adsorción	36
II.6.2	Estequiometría y determinación del área real	43
II.7	Medición de la densidad de corriente	45
II.7.1	Método galvanostático	45
II.7.2	Método potencioestático	45

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

III.1	Montaje electrónico	47
III.2	Celda electroquímica	49
III.3	Condiciones experimentales	52
III.3.1	Condiciones experimentales para la caracterización de electrones de Ru	52
III.3.1.1	Electrodos de base	53
III.3.1.2	Electrodeposición de rutenio	53
III.3.1.3	Programa de caracterización	55

III.4	Condiciones experimentales para el depósito de cobre a subpotencial (DSP).....	55
III.5	Condiciones experimentales para el estudio de la electroformación de depósitos de Pt-Ru.....	58
CAPITULO IV		
	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS DE Ru EN H ₂ SO ₄	63
IV.1	Introducción	63
IV.2	Estudio potenciodinámico de los electrodos de rutenio	63
IV.3	Electrosorción de hidrógeno y oxígeno	64
IV.4	Interpretación y discusión de resultados	75
CAPITULO V		
	FORMACIÓN DE ELECTRODEPÓSITOS DE COBRE A SUBPOTENCIAL SOBRE SUPERFICIES DE RUTENIO	79
V.1	Introducción	79
V.2	Formación de depósitos de Cu a subpotencial	80
V.3	Interpretación y discusión de resultados	89
CAPITULO VI		
	ESTIMACIÓN DEL AREA REAL EXPUESTA DE LOS ELECTRODOS DE Ru UTILIZADOS	95

VI.1	<i>Introducción</i>	95
VI.2	<i>Método propuesto por Woods y col.</i>	96
VI.3	<i>Método propuesto en esta investigación</i>	97
VI.3.1	<i>Primera aproximación</i>	97
VI.3.2	<i>Segunda aproximación</i>	99
VI.4	<i>Interpretación y discusión de resultados</i>	102
 CAPITULO VII		
ESTUDIO SOBRE LA FORMACIÓN DE ALEACIONES Pt-Ru POR METODOS IMPULSIONALES		107
VII.1	<i>Introducción</i>	107
VII.2	<i>Trazado de las curvas intensidad-potencial a barrido lento de potencial</i>	107
VII.3	<i>Cronoamperometría</i>	112
VII.3.1	<i>Electrorreducción de Ru(III)</i>	114
VII.3.2	<i>Electrorreducción de Pt(IV)</i>	120
VII.3.3	<i>Electrorreducción simultánea de Ru(III) y Pt(IV)</i>	125
VII.4	<i>Interpretación y discusión de resultados</i>	136
 CONCLUSIONES GENERALES		139
 ANEXO I: FUNDAMENTOS SOBRE LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS METÁLICOS A SUBPOTENCIAL		141

ANEXO II: FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZADOS	159
ANEXO III: FUNDAMENTOS SOBRE LA ELECTROFORMACIÓN DE ALEACIONES	181
BIBLIOGRAFIA	189

INTRODUCCION GENERAL

En las dos últimas décadas, la utilidad práctica de los sistemas basados en rutenio, ha alcanzado un alto grado de desarrollo a nivel tecnológico. Así por ejemplo, la adición de pequeñas cantidades de rutenio a los aceros inoxidables, titanio y cromo, incrementa notablemente la resistencia de estos materiales a la corrosión (1-3). El uso de electrodos de RuO_2 sobre substratos de titanio, como ánodos insolubles dimensionalmente estables, es la base de toda la industria cloro-alcalina para la producción de cloro (4-6). Estos también han sido probados como electrodos de cloro en sistemas generadores de energía, como es el caso particular de las baterías de cloro-zinc (7). El rutenio puro, ha sido considerado así mismo como un buen electrocatalizador para la reacción de electrooxidación de hidrógeno (8-10).

El uso de estos sistemas basados en rutenio, alcanza sus más altas perspectivas de aplicación, cuando es combinado con el platino para formar sus aleaciones Pt-Ru (8,9,12-14), las cuales están teniendo una ingerencia primordial en numerosas reacciones electrocatalizadas. Hecho que está llevando a desarrollar investigaciones a fin de intentar correlacionar su comportamiento electrocatalítico con aquel presentado en el campo de la Catálisis Heterogénea (8,11).

Sin embargo, a pesar de la enorme importancia tecnológica que revisten los sistemas basados en rutenio, el conocimiento acerca del mecanismo electroquímico involucrado por estos sistemas para un proceso dado, es todavía escaso. Razón por la cual, un número significativo de investigaciones están siendo desarrolladas en la actualidad (15-19). Estos trabajos científicos están dirigidos principalmente, al estudio de las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de electrodos ba-

sados en rutenio, las cuales permitirán tener un mejor entendimiento de los procesos, y por consiguiente, poder dar una respuesta adecuada a sus innumerables aplicaciones.

Con el propósito de contribuir al conocimiento de las características electroquímicas de estos sistemas basados en rutenio, la investigación aquí desarrollada se ha orientado en dos direcciones principales. La primera parte de este trabajo, se orienta en la caracterización de las superficies expuestas de electrodos de rutenio, requisito indispensable en los estudios electroquímicos, fundamentalmente en electrocatalisis. Con la finalidad de establecer un patrón de comparación, se llevó a cabo inicialmente en esta parte, la caracterización a través de los procesos de electrosorción de hidrógeno y oxígeno, la cual presenta severas restricciones al cálculo del área real expuesta. Posteriormente, se lleva a cabo un estudio de la oxidación de ad-átomos de cobre, depositado previamente a subpotencial, sobre electrodos de rutenio. Este estudio permite proponer un método de caracterización de superficies de rutenio.

La segunda dirección de este trabajo, se avocó al estudio electroquímico de la formación de aleaciones Pt-Ru. Hasta la fecha, la preparación de estas aleaciones se ha efectuado a través de métodos metalúrgicos, o bien por el depósito electroquímico simultáneo de platino y rutenio. Las aleaciones empleadas con propósitos electrocatalíticos, son frecuentemente preparadas mediante este último método. Desafortunadamente, la literatura hasta ahora disponible no proporciona información suficiente en cuanto a si el depósito simultáneo de dos metales es una aleación, o un compuesto intermetálico. Con la finalidad de poder hacer las comparaciones necesarias, se desarrolla el estudio electroquímico para el depósito de cada uno de los metales por separado, y posteriormente el correspondiente al depósito simultáneo. La interpretación de los resultados obteni-

cos experimentalmente, con el propósito de establecer los factores que condicionan la formación de las aleaciones, conduce a una revisión de los pocos estudios termodinámicos a este respecto.

CAPITULO I

ANTECEDENTES SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL
RUTENIO Y SUS ALEACIONES CON PLATINO*1.1 Trabajos anteriores sobre las características electroquímicas del Ru.*

Una revisión detallada de la bibliografía hasta ahora disponible, muestra la mayor complejidad en el comportamiento electroquímico del rutenio, con respecto a la mayoría de los otros metales del grupo del platino (15-22). Más aún, la literatura presenta una diversidad tal de resultados, que no permite hacer por el momento, una conclusión definitiva en cuanto a sus características adsorptivas. Así por ejemplo, dentro de la región de los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno, cuyo intervalo de potencial varía con la publicación (15,17,20,25), se ha mencionado que el proceso de adsorción puede venir acompañado simultáneamente, por una absorción significativa del mismo. Esta hipótesis es sostenida experimentalmente, sólo por los trabajos de Conway (23) y Bagotzky (25), quienes manifiestan que tal proceso de absorción es favorecido entre otras cosas, por una pronta evolución de hidrógeno molecular (a potenciales más positivos que Pt, Rh e Ir), así como por una significativa solubilidad en Ru, comprendida entre la de Pd y Pt, (27).

Ya que ningún otro trabajo da evidencias que permitan garantizar la existencia de tal fenómeno, se abre la interrogante de si verdaderamente se da o no el proceso de absorción men-

cionado. Es interesante señalar aquí, que dicho proceso no ha sido identificado o al menos observado, hasta el presente, en todos los trabajos sobre rutenio dentro del campo de la Catálisis Heterogénea.

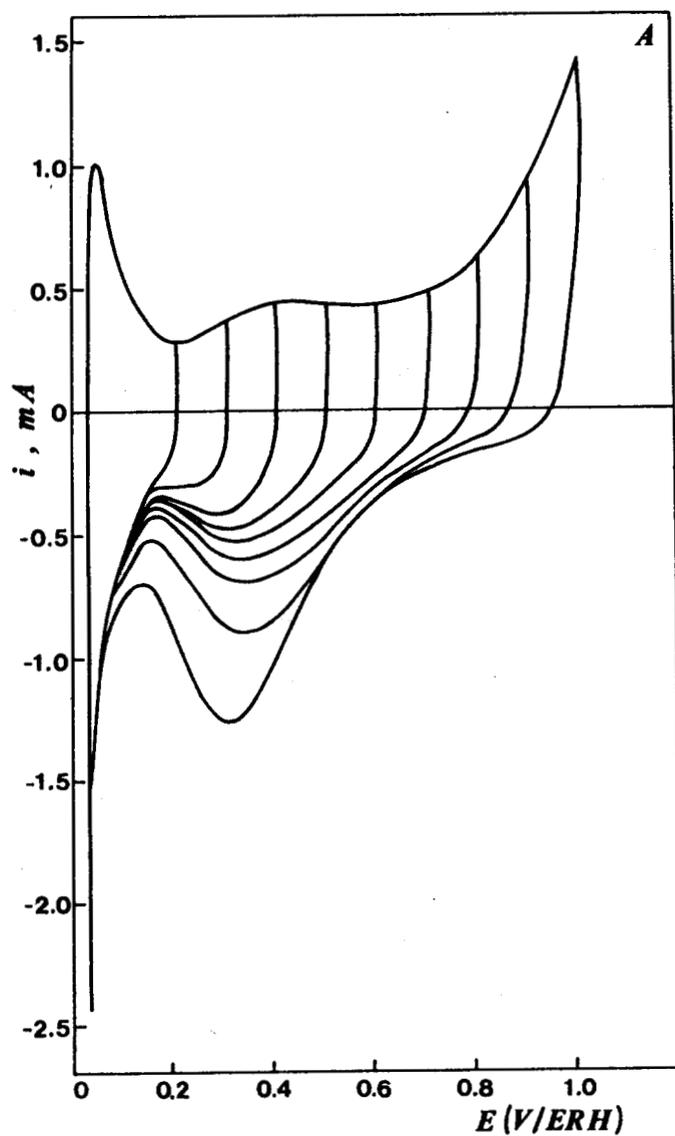


FIGURA 1. Perfiles potenciodinámicos para un electrodo de Ru, a 10 mV/s en H_2SO_4 1N a 25°C. Límite superior de potencial de barrido desde 0.3V hasta 1.1V, con incrementos de 0.1V.

Adicionalmente, la temprana oxidación del Ru durante el barrido de potencial hacia valores positivos, traslapa la región de oxidación del hidrógeno, como se puede ver en la Figura 1, haciendo aún más difícil su definición. Esto imposibi-

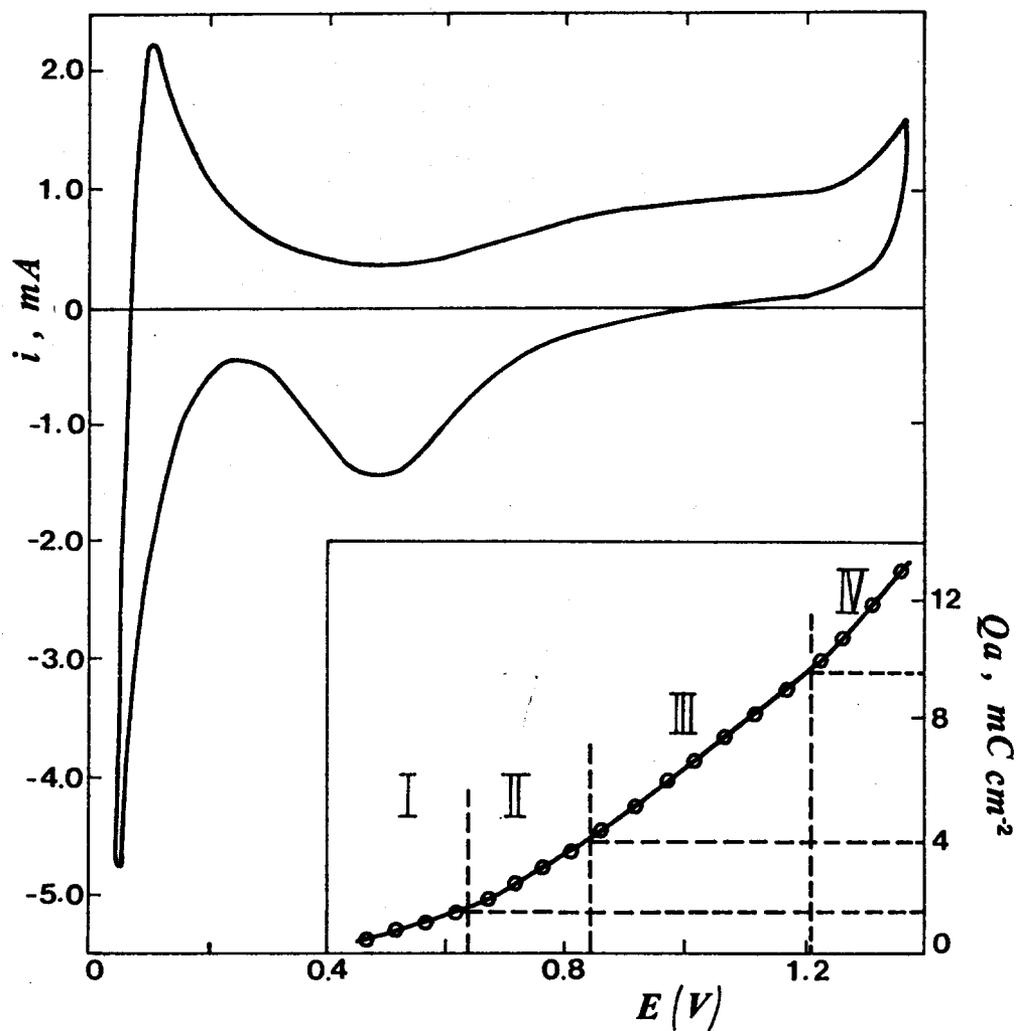


FIGURA 2. a) Perfil potenciodinámico para un electrodo de Ru, a 100 mV/s en H_2SO_4 12N a 25°C. b) Representación gráfica de la carga anódica como una función del límite superior de potencial (24).

lita por consiguiente, su utilización como método para la estimación del área superficial real expuesta, y que es el tradicionalmente utilizado para metales como Pt, Rh e Ir. Aunque recientemente, Arvía (24) ha mostrado que se puede obtener una muy aceptable separación entre ambas regiones, cuando se utiliza una elevada concentración de electrolito soporte, específicamente H_2SO_4 12N (ver Figura 2).

Con el propósito de superar la imposibilidad anterior, Woods (15) ha propuesto una vía alternativa, sugiriendo que la cantidad de electricidad entre 0.2 y 0.9V, involucrada en la reducción de oxígeno quimisorbido, sea considerada como representativa del recubrimiento a la monocapa sobre la superficie de Ru, y en el supuesto de una estequiometría O/Ru de 1:1. No obstante la buena correlación que obtiene, entre las medidas electroquímicas y aquéllas por métodos físicos, como la espectroscopía de emisión de rayos X y microscopía electrónica, su hipótesis no puede ser considerada como una generalidad. Esto se apoya en el hecho de que, en el mismo intervalo de potencial, Arvía (24) postula la posible existencia de una reacción de electrooxidación de Ru(II) a Ru(III) con un $E^\circ = 0.738V$, mientras que la primera etapa del proceso de electrooxidación, entre 0.4 y 0.6V, produce una capa equivalente a la necesaria para formar una monocapa que es probablemente una mezcla de especies oxigenadas, tales como Ru_2O , $Ru(OH)$ o $RuO \cdot H_2O$. Aunque si bien, la alta concentración de electrolito soporte utilizada en su investigación, favorece la definición de las regiones de formación de óxidos, como se constata en su gráfica de carga en función del límite superior de potencial, un comportamiento similar ha sido mencionado con más anterioridad en los trabajos de Conway (23) en H_2SO_4 1N, y Deryagina (26) en Na_2SO_4 1N.

El estudio potenciodinámico del Ru, desarrollado por

Conway (20,21,23) en H_2SO_4 1N, es particularmente importante ya que pueden ser enfatizados los siguientes aspectos característicos: (i) un comienzo temprano de la oxidación superficial, traslapando la región de hidrógeno como se mencionó anteriormente; (ii) un comportamiento reversible en los procesos de formación y reducción del óxido superficial, cuando la extensión de la oxidación es pequeña (Figura 3); (iii) desarrollo de un grado mayor de oxidación de la superficie de Ru, más allá de 0.8V (Figura 3); y (iv) una histéresis incrementante,

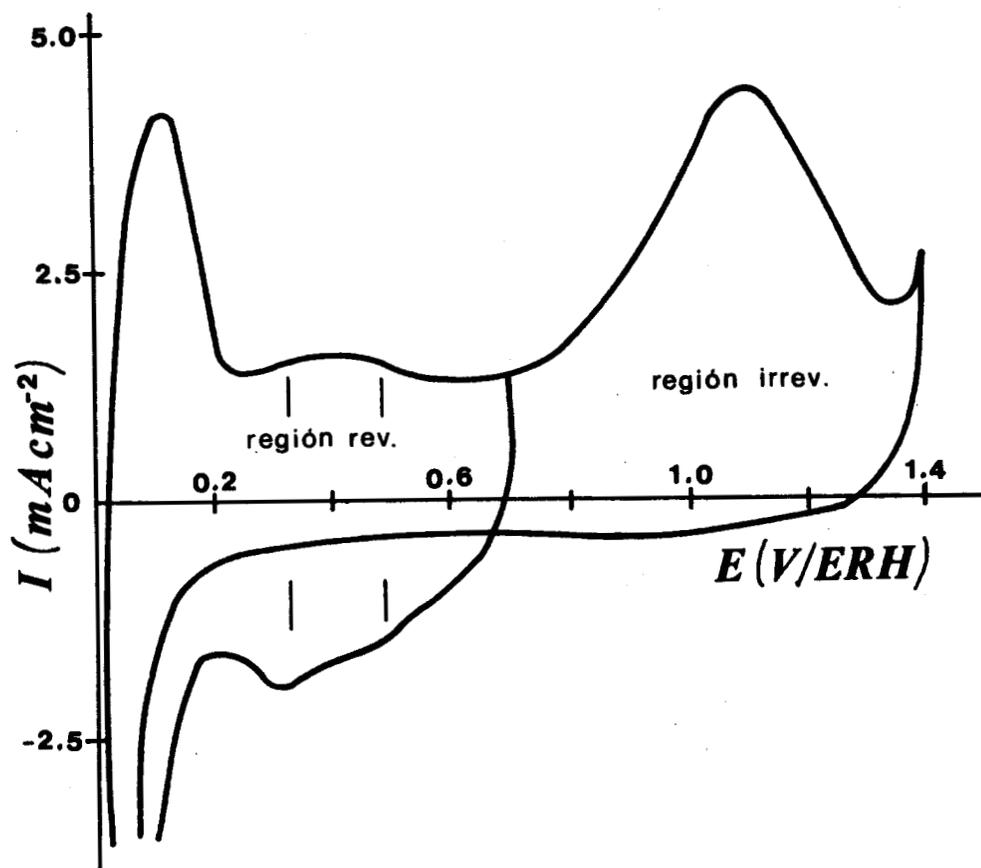


FIGURA 3. Perfil potenciodinámico para un electrodo de Ru, ilustrando las regiones de potencial en donde la formación y reducción de los óxidos de Ru es reversible e irreversible.

mucho mayor que para Pt, Pd, Rh u Au, entre los procesos de formación y reducción del óxido superficial cuando el potencial del Ru se ha fijado por encima de ca. 0.6V, especialmente en el intervalo entre 1.10-1.40V (Figura 4).

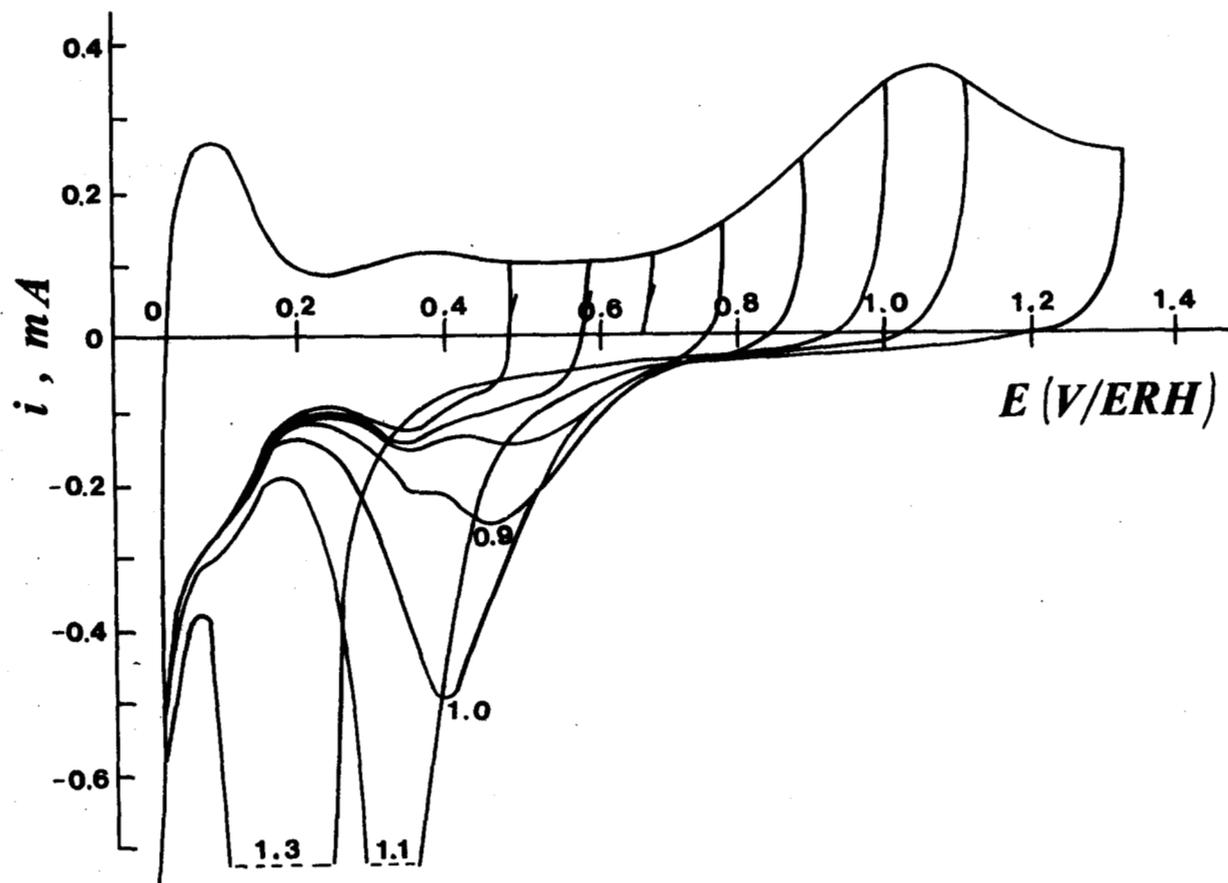


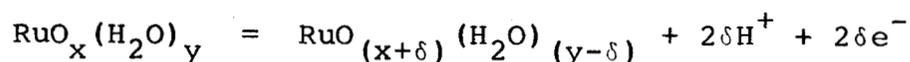
FIGURA 4. Perfiles potenciodinámicos de un electrodo de Ru, mostrando el aumento progresivo de la irreversibilidad entre los procesos de formación y reducción, de los óxidos formados a cada límite superior de potencial.

I.2 Estudios reportados sobre aleaciones Pt-Ru.

De los sistemas basados en Ru, los que han despertado un mayor interés en los últimos años, dadas sus características aplicativas, son aquéllos que forman aleaciones con el Pt. Frumkin (31) fue el primero en observar un mejoramiento en la actividad electrocatalítica con Pt-Ru, respecto a Pt, en la oxidación de metanol en solución de H_2SO_4 , reacción en donde el Ru puro es inactivo. Desde entonces, los estudios llevados a cabo por diversos investigadores (8-14, 32-35) han revelado que las aleaciones Pt-Ru presentan una mayor actividad electrocatalítica, con respecto a cada uno de sus componentes puros, en las reacciones de oxidación de hidrógeno, y algunos compuestos orgánicos.

Hoar y Brooman (13), han efectuado numerosos estudios para la reacción de electroreducción de oxígeno, sobre aleaciones Pt-Ru conteniendo bajos porcentajes atómicos del metal aleante (Ru) indicando que, al menos bajo las condiciones de estudio en ácido sulfúrico diluido y temperatura ambiente, tales aleaciones fueron más activas que el platino mismo. Un estudio más detallado sobre esta reacción, haciendo énfasis sobre todo en la cinética del proceso de electroreducción, fue desarrollado por Appleby (32) en un medio 85% de ácido ortofosfórico. El aumento de actividad para tales aleaciones, respecto a Pt puro, ha sido también evidenciado para procesos catalíticos en fase gaseosa (36). En particular, Bond y Webster (36, 37) han mostrado que los óxidos de Pt-Ru corréducidos son catalíticamente más activos que los respectivos constituyentes, para ciertos procesos de hidrogenación. También han sido reportados otros ejemplos, en donde los efectos sinérgicos son marcados (38, 39).

El comportamiento potenciodinámico del proceso de electrooxidación superficial sobre Ru, es muy similar al reportado previamente para otros electrodos metálicos, tales como el Ir en soluciones ácidas (28,29). A este respecto, Rand y Woods (15) han sugerido que dicho proceso de electrooxidación transcurre a través de la reacción siguiente



Esto significa el establecimiento de una película de óxido, en la cual toman lugar procesos redox rápidos, que dependen en gran medida del grado de hidratación de las especies oxigenadas. Por tanto, la influencia de la concentración de iones HSO_4^- se hace evidente en dos aspectos, en primer lugar, produciendo un bloqueamiento superficial que inhibe el inicio de los procesos de electrooxidación, y segundo, haciendo que la forma del perfil de electroreducción correspondiente sea más extendido a lo largo del eje de potencial. Esta influencia puede ser notada, comparando los voltamperogramas de Ru en H_2SO_4 1N (Figura 1) y H_2SO_4 12N (Figura 2).

TABLA 1. Velocidad de disolución sobre un ciclo de potencial en H_2SO_4 1N a 40 mV s^{-1} , para electrodos macisos a 25°C [15].

Metal	Intervalo de Potencial V/ERH	Metal disuelto por ciclo/ng cm^{-2}
Ru	0.03 - 1.54	3080
Pd	0.33 - 1.54	178
Rh	0.08 - 1.54	126
Ir	0.06 - 1.54	38.5
Pt	0.41 - 1.46	9.0
Au	0.60 - 1.54	2.5

Adicionalmente, el diagrama de Pourbaix para el Ru (30) mostrado en la Figura 5, sugiere que la composición a límites de potencial $\geq 1.2\text{V}$ será RuO_2 . Esta especie es oxidada al óxido soluble volátil RuO_4 , cuando el ciclo de potencial excede de 1.4V ($E^\circ(\text{RuO}_2/\text{RuO}_4) = 1.400\text{V}$), siendo la responsable de la alta velocidad de disolución del Ru durante el ciclado a 1.54V , respecto a los metales Pt, Pd, Rh, Ir y Au como se constata en la Tabla 1.

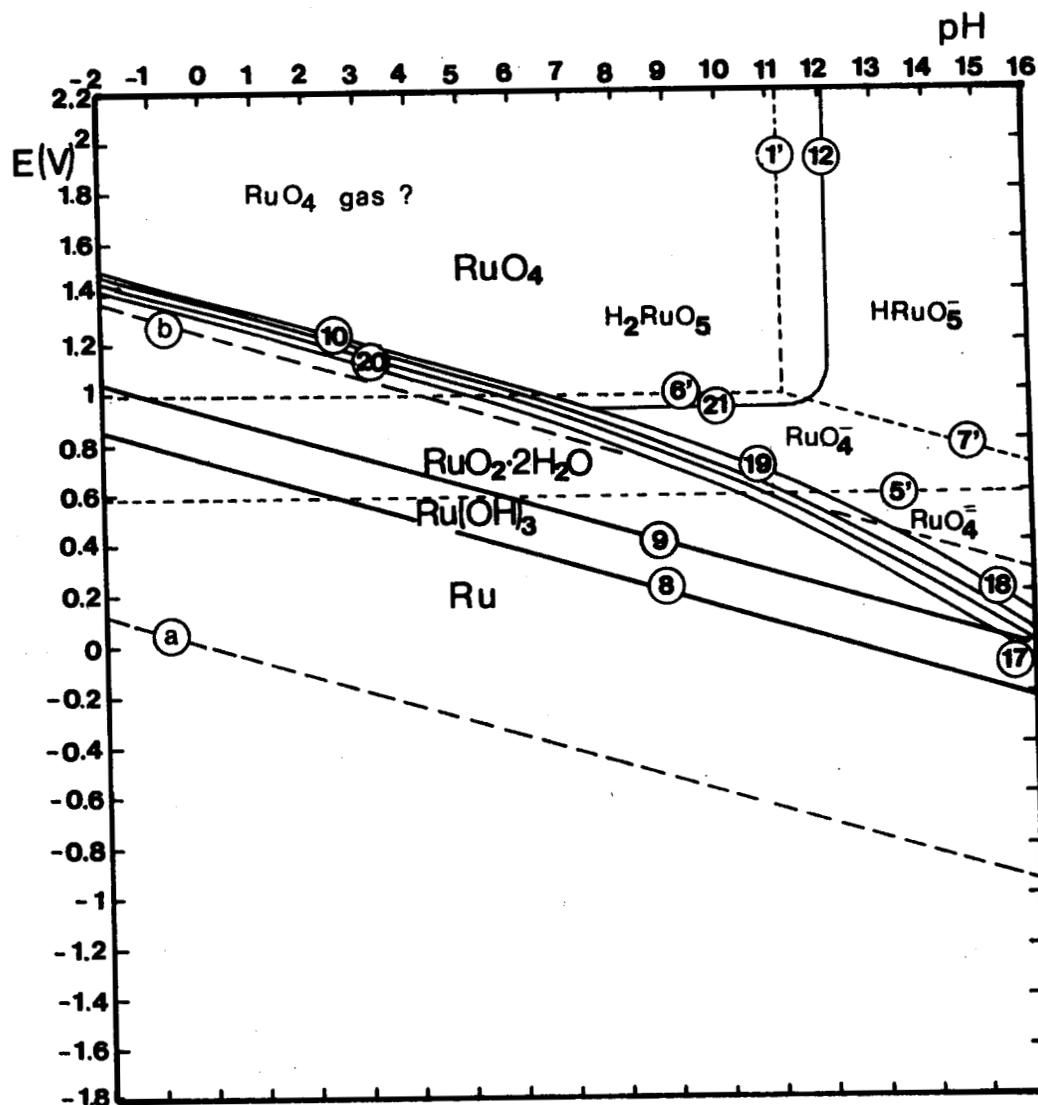


FIGURA 5. Diagrama de Pourbaix para el Ru (30).

De los diversos resultados reportados en la literatura, se puede constatar que toda la atención a las aleaciones de Pt-Ru, está centrada básicamente en su comportamiento catalítico y electrocatalítico, más que al estudio de su formación y caracterización, lo cual deja una puerta abierta a estas últimas investigaciones, necesarias a ser desarrolladas para un mejor entendimiento de los procesos en donde estas aleaciones juegan un papel de suma importancia.

CAPITULO II

METODOS ELECTROQUIMICOS CLASICOS PARA LA CARACTERIZACION
SUPERFICIAL DE METALES NOBLESII.1 *Introducción*

En las investigaciones tendientes al estudio de la cinética de las reacciones electroquímicas, es de importancia prioritaria conocer la densidad de corriente que atraviesa al electrodo donde se llevan a cabo estas reacciones. El cálculo de esta densidad de corriente, puede hacerse sólo si se tiene un conocimiento previo del área real expuesta del electrodo.

Por consiguiente, es necesario definir con antelación y de manera adecuada, el concepto del área real. Definiremos ésta como el área activa de la superficie, la cual a su vez, está relacionada directamente al número de sitios activos accesibles en la superficie del metal, entendiendo por sitio activo, desde el punto de vista puramente electroquímico, como aquel sitio capaz de llevar a cabo una transferencia de carga.

En este capítulo II, después de describir de manera general las técnicas más comúnmente utilizadas para el propósito anteriormente señalados, se presentará de una manera más detallada las técnicas electroquímicas.

II.2 Técnicas para la Caracterización y Determinación de Areas

II.2.1 Métodos por Adsorción

II.2.1.1 Adsorción Física

Los sólidos adsorben gases como una consecuencia de las fuerzas de atracción físicas y químicas, presentes sobre su superficie. Similarmente, cuando una solución es puesta en contacto con una superficie sólida, asumiendo que el solvente es inerte, el soluto y los constituyentes del solvente pueden ser adsorbidos.

Las medidas de adsorción tienen una variedad de usos y aplicaciones, una de las más importantes es la determinación de áreas expuestas.

El más conocido de estos métodos es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método B.E.T. (40), el cual se basa en la determinación de la cantidad de gas adsorbido (generalmente N_2), necesaria para la formación de una monocapa sobre toda la superficie expuesta, esto es V_m . Esta cantidad puede ser calculada, a partir del trazado de las isotermas de adsorción correspondientes. El cálculo del área expuesta a partir del valor de V_m , requiere del conocimiento previo del valor del área de recubrimiento de una molécula, valor generalmente representado por σ . En el caso particular de usar N_2 como gas de trabajo, y a la temperatura de $-195^\circ C$, el valor reportado es $\sigma(N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$, que se relaciona al área expuesta y a V_m mediante la expresión:

$$A(m^2) = 4.353V_m (\text{cm}^3 \text{ de } N_2 \text{ a condiciones estándares}) \quad (1)$$

Este método sin embargo, presenta algunas desventajas que lo hacen inoperante en sistemas electroquímicos, a saber: i) no es un método que se desarrolle "in-situ" y, ii) no puede ser aplicado a electrodos lisos o de área pequeña. No obstante, puede conducir a primeras estimaciones en electrocatalizadores de altas áreas expuestas, como son los trabajos desarrollados por Kinoshita (41), Boehm (42), Giles (43) y Smith (44).

II.2.1.2 Quimisorción

Los métodos por adsorción física, no pueden ser usados para medir el área expuesta de electrocatalizadores soportados, ya que la especie adsorbida forma una capa prescindiendo del adsorbente. Por otro lado, la quimisorción puede conducir a una adsorción selectiva de gases, y por consiguiente a una separación del área expuesta entre el electrocatalizador y su soporte. La Tabla 2, enlista una variedad de metales y gases más comunes que forman capas quimisorbidas. Todos los electrocatalizadores de metales nobles, excepto Au, forman capas quimisorbidas con H_2 , O_2 , CO. Estos gases han sido usados en la determinación de áreas expuestas de electrocatalizadores de metales nobles no soportados, también han sido determinadas por quimisorción (46-49).

II.3 Métodos Físicos

Los métodos físicos para la caracterización y estimación de áreas expuestas dan los procedimientos más directos. Estos métodos ofrecen resultados generalmente rápidos y reprodu-

TABLA 2. Metales y Gases que forman capas quimisorbidas (45)

Metal	Gases					
	N ₂	H ₂	O ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
W, Mo, Zr, Fe	+	+	+	+	+	+
Ni, Pt, Rh, Pd	-	+	+	+	+	+
Au	-	-	-	+	+	+
Cu, Al	-	-	+	+	+	+
Zn, Cd, Sn, Ag	-	-	+	-	-	-
Ru	+	+	+	+	?	?

(+) gas que puede ser quimisorbido

(-) gas que no puede ser quimisorbido

cibles, pero no tienen la precisión de los métodos químicos y de adsorción. Muchos de estos métodos físicos requieren de la interpretación de datos del tamaño de partícula. Este tipo de cálculo requiere del uso de un valor para el diámetro promedio de partícula. Ya que los electrodos raramente tienen partículas equidimensionales, estos métodos no representan el área expuesta con gran exactitud y son muy poco utilizables, sin embargo, estas técnicas resultan excelentes y adecuadas en la determinación de la estructura y composición de las superficies sólidas.

Se han intentado algunas aproximaciones, a fin de combinar determinaciones espectroscópicas con experimentos electroquímicos, siendo la Espectroscopía de Reflexión y la Elipso-

metría, así como la Espectroscopía de Transmisión en electrodos transparentes, las técnicas que han sido más informativas (50, 51).

Otros métodos espectroscópicos usando radiación de alta energía (rayos X o electrones), parecen ser ideales para seguir los cambios estructurales en los electrodos, ya que frecuentemente se obtiene de manera directa, información química muy específica. Sin embargo, estas técnicas deben ser empleadas en vacío, lo cual restringe el análisis de los electrodos, pues deben ser insertados en el sistema de vacío después de que la perturbación electroquímica ha sido empleada. Estas aproximaciones han sido útiles en algunos estudios recientes. Por ejemplo, la Microscopía de Campo Iónico (FIM) (52), ha sido usada con buenos resultados en la identificación de IrO_2 sobre electrodos de Ir (53). Esta técnica es muy sensitiva a las películas en monocapa, pero está restringida sólo a un número pequeño de materiales. La difracción de rayos X y electrones genera también información química específica, pero la sensibilidad superficial está limitada a películas de un espesor superior a 30 Å. Quizás un método más útil es la Espectroscopía Auger (AES), la cual es ciertamente capaz de detectar fracciones de monocapa sobre los metales, aunque los resultados no son realmente indicativos de la composición química sino más bien de la composición elemental. Estas restricciones han sido discutidas, en un estudio AES de un electrodo de platino anodizado (54). La Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED), aunque presenta la necesidad inherente de sensibilidad superficial, y por consiguiente, puede generar información estructural valiosa concerniente a la superficie del electrodo, tiene la desventaja de ser aplicable a superficies monocristalinas bien definidas a fin de obtener una difracción coherente, y aunque se han desarrollado trabajos en esta dirección (55-57), aún no es claro que se

pueda evitar una reestructuración del monocristal durante la anodización. De todas las técnicas mencionadas, parece que la técnica LEED es la que ofrece el mayor potencial de generación de información superficial.

Por otro lado, una de las técnicas que puede superar las desventajas inherentes de los métodos anteriormente citados, es la llamada Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), o comúnmente conocida como Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA) (58, 59). La técnica es especialmente apropiada para el estudio de superficies, ya que la profundidad de escape del fotoelectrón es menor a 10 nm, permitiendo que puedan ser estudiadas películas con grado de recubrimiento en la región de la submonocapa. Esta técnica proporciona información importante, tanto en la región espectral de los fotoelectrones internos como de valencia. Esta información es frecuentemente complementaria, ya que la primera región da esencialmente los desplazamientos químicos de los niveles atómicos internos, y la última región da información sobre las bandas de valencia, la cual muestra diferencias significativas entre dos compuestos diferentes y cuyos desplazamientos químicos internos pudieran ser accidentalmente iguales. Así, la técnica ESCA no sólo permite desarrollar un análisis elemental, sino también en muchos casos es posible asignar una composición química, y su combinación con medidas electroquímicas proporciona una información nueva y complementaria, en el estudio de la caracterización superficial (58-59).

11.4 Métodos Químicos

Los métodos químicos para la estimación de áreas superficiales de electrodos, se basan esencialmente en la cinéti-

ca de una reacción de caracterización bien conocida (en términos de actividad específica), que depende de una manera determinada del área del electrodo. Dentro de estos métodos, sobresalen principalmente las técnicas radiactivas (60) como son: i) el método de intercambio superficial, basado en la reacción de intercambio heterogéneo entre iones superficiales de un sólido y iones en solución, y ii) el método llamado de emanación, que se basa en el escape de átomos gaseosos inertes radiactivos de la superficie de un sólido.

II.5 Métodos Electroquímicos

El estudio de los métodos electroquímicos de caracterización superficial, normalmente pueden ser clasificados en tres categorías, aduciendo a los fenómenos que toman lugar en la interfase durante la caracterización. Estos son: i) aquéllos que se basan en las medidas de la capacitancia de la doble capa eléctrica, ii) aquéllos que hacen uso de los fenómenos de adsorción-desorción de ad-átomos de hidrógeno, oxígeno o metálicos, y iii) aquéllos que se basan en fenómenos que dependen de la densidad de corriente. Los dos primeros son considerados como los métodos tradicionales de caracterización superficial, y permiten la estimación del área real expuesta en la mayoría de sistemas electroquímicos. El último método es considerado como no convencional, y suele ser normalmente aplicable en aquellos sistemas complejos, para los cuáles las técnicas tradicionales son inaccesibles. Particularmente, el método de depósito a subpotencial es el de más reciente aplicación, y parece ser que dados sus fundamentales teóricos (Anexo I), es el que proporciona una información más detallada y valiosa de las características superficiales de los electrodos.

11.5.1 Medidas de capacitancias

La capacitancia eléctrica de la interfase electrodo-solución, es una medida de la redistribución de cargas como respuesta a la diferencia de potencial entre dos fases diferentes. Existen varios modelos propuestos de la estructura de la doble capa. En esencia, se considera que las cargas sobre el metal están enteramente localizadas sobre la superficie, mientras que las cargas del lado de la solución presentan una distribución compleja, pero se acercan al contorno del electrodo. De manera simple, podemos decir entonces que se genera un capacitor de placas paralelas y, por consiguiente, su capacitancia puede reflejar una medida del área interfacial (61, 62). Se debe recordar, sin embargo, que la distribución de cargas depende de factores tales como la composición del electrodo, la composición del electrolito y su concentración, de la presencia de especies adsorbidas, y del estado de carga de la doble capa eléctrica. El valor de la capacitancia puede ser obtenido mediante determinación directa, a través de un puente de impedancias, puede ser también calculada a partir de las curvas potencial-tiempo, obtenidas por técnicas cronoamperométricas o bien, de las curvas de impedancia desarrolladas por técnicas de c.a.

Aunque es posible obtener valores precisos de la capacitancia de la doble capa eléctrica, sin contribución por fenómenos adsorptivos, se presentan aún problemas para convertir éstos en valores de área real. Entre los problemas más comunes se pueden citar los siguientes: i) los valores reportados para la capacitancia por unidad de área real, son muy diferentes, por ejemplo, la literatura reporta los siguientes valores $16\mu\text{Fcm}^{-2}$ (61-63), $34\mu\text{Fcm}^{-2}$ (64), y $80\mu\text{Fcm}^{-2}$ (65,67); ii) el método resulta inadecuado para electrodos rugosos, pues el resultado da un valor aproximado del área real de la

superficie "macroscópica", y no del área total accesible (67); iii) la definición del área real expuesta, basada en el número de sitios activos accesibles, carece de validez en este tratamiento.

II.5.2 Adsorción de Hidrógeno

II.5.2.1 Técnicas transitorias para el estudio del proceso de adsorción

Dentro de estas técnicas, las más adecuadas son:

i) la galvanostática (68, 69), en donde, bajo la aplicación de una corriente constante se mide el potencial como una función del tiempo, registro transitorio conocido como "curva de carga"; ii) la voltamperometría cíclica (68), que se basa en la aplicación de un barrido triangular de potencial que varía linealmente con el tiempo, y cuya respuesta es la corriente que fluye como una función del potencial, generalmente denominada "perfil potenciodinámico"; y iii) aquél que utiliza como perturbación una señal de corriente alterna, particularmente útil en el estudio de la adsorción de hidrógeno, y que permite estudiar la pseudocapacitancia originada por la transferencia de carga de la adsorción-desorción de hidrógeno (70).

Es interesante analizar ahora, las relaciones existentes entre las medidas obtenidas mediante las tres técnicas citadas. La técnica en c.a. mide la pseudocapacitancia como una función del potencial, siendo relacionada la capacitancia diferencial con la carga y el potencial, mediante la relación

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (2)$$

Ya que la fracción de superficie cubierta (grado de recubrimiento) por la adsorción de hidrógeno, se define como

$\theta = Q/Q_{H,S}$, siendo $Q_{H,S}$ el recubrimiento por hidrógeno a la monocapa, entonces

$$C = Q_{H,S} \frac{d\theta}{dE} \quad (3)$$

Dado que una isoterma electroquímica relaciona el grado de recubrimiento con el potencial, entonces la técnica con c.a. determinará por consiguiente, la derivada de la isoterma como una función del potencial. Una curva típica de pseudocapa-

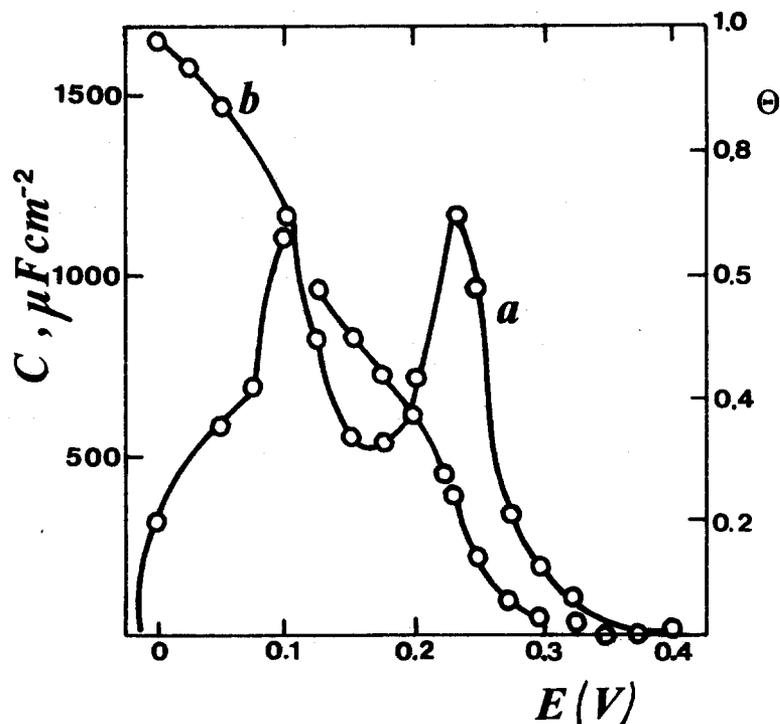


FIGURA 6. Variación de la pseudocapacitancia con respecto al potencial (curva a). Integral de la curva "a", representando la isoterma electroquímica (curva b) para la adsorción de hidrógeno sobre un electrodo de platino en H_2SO_4 4M a $25^\circ C$ (71).

citancia-potencial es mostrada en la Figura 6, junto con su integral, es decir, su isoterma electroquímica (71).

En voltamperometría cíclica, se mide la corriente como una función del potencial. A su vez, la corriente se relaciona a los parámetros eléctricos por la relación,

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \times \frac{dE}{dt} = C \frac{dE}{dt} = (Q_{H,S} \frac{dE}{dt}) \frac{d\theta}{dE} \quad (4)$$

Como dE/dt es constante, se espera que esta técnica genere una curva transitoria de la misma forma que la curva de la pseudocapacitancia. La Figura 7 muestra el perfil potenciodinámico catódico, que como se observa tiene la forma correspondiente a la curva c.a. obtenida a bajas frecuencias (Figura 6, curva a). La misma figura, 7b, muestra también la carga de adsorción como una función del potencial obtenida por integración del voltamperograma correspondiente, después de haber sido corregida por la carga de la doble capa.

En la técnica galvanostática, el potencial es medido como una función del tiempo, y dado que la corriente aplicada es constante, entonces la carga eléctrica es proporcional al tiempo, esto es:

$$t = \frac{Q}{i} = Q \frac{dt}{dQ} = (Q_{H,S} \frac{dt}{dQ}) \theta \quad (5)$$

La curva de carga sigue esencialmente el cambio de θ con E , es decir, la isoterma de adsorción, y en consecuencia es comparable a la integral del perfil potenciodinámico (compárense las Figuras 6 y 7). Al ser una curva integral, ésta es menos sensitiva a los detalles finos de las curvas pseudocapacitivas y los voltamperogramas cíclicos. Conway (68, 72)

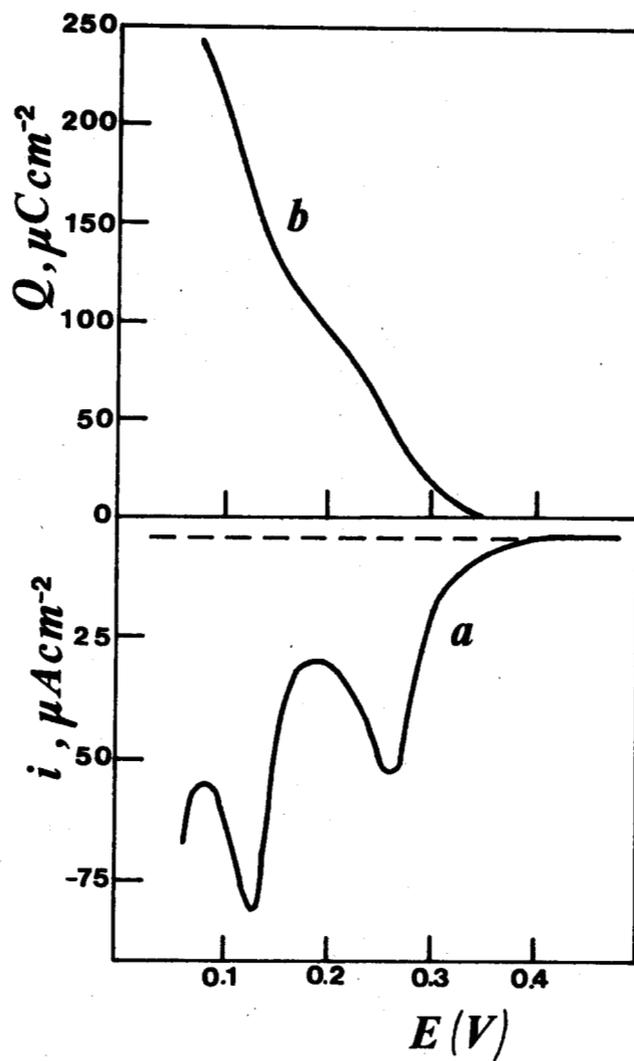


FIGURA 7. Voltamperograma catódico (curva a) y su integral (curva b), de un electrodo de platino en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$.

apoya fuertemente el uso de estas curvas de carga, pues el procedimiento de integración de la carga es más fácil y sus expresiones matemáticas son menos complicadas. Así por ejemplo, a fin de localizar más exactamente los límites de integración de carga, la diferencial de la curva de carga también es registrada (Figura 6, curva b).

La adsorción de hidrógeno en Pt es reversible, y la variación de la capacitancia es despreciable excepto a muy altas frecuencias o velocidades de barrido. Por lo tanto, bajo condiciones en donde el estado estacionario se mantiene, las diferencias entre las características de la adsorción obtenidas por los tres métodos mencionados, serán verdaderamente despreciables como se constata por la comparación de las Figuras 6 y 7, y los varios trabajos publicados (68-72). Sin embargo, para una determinación relacionada al número de sitios activos de la superficie del metal, y por ende del área superficial expuesta, la técnica que resulta más útil es la voltamperometría cíclica. Esto es explicable dada la simplicidad y versatilidad de esta técnica con respecto a las otras anteriormente mencionadas.

II.5.2.2 Determinación de $Q_{H,S}$ por Voltamperometría Cíclica

En la determinación de $Q_{H,S}$ el problema fundamental que se presenta es saber si la contribución debida a la adsorción de hidrógeno, puede ser separada de las contribuciones debidas a otros procesos que ocurren simultáneamente. Entre algunos de estos procesos podemos considerar la carga de la doble capa y el desprendimiento de hidrógeno. La carga de

la doble capa es usualmente corregida por extrapolación de la curva transitoria (voltamperograma), registrada en la zona no faradaica del metal. La exactitud de la extrapolación se basa esencialmente, en el supuesto de que la capacidad de la doble capa es constante, en el intervalo en donde el proceso de adsorción de hidrógeno toma lugar generalmente, esto es, entre 0.0 y 0.6V (73); además de que la contribución de los procesos que no sean los de carga de la doble capa, son despreciables en la misma región (74).

La línea en trazo horizontal de la Figura 8, muestra la manera de efectuar la extrapolación en los voltamperogramas, en este caso en particular sobre un perfil potenciodinámico catódico de un electrodo de platino.

El otro problema a solucionar, aún más difícil que el anterior, es la dificultad de separación entre la adsorción y la evolución de hidrógeno. El incremento de la corriente a potenciales inferiores a 0.08V en la Figura 8, es debido a la evolución de hidrógeno, y como se puede observar se traslapa considerablemente con la región de potenciales correspondientes a la adsorción. Por consiguiente, hay una región de potencial en la cual ambos procesos toman lugar simultáneamente, y no puede ser eliminada por un simple cambio en la técnica empleada.

Una manera de poder estudiar ambas contribuciones en una primera aproximación, es midiendo y analizando la dependencia de la pseudocapacitancia con la frecuencia de la señal de c.a., mediante el uso de un modelo de circuito equivalente adecuado. Aunque el método no se presta para una determinación rutinaria de la cantidad $Q_{H,S}$, como hemos mencionado anteriormente, es interesante desarrollarlo pues permite el es-

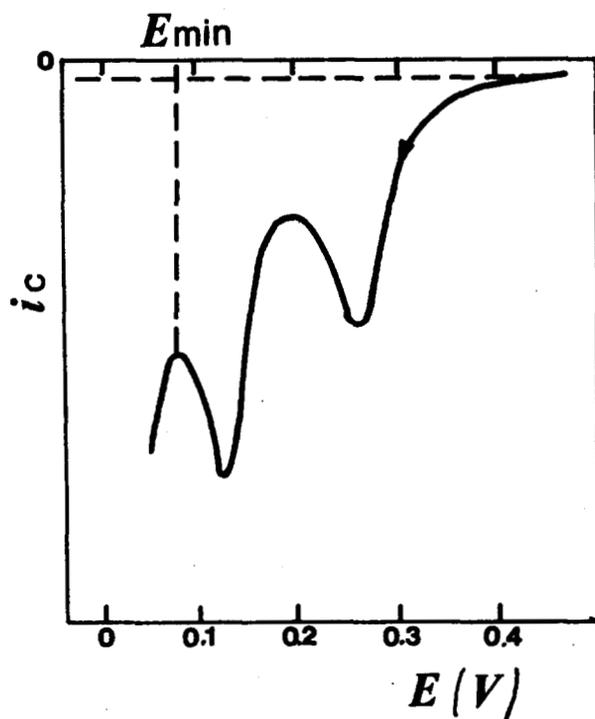


FIGURA 8. Voltamperograma catódico para la reacción de adsorción de hidrógeno en un electrodo de platino en H_2SO_4 1N a $25^\circ C$.

tudio del fenómeno de adsorción en la región de potenciales en donde aparece el desprendimiento de hidrógeno. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos por Honz y Nemeč (71), puede observarse la presencia de una capacitancia de adsorción significativa para potenciales inferiores a 0.08V, además de

que el recubrimiento total no es alcanzado sino hasta $-0.01V$.

Los voltamperogramas cíclicos a temperatura ambiente, no pueden ser registrados hasta $-0.01V$ sin tener un gran desprendimiento de hidrógeno molecular. Con el fin de evitar este problema y poder establecer un método que permita comparar los resultados obtenidos por los diversos autores, Gilman (75) sugiere que el potencial $E_{min.}$, que corresponde a la corriente mínima, después del segundo pico catódico de hidrógeno (o el correspondiente para otro metal), sea tomado arbitrariamente como límite para la integración de la corriente de adsorción de hidrógeno, en la determinación de la cantidad $Q_{H,S}$. Evidencias posteriores sobre el procedimiento más realista de extrapolación, confirmadas por experiencias mediante el uso de electrodos disco-anillo (74), condujeron a Biegler (76) a recomendar, que la cantidad $Q_{H,S}$ determinada por integración de la carga pasada hasta $E_{min.}$, en un barrido de potencial, fuera dividida por el grado de recubrimiento a $E_{min.}$, interpolado de la isoterma derivada de datos capacitivos (Figura 6). A fin de adoptar este procedimiento, se supone que la isoterma no varía significativamente con la estructura superficial. Aunque si bien esta suposición no es estrictamente correcta, el error introducido no es muy significativo, ya que el grado de recubrimiento a $E_{min.}$ es verdaderamente alto y por consiguiente, su variación con la estructura es realmente pequeña.

Así por ejemplo, para el caso particular de platino, si la carga de hidrógeno es determinada por integración del perfil potenciodinámico catódico de la Figura 8, con $E_{min.}=0.08V$, entonces la división de esta integral por 0.77, determinado por interpolación de la isoterma mostrada en la Figura 6b, dará la carga correspondiente al total de sitios, mientras que si es dividida entre 0.84 (76, 77), la carga corresponde-

rá a los sitios inmediatamente accesibles. La diferencia entre estos grados de recubrimiento, se debe a que el proceso de adsorción responsable del tercer pico de hidrógeno, observable sólo en la porción anódica del perfil potenciodinámico y a temperatura ambiente, es relativamente lento y no detectado por técnicas a c.a. o por voltamperometría a -72°C (78), como se muestra en la Figura 9.

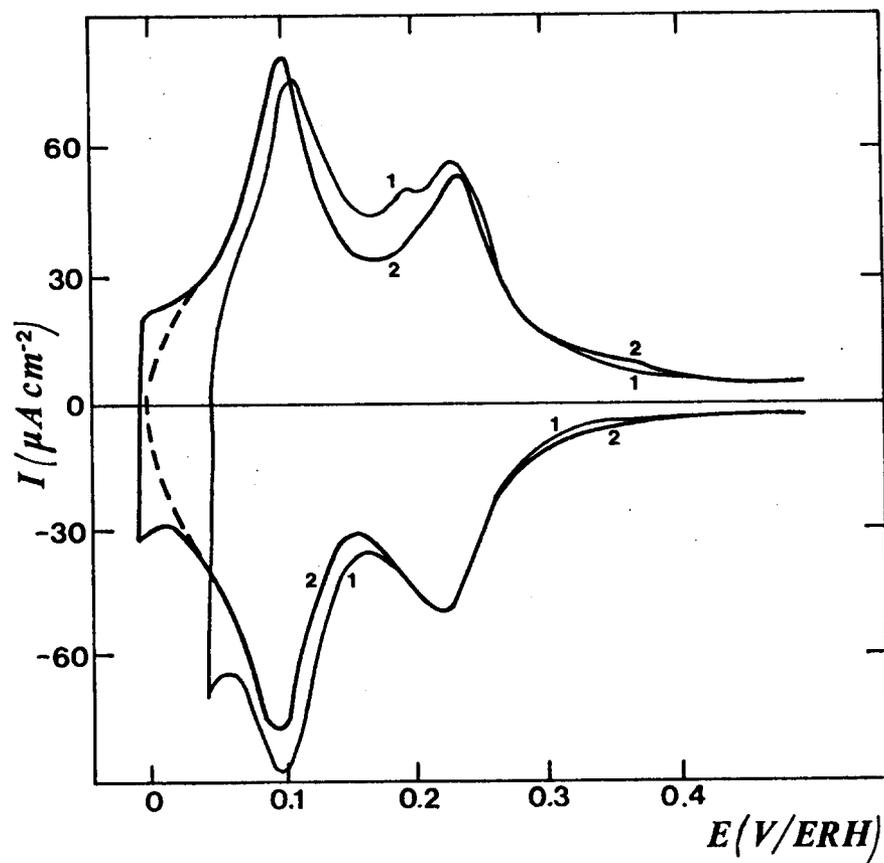


FIGURA 9. Voltamperograma para un electrodo de platino liso en H_2SO_4 5M a 20°C "1" y -72°C "2".
 $v = 40 \text{ mV/s}$ (78).

II.5.2.3 Conversión de $Q_{H,S}$ en Area Real

La conversión de la carga de adsorción, $Q_{H,S}$, en área real, requiere del conocimiento de los planos cristalinos expuestos, ya que la densidad de átomos varía con los planos cristalográficos. Por otra parte, existe también el problema de definir que átomos constituyen los átomos superficiales que pueden ser los involucrados en el proceso de adsorción. En general, en el caso del Pt se incluyen los átomos de coordinación 11, situados bajo la capa superior de átomos de coordinación 7, como átomos que constituyen la superficie (79). El problema es más complicado para planos de índice mayor (Figura 10), los cuales se espera que estén presentes en superficies policristalinas. La estequiometría de la monocapa de hidrógeno adsorbida, ha sido perfectamente establecida como 1:1 (80, 81), es decir que un átomo de hidrógeno quimisorbe en un solo átomo metálico.

Un átomo de hidrógeno se adsorbe por intercambio de un electrón, lo que permite relacionar el número de átomos adsorbidos, con una cantidad definida de electricidad. Así, la carga por cm^2 de área real asociada con la adsorción de una monocapa de hidrógeno sobre los planos de bajo índice del Pt por ejemplo, son 208 μC para el plano (100), 241 μC para el (111), y 147 y 295 μC para el plano (110), dependiendo si los átomos de coordinación 7, o ambos 7 y 11 son definidos como átomos superficiales. Cuando se consideran superficies policristalinas, es una costumbre general (66) asumir que la superficie consiste de una distribución igual de los tres planos de bajo índice. Aunque también se ha supuesto, que el plano (100) es el predominante (82). Biegler (76), sugiere que se tomen 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ como estándar convencional para Pt, considerando el plano (100) como predominante, y pa-

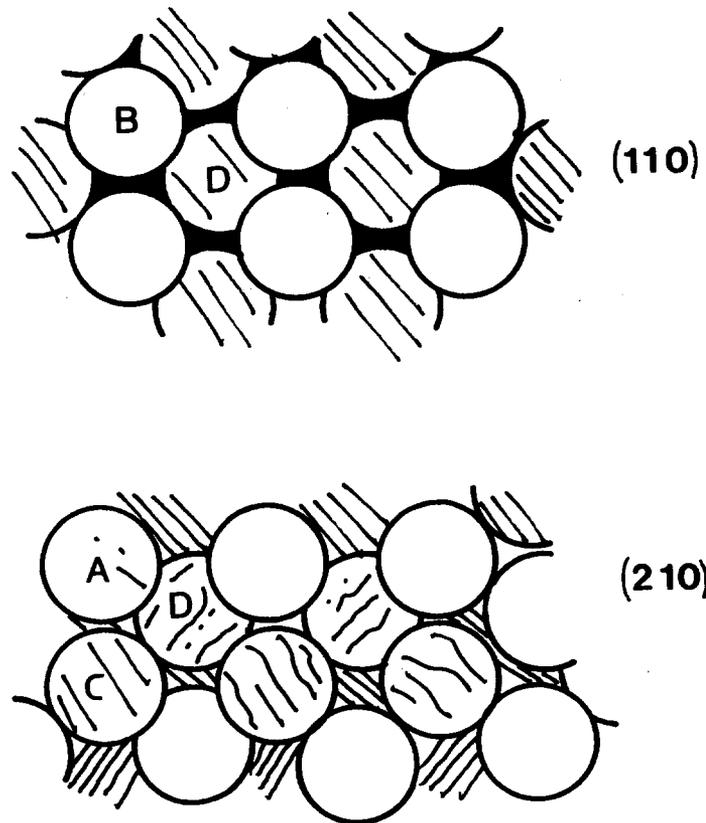


FIGURA 10. *Diferentes tipos de átomos superficiales en los planos (110) y (210) en una red fcc. Las coordinaciones de A, B, C y D son 6, 7, 9 y 11 respectivamente.*

ra el cual corresponde una población de 1.30×10^{15} átomos por cm^2 , con lo que queda establecida como unidad de área superficial.

Así el área real expuesta de la superficie de un electro-

do policristalino de Pt por ejemplo, se determina de manera simple mediante la expresión

$$A(\text{cm}^2) = \frac{Q_{H,S} (\mu\text{C})}{210 \mu\text{C}/\text{cm}^2}, \text{ con } Q_{H,S} (\mu\text{C}) = \frac{Q_{\text{exp}}(\mu\text{C})}{\theta_{\text{Pt}}} \quad (6)$$

El mismo procedimiento es seguido, para los electrodos de metales nobles que pueden quimisorber hidrógeno de una manera definida. La Tabla 3, da los parámetros para esta determinación en Pt, Rh e Ir, y la Figura 11 los voltamperogramas típicos de los mismos, en la región de hidrógeno.

TABLA 3. Parámetros para la determinación de áreas reales de electrodos de Pt, Ir y Rh en solución acuosa de H_2SO_4 1N a 25°C .

METAL	Emin. V/ERH	θ_{H}	Estándar Convencional $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Referencia
Pt	0.08	0.77/0.84	210	76
Ir	0.06	0.65	218	74,78
Rh	0.07	0.59	221	83
Ru*	0.03	0.56	251	15

* Ver valor modificado en el Capítulo V

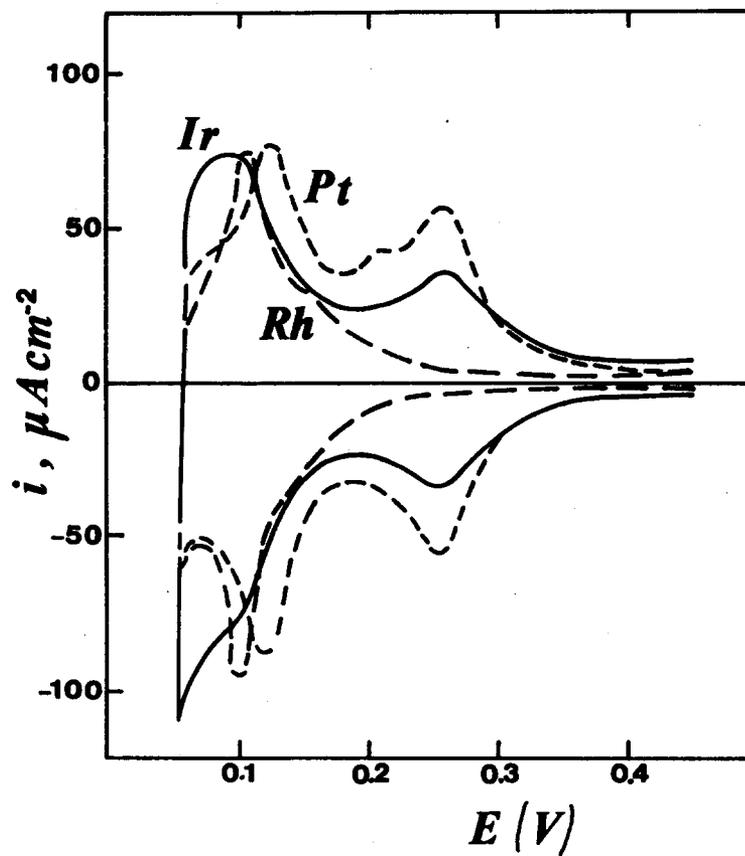


FIGURA 11. Voltamperogramas típicos para electrodos de platino, iridio y rodio en H_2SO_4 1M a 25°C .

II.6 Adsorción de Oxígeno

II.6.1 Características del proceso de adsorción

Al igual que el hidrógeno, el oxígeno es también adsorbido sobre los metales del grupo del platino. El proceso de adsorción toma lugar a potenciales más anódicos, que el correspondiente proceso de adsorción de hidrógeno, como puede constatarse en la Figura 12. Aunque si bien es cierto que los aspectos más característicos del proceso de adsorción, han sido ya prácticamente aclarados, aún persisten algunas controversias respecto a la naturaleza de la capa de oxígeno, particularmente en el caso del platino. La capa de oxígeno ha sido descrita bajo varios modelos, en términos de: i) quimisorción (84); ii) incorporación bajo la superficie formando una capa "dermasorbida" o aleación metal-oxígeno (85, 86) y; iii) la formación de una fase de óxido metálico (87, 88).

Ya que uno de los propósitos más importantes de la caracterización superficial, es la estimación del área real expuesta del electrodo, es necesario el establecimiento de la naturaleza de la capa adsorbida de oxígeno y su estequiometría con los sitios metálicos superficiales (88). Sin embargo, la literatura muestra que la definición de estas características, depende considerablemente del método experimental con que se determinan éstas.

Así por ejemplo, para platino las características de adsorción de oxígeno bajo condiciones transitorias son muy diferentes a las exhibidas por el hidrógeno, pues hay una considerable asimetría entre las curvas transitorias de adsor-

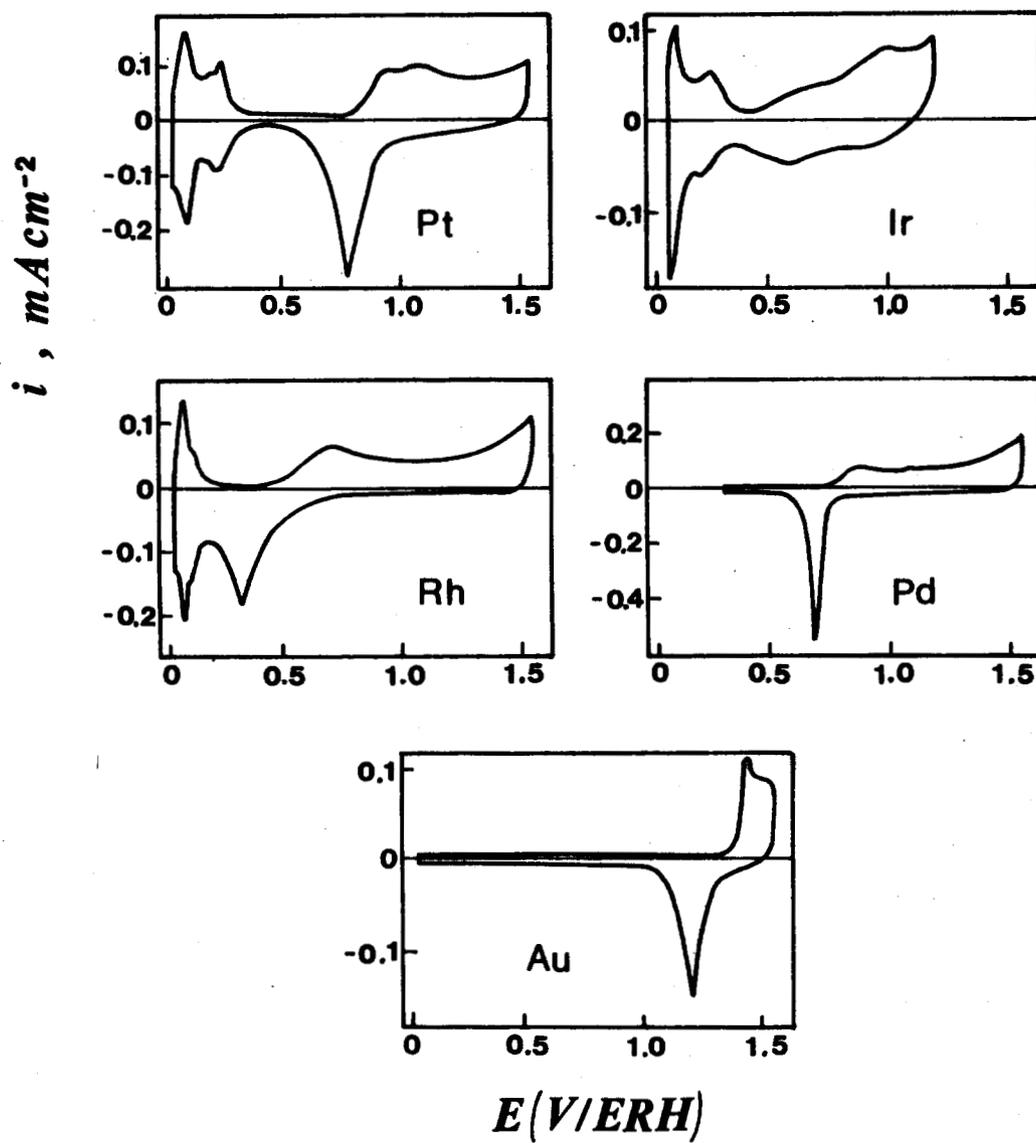


FIGURA 12. Voltamperogramas para metales nobles a 40 mV/s en H_2SO_4 1M a 25°C (74).

ción-desorción de oxígeno, indicativo de que el proceso de adsorción de oxígeno es "irreversible", mientras que el hidrógeno es adsorbido reversiblemente. Sin embargo, la irreversibilidad del proceso de adsorción depende de la cantidad de oxígeno adsorbido, hecho que puede ser observado en la Figura 13, en donde para límites superiores de potencial $< 0.9V$ se ve que el comportamiento de adsorción es el antici-

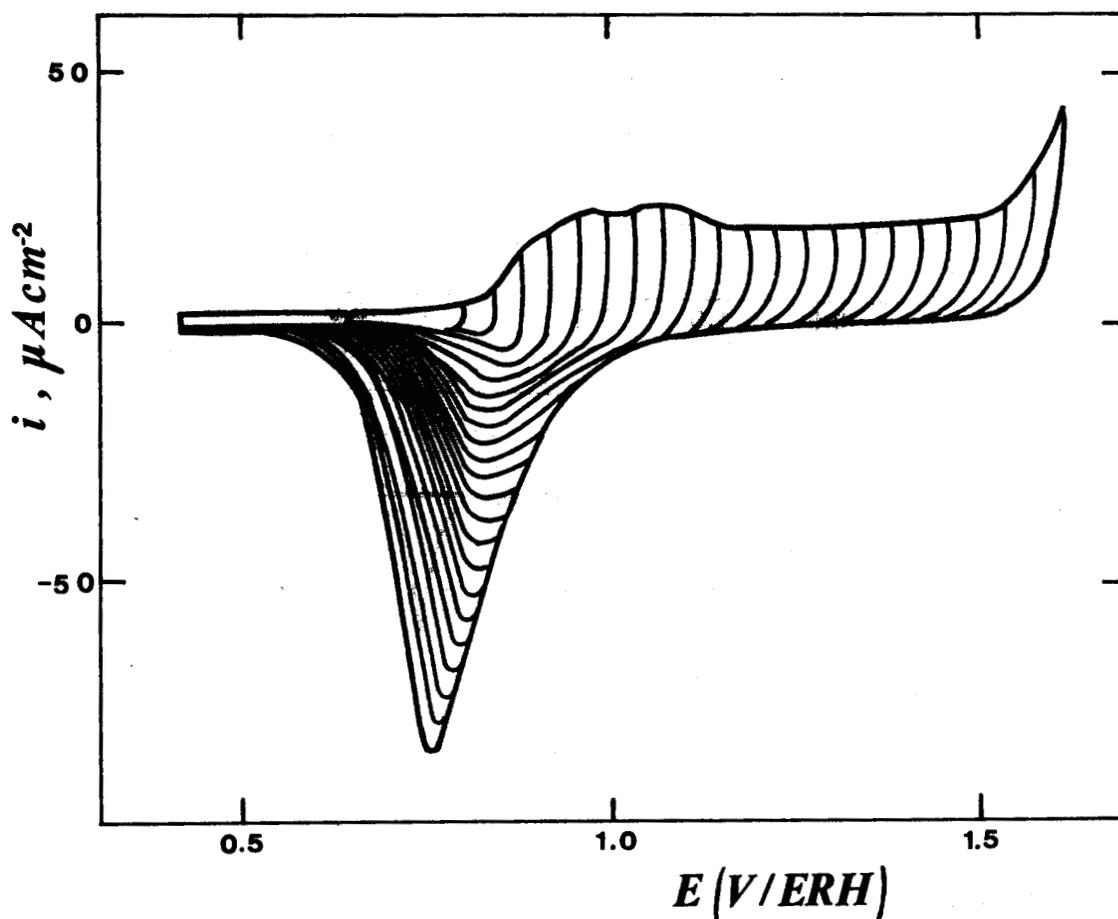


FIGURA 13. Efecto del límite superior de potencial, sobre el perfil potenciodinámico de un electrodo de platino a 40mV/s en H_2SO_4 1M a 25°C .

pado para una quimisorción reversible, siendo las curvas aproximadamente simétricas alrededor del eje de potencial. El incremento de la corriente a $\sim 1.5V$, es debido al comienzo de la evolución de oxígeno molecular.

La irreversibilidad del proceso se manifiesta también, a través de las curvas integrales mostradas en la Figura 14, las cuales son construídas integrando la carga pasada en el barrido de potencial. Estas curvas muestran que, a diferencia del hidrógeno, el recubrimiento depende del potencial del electrodo. La experiencia muestra que éste también depende la "historia" previa del mismo. En esta figura 14, la escala de ordenadas está dada en términos de $Q_0/Q_{H,S}$, siendo Q_0 la carga involucrada en la región de oxígeno. Esto se hace a fin de dar el número de electrones asociados con la adsorción por si-

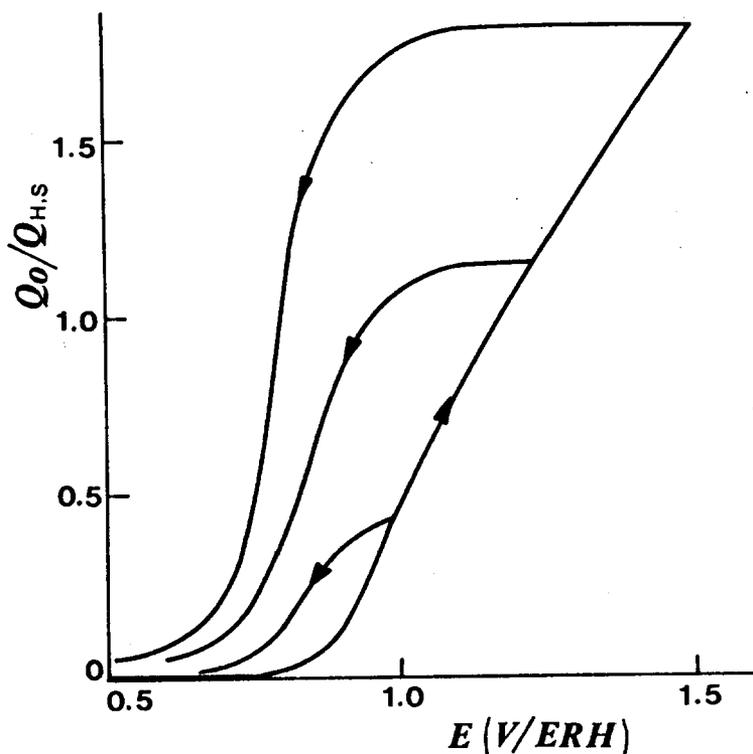


FIGURA 14. Dependencia con el potencial, de la carga involucrada en la adsorción de oxígeno para un electrodo de platino a 40 mV/s en H_2SO_4 $1M$ a 25°C .

tio superficial de platino. Hay un incremento continuo en el recubrimiento, conforme se incrementa el límite superior de potencial. La carga que pasa antes de que comience la evolución de oxígeno es cercana a $2e^-$, valor que ha sido reportado por numerosos autores (89-91). Estas observaciones conducen al concepto de una monocapa de O ads o PtO formado, antes del desprendimiento de oxígeno molecular.

Schuldiner (90, 92, 93) ha sostenido que en un transitorio rápido, se forma una monocapa de átomos de oxígeno adsorbidos, pero que a velocidades de barrido lento el oxígeno puede ser dermasorbido. Cuando es demasiado rápido, el recubrimiento a la monocapa no se alcanza antes de que se de la evolución de oxígeno (93), pero se sostiene que pueda ser elegida una velocidad de carga tal que sea formada una monocapa quimisorbida antes del desprendimiento de oxígeno, y sin una dermasorción significativa. Esta suposición es la base del método de estos autores, para la determinación del área superficial (93).

Por otro lado, cuando el recubrimiento superficial por oxígeno es estudiado a potencial constante, las conclusiones a las que se llega respecto a la estequiometría de adsorción, difieren radicalmente de las establecidas por métodos transitorios. Puesto que la adsorción de oxígeno sobre platino es un proceso relativamente lento, el recubrimiento superficial dependerá tanto del potencial como del tiempo. Por consiguiente, el análisis del fenómeno transitorio será complejo, cuando se utiliza una técnica en la cual ambos parámetros se cambian simultáneamente. La información obtenida a potencial constante, permite que los efectos de potencial y tiempo puedan ser investigados separadamente.

La dependencia de la cantidad de oxígeno adsorbido con el potencial, se muestra en la Figura 15, para Pt(A), Rh(B), Pd(C) y Au(D). Biegler y Woods (94), encuentran que el recubrimiento por oxígeno en Pt(A) alcanza un valor límite a $-2.2V$, concluyendo que este recubrimiento límite, corresponde a una monocapa que contiene dos átomos de oxígeno por átomo de platino superficial. Este recubrimiento límite de dos

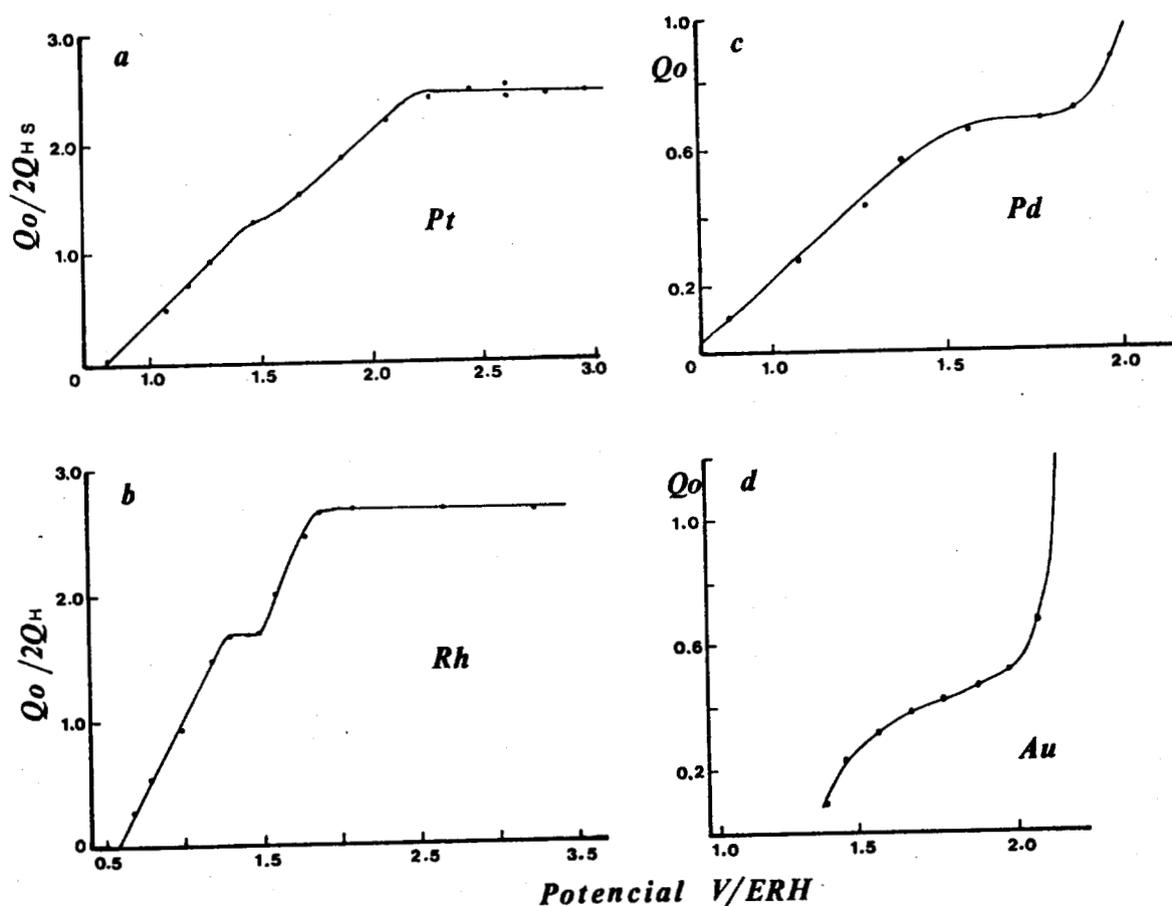


FIGURA 15. Recubrimiento de oxígeno como una función del potencial en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$, sobre (A) Pt, (B) Rh, (C) Pd y (D) Au.

átomos de oxígeno se obtiene, cuando todos los sitios de platino capaces de interaccionar con hidrógeno son considerados como sitios superficiales. Esta consideración sugiere, que los sitios responsables del tercer pico anódico de hidrógeno son capaces de interaccionar con el oxígeno, de la misma manera que lo hace con el hidrógeno adsorbido rápida y reversiblemente. La desorción de la capa límite de oxígeno mediante un barrido lineal de potencial lento, produce un pico catódico simple (76, 94), observación que sugiere que dos átomos de oxígeno fueron situados en una posición similar sobre la superficie del metal.

Las características de la formación de la capa de oxígeno para electrodos de rodio, paladio y oro, son análogas a las de platino. El recubrimiento por oxígeno sobre rodio, alcanza un valor límite con respecto al potencial y tiempo (Figura 15 B). Sobre electrodos de paladio y oro (Figuras 15 C y D), se incrementa con el potencial y el tiempo de manera similar que platino y rodio, antes de que ocurra un incremento brusco, el cual es acompañado por un cambio en las características de la reducción de la película. Este incremento brusco es debido a la nucleación y crecimiento de la fase de óxido, la cual forma capas visibles.

Se concluye que los electrodos de platino, rodio, paladio y oro, quimisorben oxígeno, y que el desarrollo de la fase de óxido sólo se da bajo condiciones severas de anodización. La formación de la fase de óxido, se da bajo condiciones menos extremas para paladio y oro que para platino; no se produce sobre electrodos de rodio. La base para distinguir entre la quimisorción y la formación del óxido, es la misma para los cuatro electrodos; la quimisorción se caracteriza por un incremento casi lineal del recubrimiento con el

potencial, hasta su valor límite, mientras que la fase de óxido se forma cuando hay un aumento agudo en el recubrimiento, el cual frecuentemente es irreproducible y se acompaña de cambios significativos en la rugosidad de la superficie.

11.6.2 Estequiometría y determinación del área real

El área real de electrodos de rodio, paladio, platino y oro, puede ser obtenida del recubrimiento de oxígeno quimisorbido, si previamente se conoce la estequiometría de la capa adsorbida (95).

Para rodio, el método de expresar Q_{Ox} como una relación de $2QH$, tiene como objeto dar directamente la estequiometría de la capa de óxido. En la curva de recubrimiento de oxígeno sobre platino (Figura 15 A), hay aparentemente un escalón a la mitad del recubrimiento, el cual debe corresponder a un átomo de oxígeno por átomo de platino superficial. Un escalón más claramente perceptible se observa para electrodos de rodio (Figura 15 B), pero el valor de la relación experimental $Q_{Ox}/2QH$ en esta meseta es 1.6, contrario al valor 2 encontrado para platino. Sin embargo, los recubrimientos medidos para rodio a potenciales elevados son inciertos, y la relación fraccional puede simplemente resultar de un bajo valor registrado en el límite. Por otro lado, la cantidad de oxígeno adsorbida a la meseta puede ser encontrada exactamente, y es independiente del tiempo. Por lo tanto, esto es indicativo de que a la meseta le corresponde una estequiometría definida. Por analogía con el platino, se concluye que la estequiometría de la meseta es de un átomo de oxígeno por átomo de rodio superficial. Los parámetros necesarios para la conversión de la carga en área real, están dados en la Ta-

bla 3.

El paladio no exhibe un recubrimiento límite, esto es debido a que el comienzo de la formación del óxido metálico, se da bajo condiciones menos severas que las requeridas para platino. Sin embargo, hay una meseta claramente definida (Figura 15 C). Por analogía con rodio y platino, se concluye que esta meseta corresponde a la misma estequiometría, a saber: 1 átomo de oxígeno/átomo de paladio superficial. Esta estequiometría es establecida por el hecho, de que la carga experimental de $690 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ geom. no puede corresponder a dos átomos de oxígeno, pues la carga calculada, requerida para una monocapa sobre un plano (100) es de $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ real, para un proceso de 2 electrones. Así pues, el recubrimiento a la meseta es un buen método para la determinación del área real expuesta del paladio, considerando el plano (100) como estándar convencional, es decir, 1 cm^2 real = $424 \mu\text{C}$ para una especie con transferencia de dos electrones.

La curva Q_{Ox} vs potencial para electrodos de oro (Figura 15 D), no muestra una meseta definida o límite de adsorción que pueda ser usado para la estimación precisa del área superficial. Sin embargo, la velocidad de incremento en el recubrimiento alcanza un valor bajo antes del desarrollo del óxido metálico, sugiriendo que una meseta análoga a la de los otros metales, puede ser alcanzada. Una extrapolación de la curva, indica que tal meseta tendrá un valor de $Q_{\text{Ox}} 500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ geom., el cual puede corresponder a una estequiometría 1:1 de los átomos de oxígeno adsorbido. La carga correspondiente a una monocapa adsorbida sobre un plano (100) de oro, da un valor calculado de $386 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ real, para un proceso de adsorción igualmente de dos electrones. Sobre esta base, el recubrimiento por oxígeno puede ser usado como una estimación de la rugosidad superficial de electrodos de oro.

11.7 *Medición de la densidad de corriente*

Estos métodos se basan esencialmente, en el estudio de fenómenos que dependen de la densidad de corriente.

11.7.1 *Método Galvanostático*

Este método implica la medición del tiempo durante el cual, el potencial de un electrodo se mantiene constante bajo el influjo de una corriente aplicada.

El principio sobre el cual se basa el método, consiste en que el espesor de la capa de óxido formada sobre la superficie del electrodo, es función de la densidad de corriente que atraviesa el electrodo. Experimentalmente, se hace una variación de la corriente aplicada, sobre el electrodo de área desconocida, hasta que la longitud de la meseta (tiempo de formación del sistema M-MO) se haga igual a la meseta correspondiente al electrodo liso tomado como estándar. Esto hace suponer entonces, que tanto los electrodos de prueba como los estándares, son oxidados a la misma densidad de corriente.

El cálculo del área superficial se hace así, a partir de la corriente y la densidad de corriente obtenidas.

11.7.2 *Método Potenciostático*

Este método, propuesto por Besson y Guitton (96), se ba-

sa en la medición de la corriente que atraviesa el electrodo, mantenido a un sobrepotencial dado. Se hace la suposición de que la superficie del electrodo, no sufre ninguna alteración. Experimentalmente se elige una reacción electroquímica dada, se polariza el electrodo a un sobrepotencial bajo ($\eta \approx 10$ mV), y se mide la corriente, I , que lo atraviesa.

En el empleo de este método, es necesario conocer la corriente, I_0 , que atraviesa un electrodo del mismo metal, para la misma reacción y mismo sobrepotencial, y que tenga un área superficial, A_0 , conocida. En general, se toma el área geométrica de un electrodo pulido a espejo, como estándar. Como los dos electrodos están sometidos al mismo sobrepotencial, las densidades de corriente que atraviesan estos electrodos son iguales, y las corrientes proporcionales a las áreas, esto es:

$$A(\text{cm}^2) = A_0(\text{cm}^2) \times \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los dispositivos y condiciones experimentales que han sido utilizados en el curso de esta investigación. También se describen los métodos y condiciones de preparación de electrodos y soluciones, que serán requeridos para el estudio.

III.1 Montaje Electrónico

El montaje electrónico es lo suficientemente completo para registrar varios tipos de curvas, con un máximo de flexibilidad de utilización.

En esta investigación se han registrado:

- curvas de voltamperometría cíclica a variación lineal de potencial,
- curvas cronoamperométricas intensidad-potencial,
- curvas cronocoulombimétricas carga-tiempo y
- curvas cronocoulombimétricas a potencial constante.

El montaje se esquematiza en la Figura 16. Los diferentes elementos que constituyen el montaje electrónico, son

los siguientes:

1. Programador universal de señales PAR-175. Este generador permite obtener señales triangulares de pendiente y amplitud variable, así como señales impulsionales que pueden ser utilizadas para una variedad de perturbaciones electroquímicas.

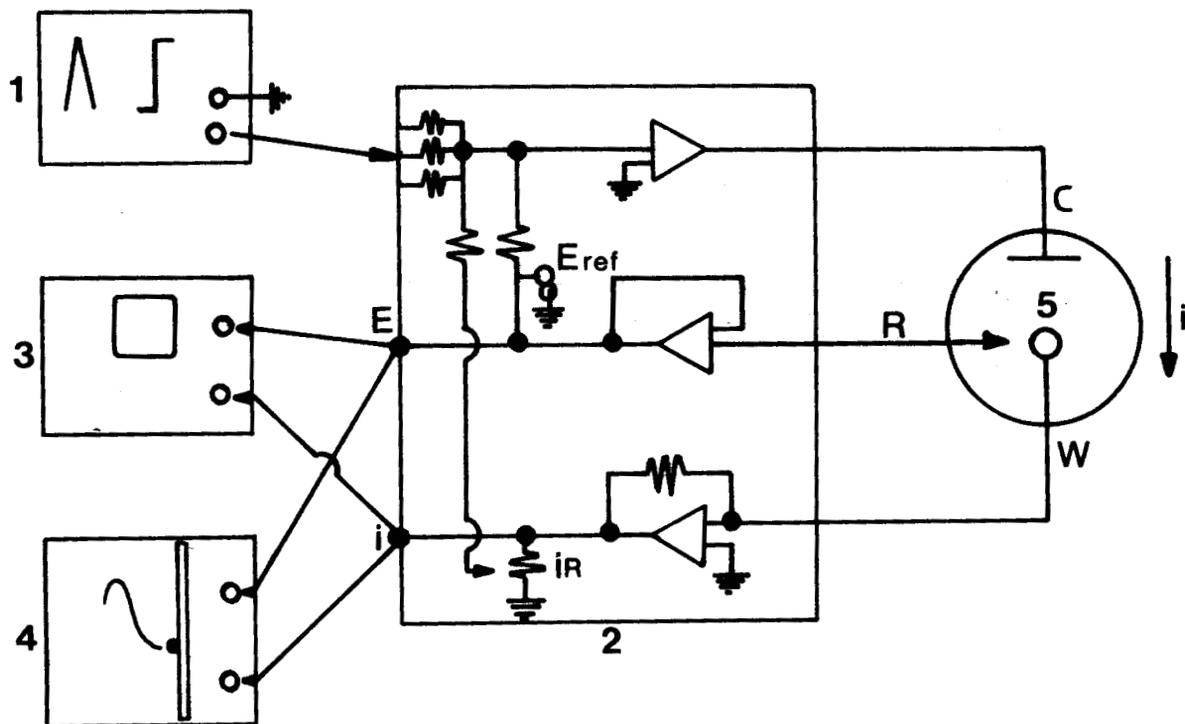


FIGURA 16. Montaje electrónico y su acoplamiento general a una celda electroquímica.

2. Un potencióstato/galvanostato PAR-173 con coulómetro digital integrado PAR-179, que puede ser utilizado independientemente o acoplado al programador universal de señales. Este instrumento tiene el control de voltaje a través del par Electrodo de trabajo (W) - Contra electrodo (C), y ajusta este voltaje a fin de mantener la diferencia de potencial, entre los Electrodo de trabajo (W) y Referencia (R), de acuerdo con el programa de potencial suministrado. El potencióstato puede ser visto alternativamente como un elemento activo, cuya tarea es forzar a través del electrodo de trabajo (W), cuanta corriente sea requerida para alcanzar el potencial deseado a cualquier tiempo. Ya que la corriente y el potencial están funcionalmente relacionados, esa corriente es única.

3. Un osciloscopio numérico con memoria NICOLET 2090 EXPLORER III, que permite registrar cualquier tipo de señal X-Y o X-t en una amplia gama de tiempos (desde 0.2 ms hasta 222 hs., en escala completa de registro (4000 puntos)). El registro puede así mismo, ser copiado en un graficador convencional.

4. Un graficador convencional X-Y-t OMNIGRAPHIC 200. Este graficador nos permite registrar las curvas experimentales directamente, o bien a través del osciloscopio.

III.2 Celda Electroquímica

A fin de que las medidas electroquímicas fueran realizadas bajo las más estrictas condiciones experimentales, requeridas para el estudio de electrodos de rutenio, fue necesario

diseñar y construir en vidrio pyrex, una celda que permitiera el cambio y adición de soluciones desoxigenadas bajo una atmósfera inerte, de tal manera que la misma se pudiera mantener así misma, siempre sobre el sistema. El esquema de la misma se muestra en la Figura 17.

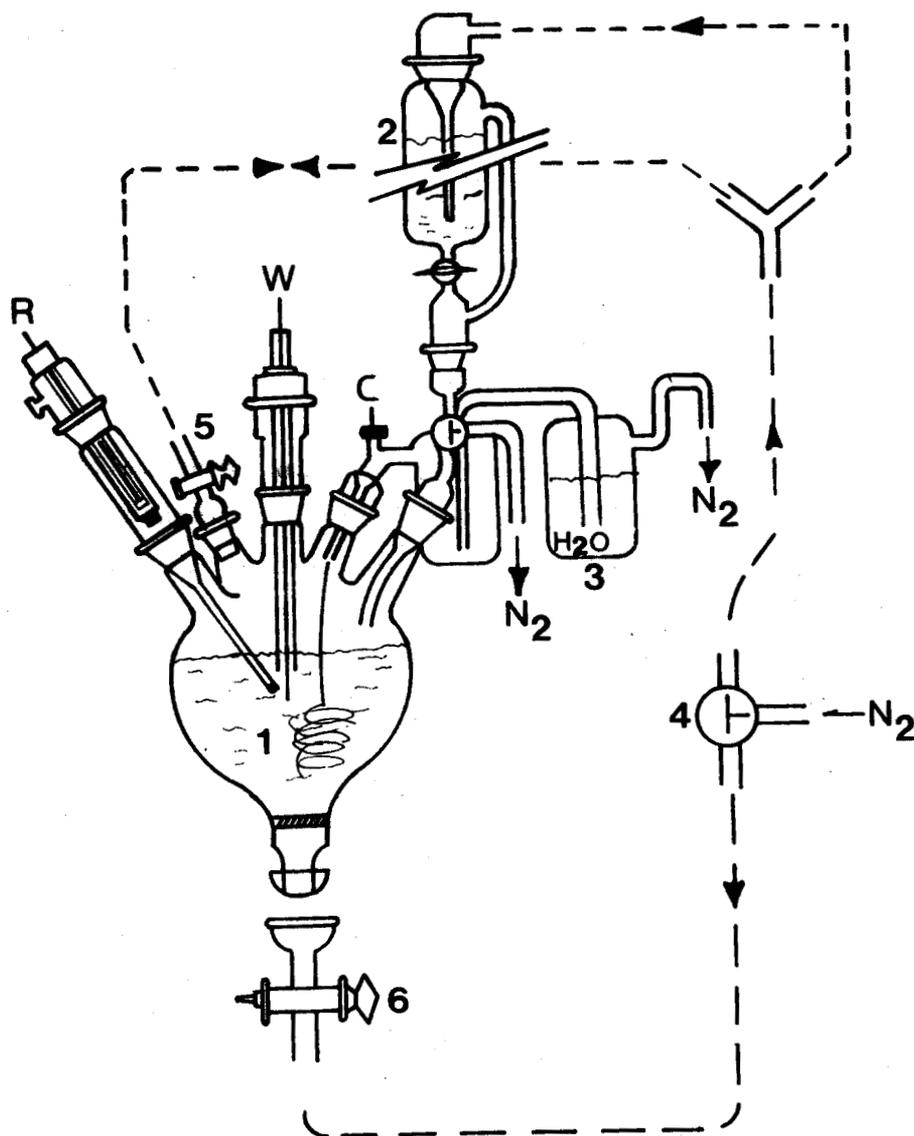


FIGURA 17. Celda electroquímica para el estudio de electrodos de Ru.

El ensamble de la celda electroquímica, consta de los siguientes elementos:

1. Contenedor de solución con una capacidad de 50 cm³, presentando cinco entradas tabulares esmeriladas y una entrada de gas independiente provista de una placa difusora, que permite una fácil y rápida desoxygenación de la solución.
2. Embudo de adición integrado a la celda, el cual permite que además de desoxygenar una dosis nueva de solución, ésta pueda ser añadida al contenedor manteniendo la atmósfera inerte.
3. Burbujeador que además de permitir la salida del gas de la celda, evita la entrada de aire (oxígeno) a la misma. Tiene además la función de soportar el contra-electrodo (C), así como de posibilitar la desoxygenación en el embudo 2.
4. Llave de tres vías, con la cual se selecciona la dirección del flujo de gas inerte (N₂).
5. Llave de un paso simple, con la cual se mantiene la atmósfera inerte sobre la solución de trabajo, y el burbujeo simultáneo de la solución de intercambio contenida en 2.
6. Llave de un paso simple, que permite el vaciado de solución al contenedor principal y el control de burbujeo de gas inerte a la misma.

III.3 Condiciones Experimentales

En el curso de toda medida electroquímica, es de importancia primordial tomar el máximo de precauciones, a fin de evitar toda contaminación del electrodo de trabajo, así como del ensamble de la celda electroquímica de medida. Es necesario tener siempre presente, que si las condiciones de pureza no son mantenidas, todas las impurezas de naturaleza orgánica sobretodo, aunque también metálicas (iones en solución), son susceptibles de adsorberse en la superficie del electrodo de trabajo, bloqueando de manera parcial o aún de manera total la reacción electroquímica estudiada.

Con el propósito de disminuir al máximo la posibilidad de contaminación, será indispensable tomar un cierto número de precauciones experimentales, y por consiguiente respetar ciertas reglas de manipulación. Estas serán establecidas para cada propósito particular.

III.3.1 Condiciones experimentales para la caracterización de electrodos de Ru

El electrolito soporte utilizado en todas las experiencias, fueron soluciones H_2SO_4 1N preparadas a partir de ácido sulfúrico concentrado (96%, suprapuro Merck), y agua tridestilada (Sigma de México, S.A.). El grado de pureza fue considerado satisfactorio, cuando las características de adsorción-desorción de hidrógeno y oxígeno del platino, generan perfiles reproducibles y "limpios", sobre todo en lo que concierne a la región de doble capa, altamente suscepti-

ble al nivel de impurezas presentes en solución (97, 98).

II.3.1.1. *Electrodos de base*

Todos los electrodos de base, utilizados para el electrodepósito de Ru, fueron de platino con diferentes áreas geométricas, y cuyas características de adsorción-desorción de hidrógeno y oxígeno son similares a las reportadas en la literatura (98). Estas características fueron obtenidas en solución H_2SO_4 1N y desoxigenada, a una velocidad de barrido $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Los parámetros superficiales como son las áreas específicas y factores de rugosidad, fueron calculados a partir de la integración del perfil potenciodinámico anódico de hidrógeno, de acuerdo a lo establecido para este propósito en el inciso 3 de la parte II-5.2 del Capítulo II. Para propósitos de identificación, los electrodos han sido etiquetados por las letras A, B, C y D, de acuerdo a su factor de rugosidad creciente.

III.3.1.2 *Electrodepósito de rutenio*

Los estudios electroquímicos sobre rutenio hasta ahora publicados en la literatura, han sido desarrollados ya bien sea en varillas del mismo metal, o bien electrodepositado sobre un soporte inerte y conductor (Pt, carbón vidreado), como ha sido generalmente utilizado en la mayoría de trabajos. Esta última forma ha sido la elegida para desarrollar esta investigación.

Varios métodos de electrodepósito han sido utilizados;

Bagotzky (25) sugiere que sean preparados en soluciones al 1% de $\text{H}_2\text{RuNOCl}_5$ bajo condiciones galvanostáticas (10 mA/cm^2), pero la eficiencia de la corriente del rutenio depositado es muy baja y puede variar entre 3 y 12% bajo condiciones idénticas. Woods (15) y Arvía (24) prefieren un método potenciostático, pero las condiciones de potencial y solución difieren; para el primer autor son necesarias soluciones al 4% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ dil. a un potencial de 0.0V, mientras que para el segundo son adecuadas soluciones al 1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 1M a un potencial de -0.4V (vs ESC). En ambos casos, aunque las características voltamperométricas generales son similares, las características particulares, esencialmente la región de hidrógeno, presentan diferencias. Esto es de esperarse, ya que entre ambos hay una diferencia aproximadamente de 0.15V en el potencial de depósito y la influencia de la evolución de hidrógeno durante el proceso de electrodeposición puede ser muy significativa.

Adicionalmente, Conway (23) ha mencionado que los electrodos de Ru pueden ser preparados químicamente, pintando un tubo de vidrio limpio con una solución concentrada $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, y tratado posteriormente a -723°K en aire. El contacto eléctrico fue hecho a través de un alambre de Pt previamente sellado al tubo de vidrio. Es de esperar que la película de Ru depositada, se encuentre parcial o totalmente oxidada.

Con el fin de evitar al máximo las desventajas inherentes de uno u otro método, los electrodos de trabajo (Ru) utilizados en el estudio, fueron preparados por electrodeposición de Ru sobre superficies caracterizadas de Pt, usando soluciones al 1-2% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1N a potencial controlado. El potencial de depósito fue elegido a 0.03V, tratando de evitar una fuerte influencia del desprendimiento de hidrógeno,

y fue el mismo para todos los electrodos preparados. Así, los parámetros variables en cada uno de los electrodos fueron el factor de rugosidad de la base de Pt, y el tiempo de depósito que fue desde 30 minutos, para el electrodo B, hasta 120 minutos para el D.

III.3.1.3 Programa de caracterización

El rutenio inicialmente depositado, es estabilizado ciclándolo repetidas veces en soluciones de H_2SO_4 1N. Cuando el perfil potenciodinámico es invariante, se establece el programa de caracterización. Es necesario indicar que el límite superior de potencial, fue fijado al valor máximo de 1.05V, es decir, antes de la formación de óxidos superiores de rutenio. El diagrama del programa de caracterización se muestra en la Figura 18.

Los voltamperogramas reportados en el Capítulo IV, para los diferentes límites superiores de potencial, se obtienen barriendo desde 0.03V hasta 1.05V entre cada curva registrada, con el objeto de mantener la superficie siempre a las mismas condiciones iniciales (15). Toda la caracterización fue llevada a cabo barriendo a 20 mVs^{-1} en H_2SO_4 1N.

III.4 Condiciones experimentales para el depósito de cobre a subpotencial (DSP).

El comportamiento de los ad-átomos de Cu depositados a subpotencial, ha sido estudiada como una función del tiempo

de depósito, potencial de depósito, concentración de Cu^{2+} en solución, y rugosidad de la superficie de Ru.

Antes de llevar a cabo las experiencias, se efectuó un depósito preliminar de Cu, sobre el electrodo de Ru "A", a un potencial fijo de 0.225V por electrólisis de una solución

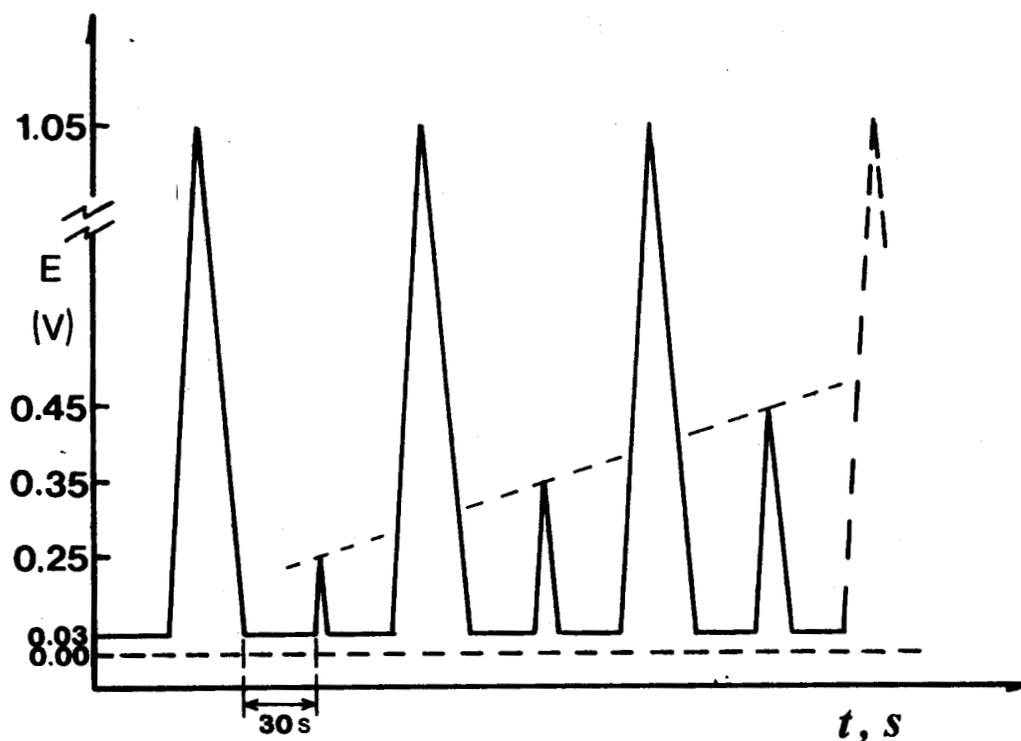


FIGURA 18. Programa de potencial para la caracterización por H y O, de electrodos de Ru en H_2SO_4 1N a 25°C .

de CuSO_4 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ durante 1.5 minutos. Esto fue hecho con el propósito de ver si el Cu depositaba a subpotencial, es decir, a potenciales más positivos que el potencial reversible.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0.03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

que para este caso particular tiene el valor de $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.241\text{V}$. El resultado del experimento se muestra en la Figura 22 del inciso V-2 Capítulo V. Como se puede constatar de la misma, se obtiene un $\Delta E = 0.26\text{V}$, cuyo valor es típico de átomos metálicos depositados a subpotencial.

Una vez asegurado el depósito de ad-átomos de Cu sobre superficies de Ru, en condiciones DSP, se estableció el programa de experiencias para los electrodos de Ru utilizados:

- Todos los depósitos fueron llevados a cabo a potencial controlado, cubriendo un intervalo de hasta 250 mV, con pasos de potencial de 50 mV al inicio y 25 mV cerca del potencial termodinámico, con respecto a la concentración de CuSO_4 en solución.
- Se eligió un intervalo de concentración de CuSO_4 en solución, lo suficientemente amplio para controlar la cantidad de ad-átomos depositados, este fue desde $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-6}\text{M}$ hasta $\text{Cu}^{+2} 5 \times 10^{-4}$
- El tiempo de depósito fue investigado para cada potencial y concentración establecidos, persiguiendo dos

propósitos fundamentales: (i) establecer la cantidad máxima de ad-átomo depositado, la cual permitirá la construcción de la isoterma de adsorción correspondiente y, (ii) determinar las características superficiales del electrodo, a través del análisis teórico de los perfiles potenciodinámicos de oxidación de los ad-átomos de Cu depositados. Los tiempos de depósito fueron desde 0.25 hasta 60 minutos, dependiendo del potencial, concentración de CuSO_4 y factor de rugosidad del electrodo utilizado.

La cantidad de ad-átomos de Cu depositada "in situ", fue calculada por integración de la corriente de oxidación obtenida en el barrido de potencial hacia valores crecientes, y en ausencia de iones Cu^{2+} en solución.

Los resultados experimentales están reseñados explícitamente en el Capítulo V.

III.5 *Condiciones experimentales para el estudio de la electroformación de depósitos de Pt-Ru*

El propósito de esta parte experimental, fue diseñar y poner a punto un método electroquímico que permita determinar, las condiciones y parámetros que condicionan la formación y composición de depósitos de Pt-Ru.

El desarrollo experimental de la formación de depósitos Pt-Ru, se llevó a cabo mediante el uso de técnicas electroquímicas impulsionales como la cronoamperometría y la crono-coulombimetría, técnicas cuyos fundamentos y aplicaciones son

tratados con cierto detalle en el anexo II. Fueron utilizados electrodos de Pt de área superficial conocida, como bases para el estudio de los electrodepositos de Pt, Ru y Pt-Ru a partir de los siguientes baños electrolíticos:

- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1N

- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1N,

las concentraciones iniciales fueron calculadas a manera de tener un número de átomos definido e igual para ambas soluciones, por cada mililitro tomado de solución, estas fueron:

- Pt; 0.0256M - 1.5×10^{19} át. Pt/ml

- Ru; 0.0260M - 1.5×10^{19} át. Ru/ml

Los baños electrolíticos para el electrodeposito simultáneo de Pt y Ru, fueron los siguientes (con un volumen máximo de 30 ml totales) (Tabla 4):

TABLA 4. Composición de los baños electrolíticos para el depósito simultáneo de Pt y Ru.

Sistema Pt-Ru	Composición atómica	
	%Pt	%Ru
PR05	95	5
PR10	90	10
PR15	85	15
PR20	80	20

El programa impulsional utilizado para el estudio cronamperométrico de los sistemas mono y bimetálicos, fue aplicado a través del programador universal de señales, y la respuesta del sistema a la perturbación es registrada por medio del osciloscopio numérico. El montaje eléctrico, para efectuar las experiencias está descrito en el inciso III-1, y el programa de potencial en la Figura 19, la respuesta al programa impuesto, esto es, las curvas corriente-tiempo fueron registradas en el osciloscopio numérico con un tiempo de muestreo de 100 μ s/punto, guardando cada uno de los ocho pulsos en una memoria para su posterior análisis y transferencia al graficador X-Y.

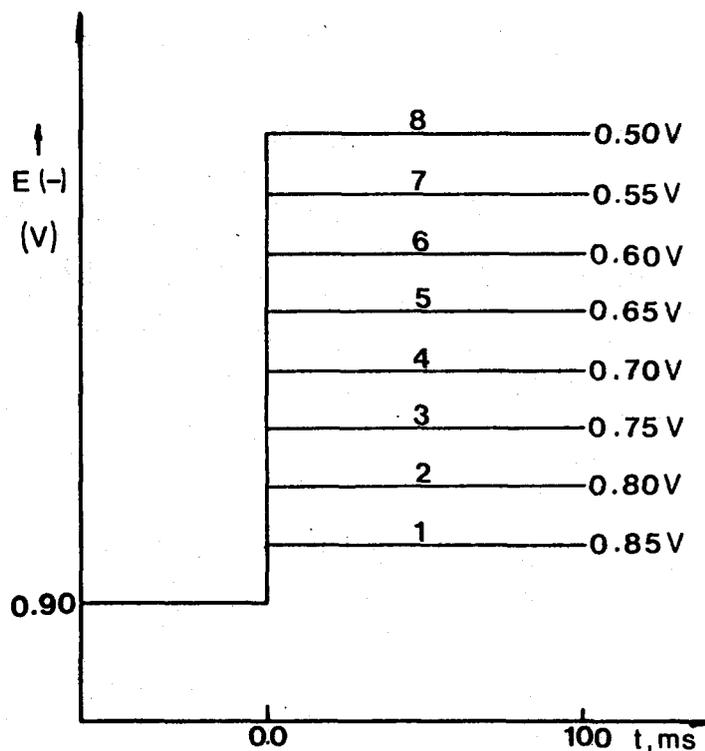


FIGURA 19. Programa de potencial para los estudios cronamperométricos de Pt, Ru y Pt-Ru.

La celda electroquímica para estas experiencias, es una celda convencional de tres electrodos, los cuales fueron:

- electrodo de trabajo constituido por las bases de platino, previamente caracterizados,
- electrodo de referencia de sulfato mercurioso y,
- contra-electrodo de grafito vidriado.

La celda contiene así mismo un dispositivo para desoxygenar la solución, y la agitación de la misma se lleva a cabo mediante un agitador magnético. Entre cada experimento cronamperométrico, la solución es agitada de manera que siempre se tengan las mismas condiciones iniciales. El valor del potencial inicial, se ha elegido de tal manera que ningún proceso faradaico pueda ocurrir ahí. Se asume además que en el experimento 1, se involucra un escalón de potencial al cual la(s) especie (s) no es aún electroactiva; los experimentos 2-6 involucran escalones de potencial en donde la (s) especie (s) son reducidas, sin limitación por los procesos difusionales de las mismas; y la 7 y 8 son escalones de potencial en la región limitada por la transferencia de masa.

CAPITULO IV

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS ELECTRODOS DE RU EN H_2SO_4 IV.1 *Introducción*

En este capítulo se presentan los principales resultados experimentales, concernientes a la investigación desarrollada sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos de Ru utilizados, para los procesos de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno y oxígeno.

IV.2 *Estudio potenciodinámico de electrodos de rutenio*

Este estudio fue llevado a cabo sobre diferentes electrodos de Ru, utilizando como electrolito soporte H_2SO_4 1N bajo una atmósfera inerte de N_2 . Con el objeto de hacer una comparación posterior, se analizó el comportamiento electroquímico de los electrodos de Ru en el electrolito soporte elegido, por medio de la técnica de voltamperometría cíclica.

IV.3 Electrosorción de Hidrógeno y Oxígeno

Ya que el comportamiento electroquímico de los electrodos de Ru, varía según el electrolito soporte elegido (23, 24, 26), y siendo que la información reportada en la literatura (Cap. I) presenta una diversidad de controversias respecto al mismo, es necesario que antes de llevar a cabo cualquier otro estudio electroquímico, se conozcan experimentalmente las características electroquímicas de los electrodos de Ru utilizados para cada estudio en particular, como el que ahora nos atañe.

Con la finalidad de observar la influencia del factor de rugosidad en el comportamiento electroquímico del Ru, se utilizaron cuatro electrodos que se han etiquetado como A, B, C y D (Cap. III). Las curvas potenciodinámicas obtenidas en H_2SO_4 1N, para cada uno de los electrodos se muestran en las Figuras 20 (a-c).

Estos voltamperogramas han sido obtenidos fijando como límite inferior de potencial 0.03V, a fin de evitar al máximo el desprendimiento de hidrógeno (15). Entre 0.03 y 0.25V puede distinguirse la región sobre la cual toman lugar los procesos de electrosorción de hidrógeno, al igual como en Pt, Rh e Ir, y caracterizada por un pico anódico alrededor de 0.04V. Estos procesos sobre Ru, y a diferencia del Pt, pueden ser apreciablemente traslapados por los procesos de electrosorción de oxígeno, siendo la situación más complicada pa-

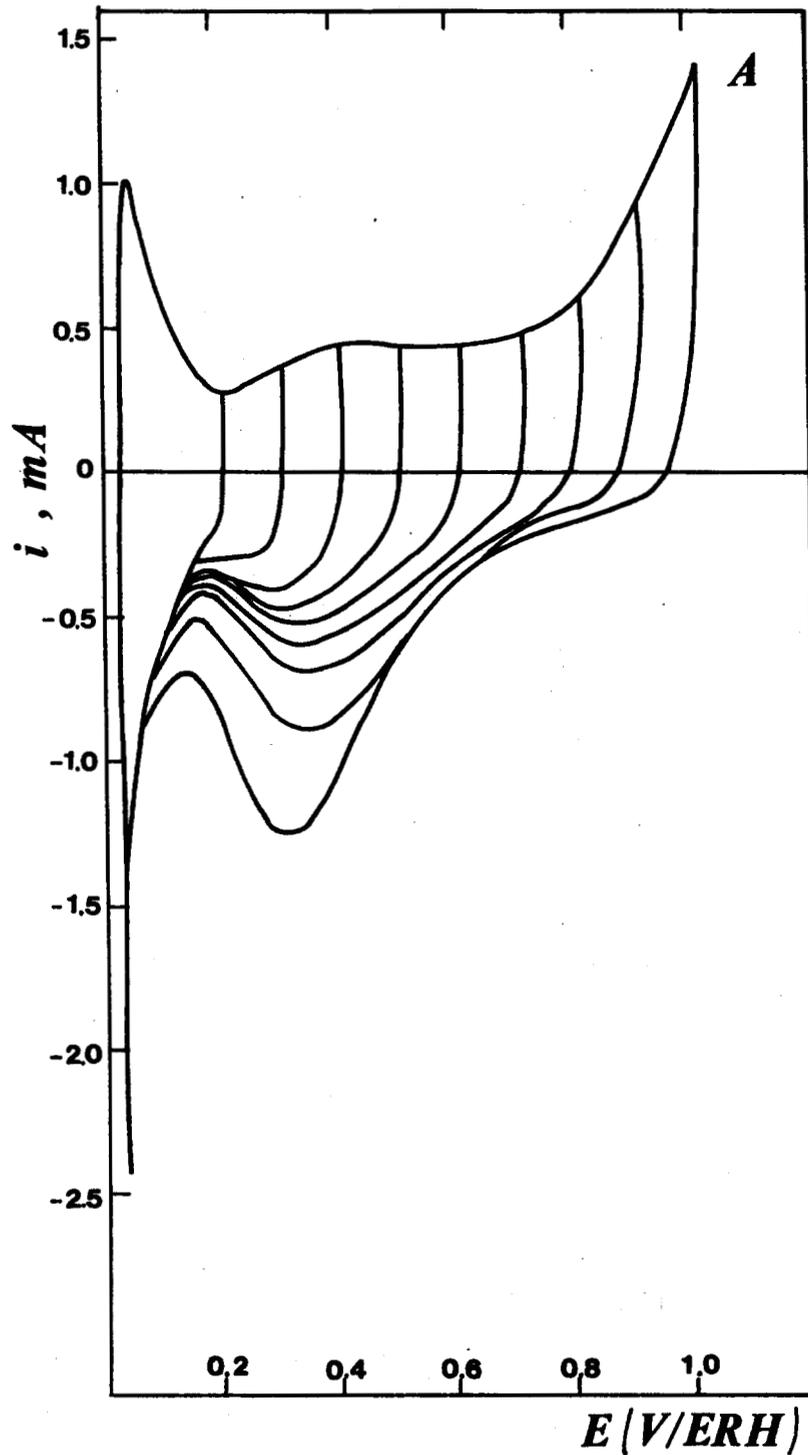


Figura 20a. Perfil potenciodinámico para el electrodo de Ru "A" con $f_{Ru} = 2.8$. Efecto del límite superior de potencial en H_2SO_4 1N a $10mV/s$

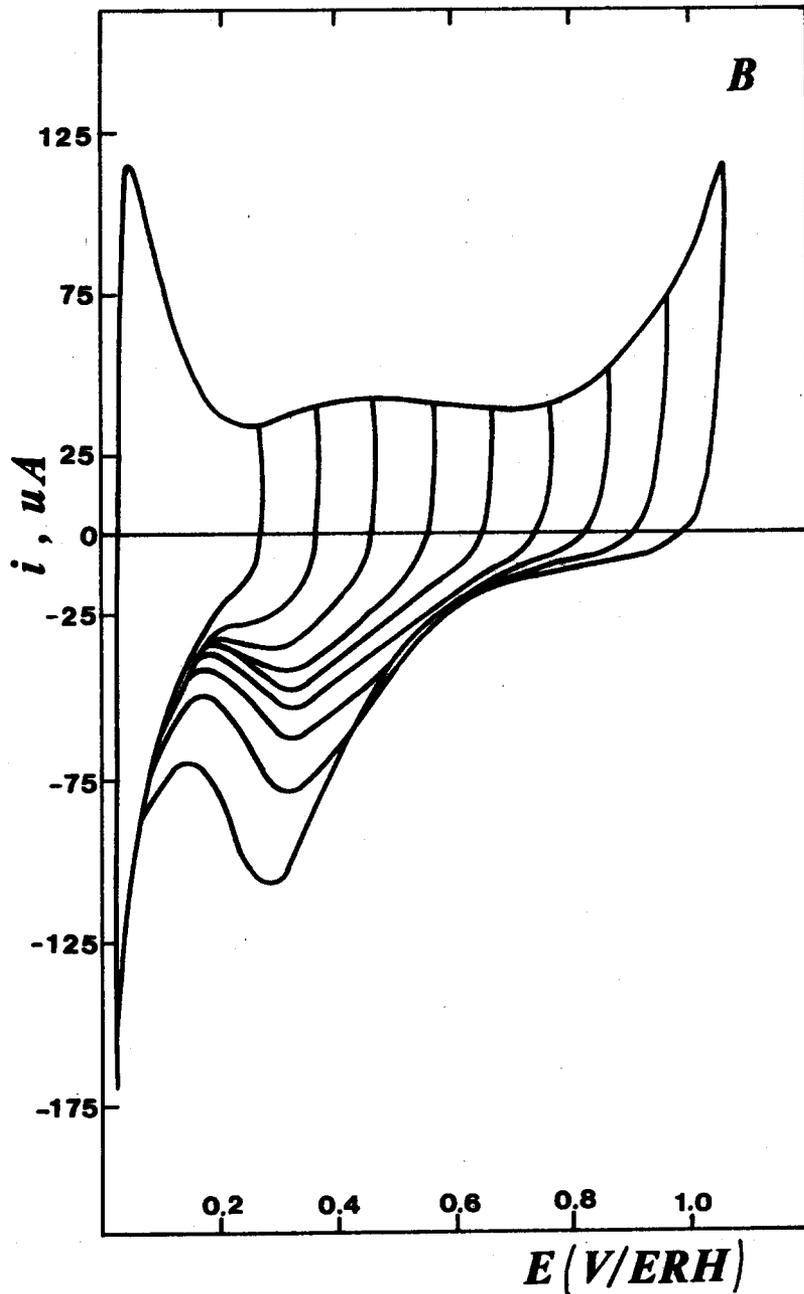


Figura 20b. Perfil potenciodinámico para el electrodo de Ru "B" con $f_{Ru} = 4.7$. Efecto del límite superior - de potencial en H_2SO_4 1N a $25^\circ C$ y 20 mV/s.

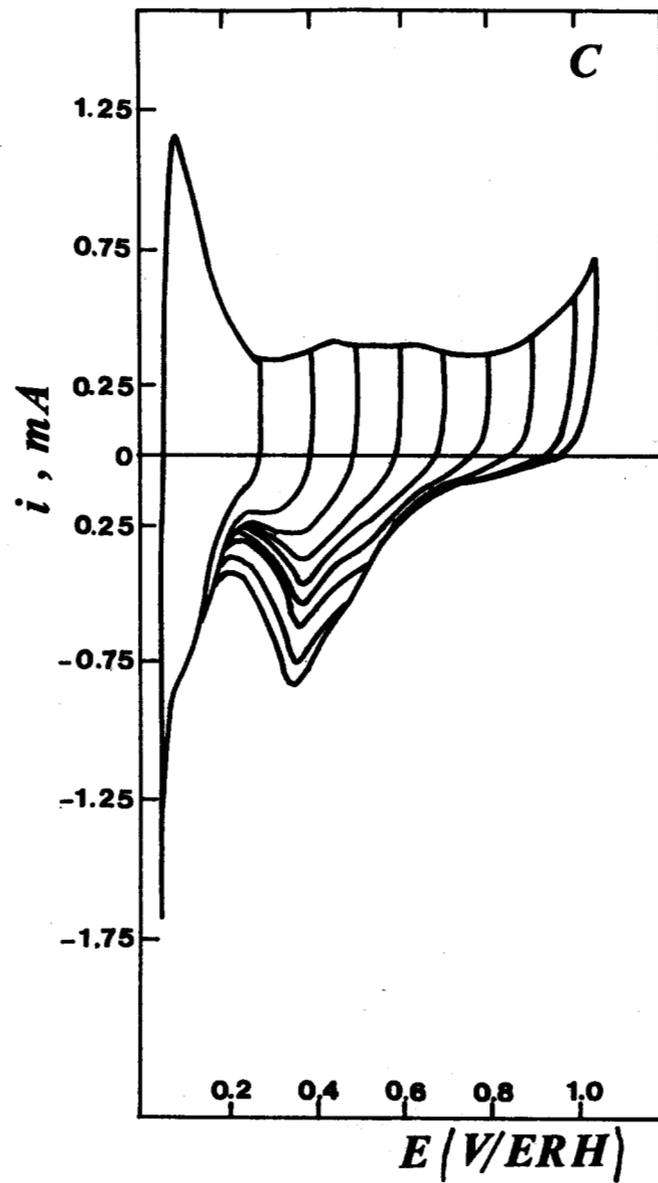


Figura 20c. Perfil potenciodinámico para el electrodo de Ru "C" con $f_{Ru} = 28.5$. Efecto del límite superior de potencial en H_2SO_4 1N a $25^\circ C$ y 20 mV/s

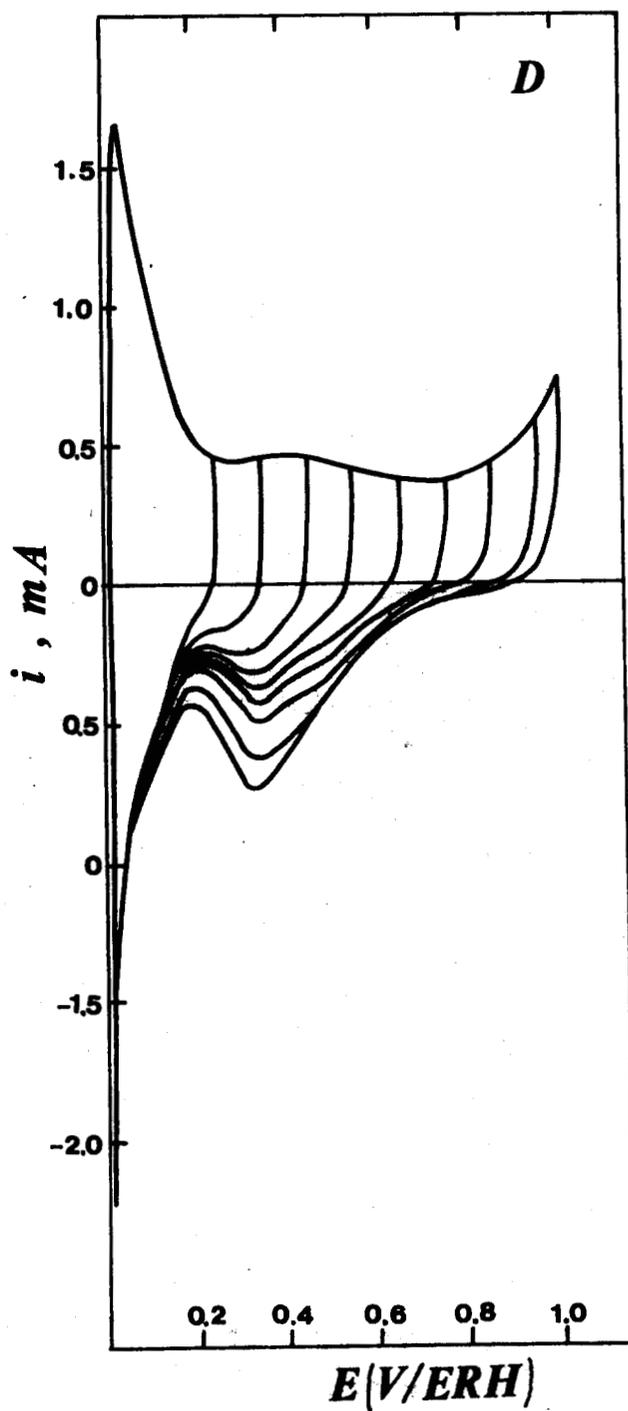


Figura 20d. Perfil potenciodinámico para el electrodo de Ru "D" con $f_{\text{Ru}} = 59$. Efecto del límite superior de potencial en H_2SO_4 1N a 25°C y 20 mV/s .

ra la porción catódica en donde adicionalmente se presenta una pronta evolución de hidrógeno. A fin de verificar este hecho, se calcularon las cargas catódicas (Q_H^C) y anódicas (Q_H^a) por integración de las curvas intensidad-potencial correspondientes, para la zona de potencial comprendida entre 0.03 y 0.25V, los valores obtenidos para cada electrodo de Ru se reportan en las Tablas 5 (a-c).

El incremento de la corriente anódica, iniciándose alrededor de 0.25V, durante el barrido hacia valores incrementantes de potencial, es debido a la electroadsorción de oxígeno, el cual es electrodesorbido durante el barrido hacia valores decrecientes de potencial, dando siempre origen a un pico de potencial ancho alrededor de 0.35V con un hombro alrededor de 0.50V, el cual se hace más evidente conforme aumenta el factor de rugosidad. Dado que las características potenciodinámicas del Ru dependen fundamentalmente del límite superior de potencial (Cap. I), se ha fijado éste a un valor máximo de 1.05V a manera de evitar en lo posible la formación de óxidos superiores de Ru.

De los perfiles potenciodinámicos mostrados en las Figuras 20, pueden obtenerse las cantidades de electricidad asociadas a los procesos de electroadsorción (Q_O^a) y electrodesorción (Q_O^C) de oxígeno sobre la superficie de Ru como una función del límite superior de potencial, estas cantidades son reportadas en las Tablas 5. Las cargas Q_O^a y Q_O^C , son obtenidas por integración de las curvas intensidad-potencial desde 0.03V hasta el límite superior de potencial elegido, y sustrayendo la cantidad de electricidad correspondiente al hidrógeno. Las cargas no fueron corregidas por la carga de la doble capa, sin embargo Woods y col. (15) han mostrado que la corrección es sólo del 1-2% de la carga total medida, suponiendo una capacidad teórica de $16 \mu\text{Fcm}^{-2}$ (99) por lo que

Tabla 5A. Valores de las cargas anódicas y catódicas de la adsorción de H y O para el electrodo de Ru^A, en función del límite sup. de potencial de barrido

Límite sup. de potencial V/ERH	Q_H^a / mC	Q_H^c / mC	Q_O^a / mC	Q_O^c / mC	Q_O^a / Q_O^c
0.20	0.90	0.97	—	—	—
0.30	—	—	0.32	0.32	1.00
0.40	—	—	0.70	0.76	0.92
0.50	—	—	1.12	1.18	0.95
0.60	—	—	1.60	1.60	1.00
0.70	—	—	2.02	2.10	0.96
0.80	—	—	2.56	2.62	0.98
0.90	—	—	3.22	3.34	0.96
1.00	—	—	4.26	4.48	0.92

Tabla 5B. Valores de las cargas anódicas y catódicas de la adsorción de H y O para el electrodo de Ru^B, en función del límite sup. de potencial de barrido

Límite sup. de potencial V/ERH	Q_H^a / mC	Q_H^c / mC	Q_O^a / mC	Q_O^c / mC	Q_O^a / Q_O^c
0 . 25	0.81	0.62	—	—	—
0 . 35	—	—	0.20	0.15	1.33
0 . 45	—	—	0.40	0.35	1.14
0 . 55	—	—	0.62	0.52	1.19
0 . 65	—	—	0.79	0.75	1.05
0 . 75	—	—	1.00	0.89	1.12
0 . 85	—	—	1.17	1 12	1.04
0 . 95	—	—	1.44	1 35	1.07
1 . 05	—	—	1.84	1 78	1.03

Tabla 5C. Valores de las cargas anódicas y catódicas de la adsorción de H y O para el electrodo de Ru^C, en función del límite sup. de potencial de barrido

Límite sup. de potencial V/ERH	Q_H^a/mC	Q_H^c/mC	Q_O^a/mC	Q_O^c/mC	Q_O^a/Q_O^c
0.27	7.57	5.72	—	—	—
0.35	—	—	1.35	0.57	2.35
0.45	—	—	3.47	2.61	1.33
0.55	—	—	5.00	3.14	1.59
0.65	—	—	7.15	5.44	1.31
0.75	—	—	8.61	6.86	1.25
0.85	—	—	9.83	7.22	1.36
0.95	—	—	12.00	10.25	1.17
1.05	—	—	14.66	12.62	1.16

Tabla 5D. Valores de las cargas anódicas y catódicas de la adsorción de H y O para el electrodo de Ru"D", en función del límite sup. de potencial de barrido

<i>Límite sup. de potencial V/ERH</i>	Q_H^a / mC	Q_H^c / mC	Q_O^a / mC	Q_O^c / mC	Q_O^a / Q_O^c
0 . 25	11.59	6.28	—	—	—
0 . 35	—	—	1.78	1.37	1.31
0 . 45	—	—	4.29	2.96	1.45
0 . 55	—	—	6.56	4.48	1.46
0 . 65	—	—	8.64	5.98	1.44
0 . 75	—	—	9.93	6.98	1.42
0 . 85	—	—	11.34	8.99	1.26
0 . 95	—	—	13.85	10.89	1.27
1 . 05	—	—	19.57	16.31	1.20

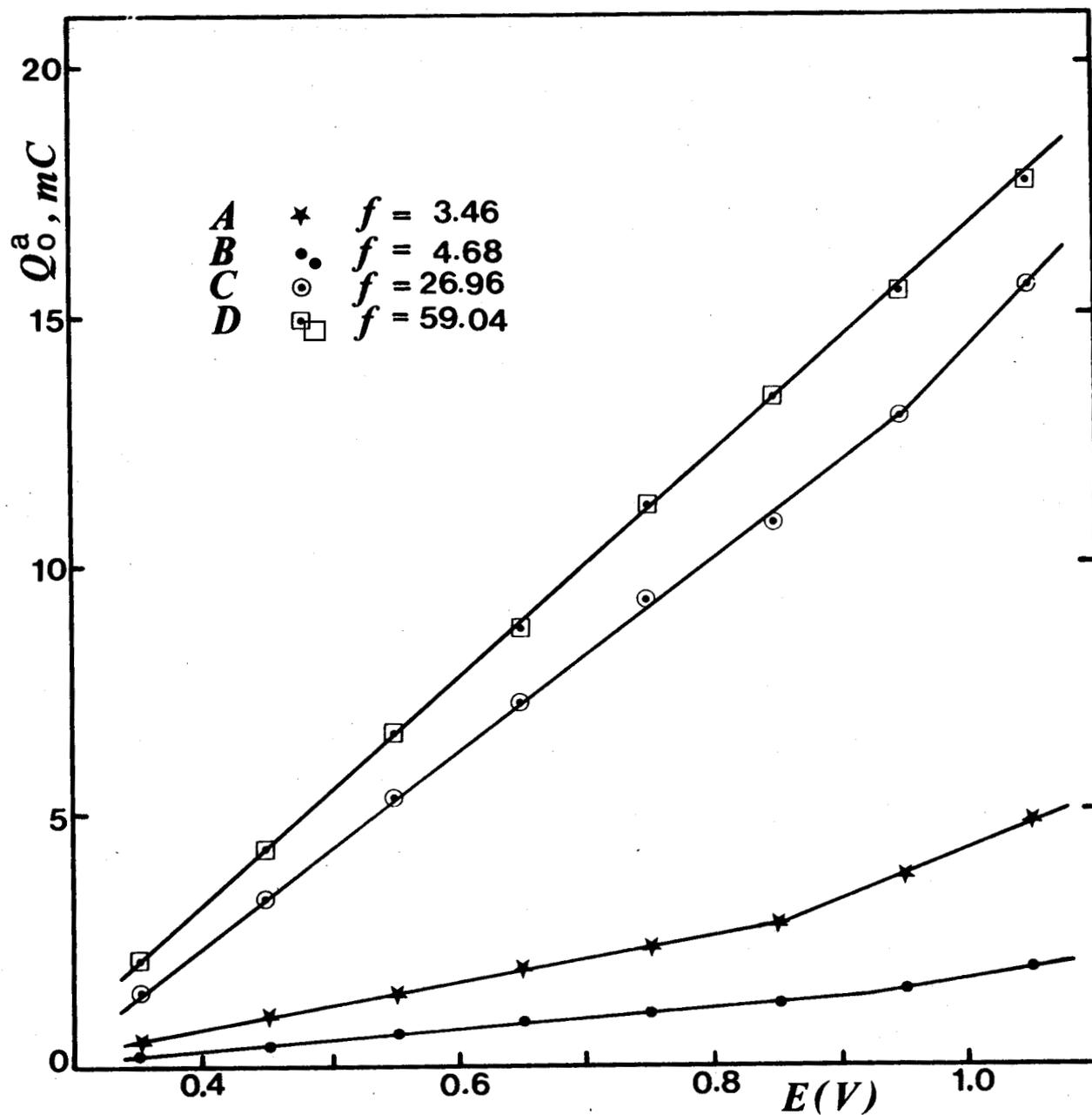


Figura 21. Variación de la carga de electroadsorción de oxígeno - (Q_o^a), como una función del límite superior de potencial para los electrodos de Ru "A", "B", "C" y "D".

puede ser despreciable frente a los valores de Q_0^a y Q_0^c . La relación entre estas dos últimas cargas para cada electrodo, dan un valor alrededor de la unidad, indicando que la misma cantidad de oxígeno electroadsorbido es electrodesorbido.

Las cantidades de electricidad calculadas para el proceso de electroadsorción de oxígeno (Q_0^a), para cada uno de los electrodos en estudio, son representadas ahora como una función del límite superior de potencial, y se muestran en la Figura 21. Los aspectos característicos que se pueden enfatizar aquí son: (i) conforme el factor de rugosidad se incrementa, el potencial al cual se da el cambio de pendiente (E_{cp}) se desplaza hacia valores más altos; (ii) el valor de las pendientes es mayor, a medida que el factor de rugosidad cambia significativamente; (iii) para el electrodo de mayor valor de factor de rugosidad (etiquetado como D), sólo es observada una línea recta, y (iv) la relación entre pendientes, m'/m (siendo m' la superior), decrece conforme el factor de rugosidad se incrementa. Los resultados son resumidos en la Tabla 6.

IV.4 Interpretación y discusión de resultados

El conjunto de resultados obtenidos para los diversos electrodos de Ru utilizados, muestran que efectivamente el comportamiento electroquímico del Ru, para los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno, es más complejo que el observado en la literatura para metales nobles tales como Pt, Rh e Ir. Estas diferencias en el comportamiento electroquímico para los procesos mencionados, se ven evidenciadas por los aspectos siguientes:

- La aparición de otro proceso de oxidación, antes de

Tabla 6. Valores característicos de las pendientes de las rectas obtenidas de Q_0^a en función del límite superior de potencial

ELECTRODO	AREA GEOM. cm²	f_{Ru}	E_{cp} V/ERH	m	m'	m'/m
A	1.60	2.8	0.85	4.47	10.25	2.29
B	0.28	4.7	0.92	1.95	4.00	2.05
C	1.57	28.5	0.95	19.00	25.30	1.33
D	0.79	59.0	—	22.32	—	1.00

E_{cp} : potencial al cambio de pendiente

que el proceso correspondiente a la electrodesorción de hidrógeno haya concluido (Figuras 20 a-d) y la desigualdad en los valores para Q_H^a y Q_H^c (Tablas 5 a-d), indican que los procesos de electrosorción de hidrógeno se ven complicados, en este caso, por otros fenómenos que impiden el estudio definido de dichos procesos. Situación que no se presenta con los otros metales nobles.

- El proceso que traslapa la región de electrodesorción de hidrógeno, corresponde a la electroadsorción de oxígeno. La utilización de H_2SO_4 1N como medio de trabajo, muy diluido en comparación con la utilizada por Arvia y col. (24) (12 N), provoca que el bloqueo de la superficie por adsorción específica de los iones HSO_4^- sea muy bajo. Esto origina una temprana iniciación del proceso de oxidación del Ru.

- La aparición de dos pendientes en las curvas Q_O^a vs E (Figura 21) indica que el proceso de electroadsorción de oxígeno se lleva a cabo por cambios progresivos en el estado de oxidación del Ru. Esto es debido a que la baja concentración de H_2SO_4 utilizada, propicia la variación del grado de hidratación de las especies oxigenadas de Ru formadas, favoreciendo así los procesos de adición y remoción de protones, los cuales han sido postulados por Woods y col. (15).

- El desplazamiento del potencial al cambio de pendiente, E_{cp} (Figura 21, Tabla 6) hacia valores positivos cuando el factor de rugosidad aumenta, así como la desaparición de un cambio de pendiente para el electrodo de rutenio más rugoso (etiquetado como D), indican que los procesos de adición y remoción de protones de las especies hidratadas de Ru, se ven fuertemente influenciados por el estado real de la superficie. Esto es confirmado por la variación de la relación m'/m con

respecto al factor de rugosidad. La situación anterior impide la detección electroquímica de las regiones de potencial, en donde cada proceso de oxidación de la superficie de Ru se lleva a cabo.

- La relación observada entre las pendientes de las gráficas Q_O^a vs E, para los electrodos de Ru A, B y C, muestra que la formación de óxidos de Ru, durante el proceso de oxidación superficial, tiene una relación O/Ru de 1:1 y 2:1 para la primera y segunda región de potencial respectivamente.

- La igualdad en los valores de Q_O^a y Q_O^c para cada uno de los electrodos de Ru utilizados, muestra que la reducción de la especie oxigenada formada a cada potencial, es prácticamente completa al límite inferior de potencial (0.03V). Por consiguiente, el estado superficial inicial es regenerado al final de cada ciclo de potencial.

CAPITULO V

FORMACION DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE A SUBPOTENCIAL
SOBRE SUPERFICIES DE RUTENIOV.1 *Introducción*

Es un hecho bien conocido, la gran importancia que tiene la caracterización de la superficie de los electrodos, a fin de determinar los procesos que sobre ella se dan. La aproximación más directa al problema de la caracterización superficial, está tratada con detalle en el Capítulo II. Sin embargo, como fue tratado ahí mismo, estos métodos son aplicables siempre y cuando los procesos de electroreducción de hidrógeno y oxígeno estén claramente definidos. Como se ha mencionado en el Capítulo I, y puesto en evidencia en los resultados precedentes, la superficie de Ru no puede ser caracterizada por los métodos tradicionales de electroreducción de hidrógeno y oxígeno.

Es por ello que nos hemos avocado a determinar en esta parte, las condiciones bajo las cuales la formación de electrodepósitos de Cu a subpotencial, permitan obtener una caracterización confiable de la superficie expuesta a los electrodos de Ru utilizados. Los fundamentos sobre los que se basa la utilización de este fenómeno, están contenidos en el Anexo I.

El cobre fue elegido como ad-átomo a depositar, básicamente por dos razones. Primero, porque este metal ha sido objeto de numerosos estudios teóricos y prácticos en cuanto a su formación de electrodepositos a subpotencial sobre toda una variedad de sustratos metálicos, y se puede considerar que su comportamiento electroquímico como ad-átomo es suficientemente conocido (101). Segundo, porque recientes evidencias experimentales (102-104) sobre la formación de depósitos de Cu sobre Ru por métodos térmicos, y su caracterización electrónica, energética y estructural por medio de técnicas como LEED, AES, TDS y $\Delta\phi$, han mostrado que ningún tipo de aleación es formada entre Cu y Ru. Más importante aún, es el hecho de que los resultados revelan la tendencia del Cu a formar una monocapa bidimensional, antes de que sea desarrollado el crecimiento masivo de Cu sobre la superficie de Ru (104).

Así pues, en base a estas consideraciones se llevó a cabo el estudio electroquímico de la disolución anódica de Cu, depositado previamente a subpotencial sobre la superficie de Ru, cuyo desarrollo experimental dio los resultados que a continuación se presentan.

V.2 *Formación de depósitos de Cu a subpotencial*

La Figura 22 muestra un caso típico del efecto del Cu sobre el perfil potenciodinámico del Ru (porción anódica solamente), en este caso particular para el electrodo A. Se observa la presencia de tres picos anódicos, asociados a la oxidación de átomos de Cu: a 0.280V (pico III), 0.335V (pico II) y 0.500V (pico I). El pico III corresponde a la oxidación del Cu depositado en multicapas, y los otros dos son los asociados

a la oxidación del Cu depositado a subpotencial.

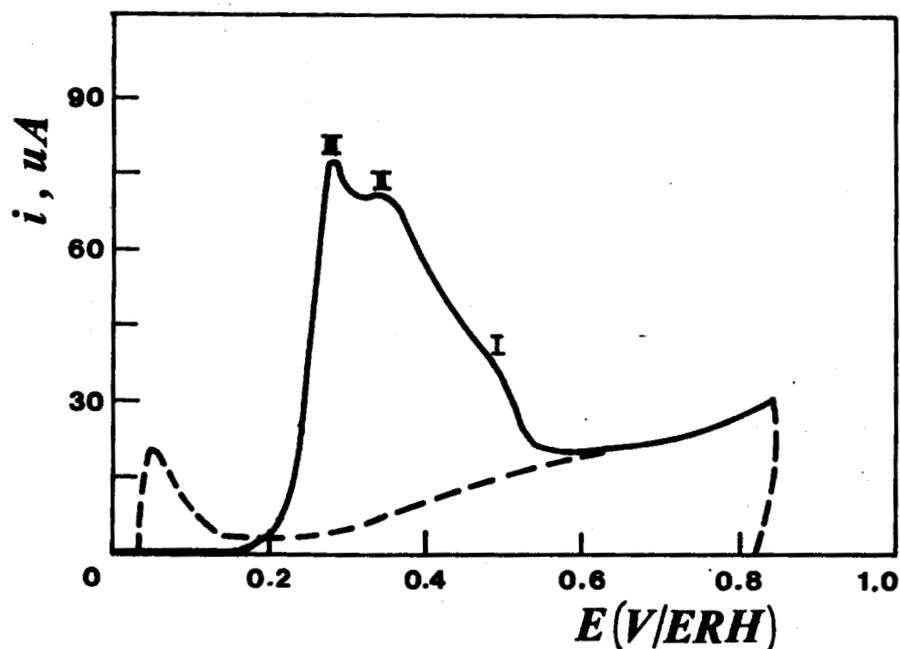


FIGURA 22. Perfil potenciodinámico para la electrooxidación de Cu sobre Ru "A", en solución de H_2SO_4 1N libre de iones Cu^{2+} a $25^\circ C$ y 10 mV/s .
 $E_{dep} = 0.225V$, $t_{dep} = 1.5\text{ min.}$ y $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ en Cu^{2+} .

Primer barrido de potencial: Oxidación de Cu.
 Barrido siguiente: Superficie de Ru limpia.

A fin de tener un conocimiento más explícito del comportamiento de los ad-átomos de Cu sobre el Ru, la formación de depósitos de Cu a subpotencial fue estudiada como una función del tiempo, potencial de depósito, concentración de CuSO_4 en solución, y del factor de rugosidad de la superficie expuesta de Ru. Los tres primeros estudios fueron llevados a cabo, principalmente, sobre el electrodo de Ru de más bajo valor de factor de rugosidad, el cual hemos etiquetado anteriormente (Capítulo III) como A. La cantidad de ad-átomos de Cu depositada ha sido calculada por integración de la corriente de oxidación obtenida en ausencia de iones Cu^{2+} en la solución (detalles del método y condiciones están expuestos en el Capítulo III).

La Figura 23 muestra, por ejemplo, la evolución del perfil potenciodinámico anódico (perfil de oxidación) para el electrodo A, como una función del tiempo usado para el depósito de los ad-átomos de Cu, a un potencial fijo. Inicialmente, para tiempos menores o iguales a 3 minutos, aparece un pico alrededor de 0.5V (pico I), el cual se incrementa con el tiempo de depósito. Este pico se vuelve asimétrico para tiempos mayores de 3 minutos, siendo esto una manifestación del desarrollo de un segundo pico (pico II) muy próximo al primero. Este último pico es claramente evidenciado a los 10 minutos de depósito, incrementándose en prioridad con el tiempo, respecto al primero. Alrededor de los 40 minutos de depósito, la cantidad de ad-átomos de Cu depositada alcanza un valor máximo estacionario, como se muestra en la Figura 24, en donde se ha representado la carga de oxidación de los ad-átomos de Cu Q_{Cu}^{a} como una función del tiempo de depósito. Este mismo procedimiento ha sido utilizado para medir la cantidad de electricidad, asociada a la oxidación de ad-átomos de Cu como una función ahora del potencial de depósito, a un tiempo y

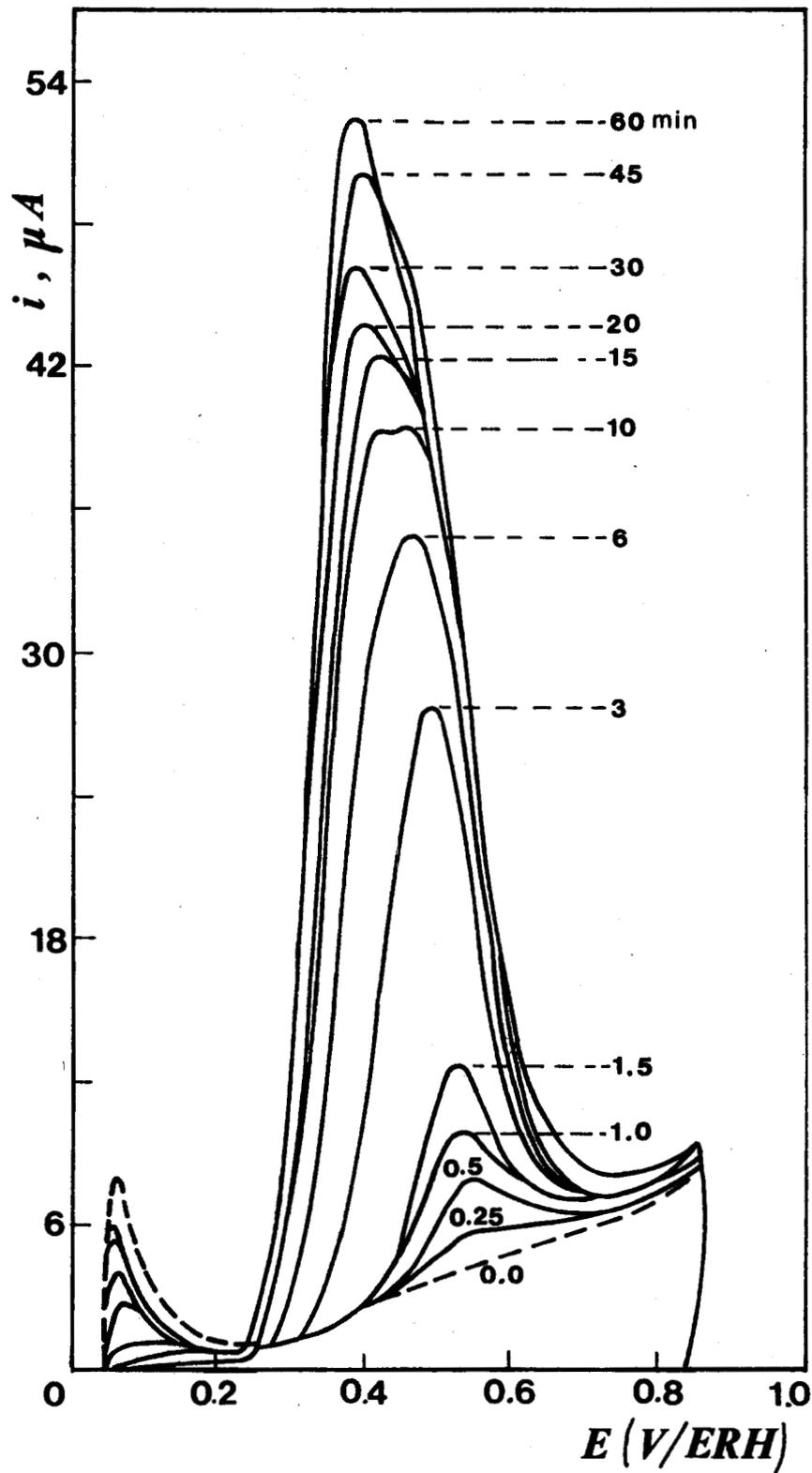


Figura 23. Perfiles potenciodinámicos para la electrooxidación de ad-átomos de Cu sobre Ru(111), como una función del tiempo de depósito. $E_{dep} = 0.175V$, $Cu^{2+} = 5 \cdot 10^{-6}M$ y $50mV/s$

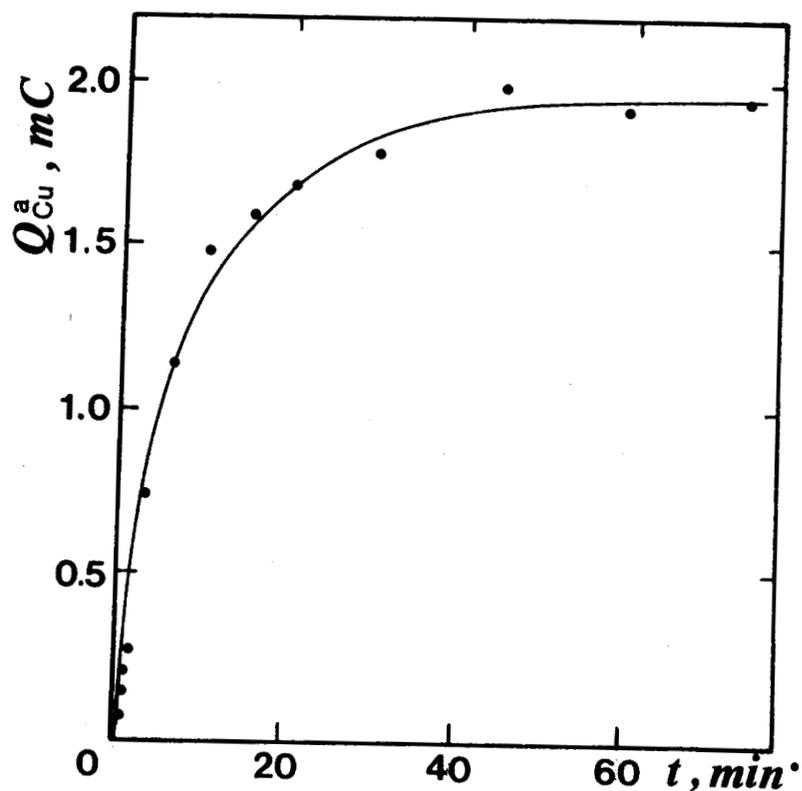


FIGURA 24. Variación de la carga asociada a la oxidación de ad-átomos de Cu sobre Ru^A, como una función del tiempo de depósito (carga obtenida por integración de los perfiles potenciodinámicos de la Figura 23).

concentración de $CuSO_4$ en solución dados. Los resultados para el electrodo A representados como una función del potencial de depósito, generan la isoterma de adsorción correspondiente mostrada en la Figura 25, para la concentración de

CuSO_4 más baja, $1 \times 10^{-6} \text{ M}$. En ella puede uno observar que la cantidad de Cu electroadsorbido a subpotencial alcanza una meseta alrededor de 0.20V, la cual se extiende en más de 50 mV.

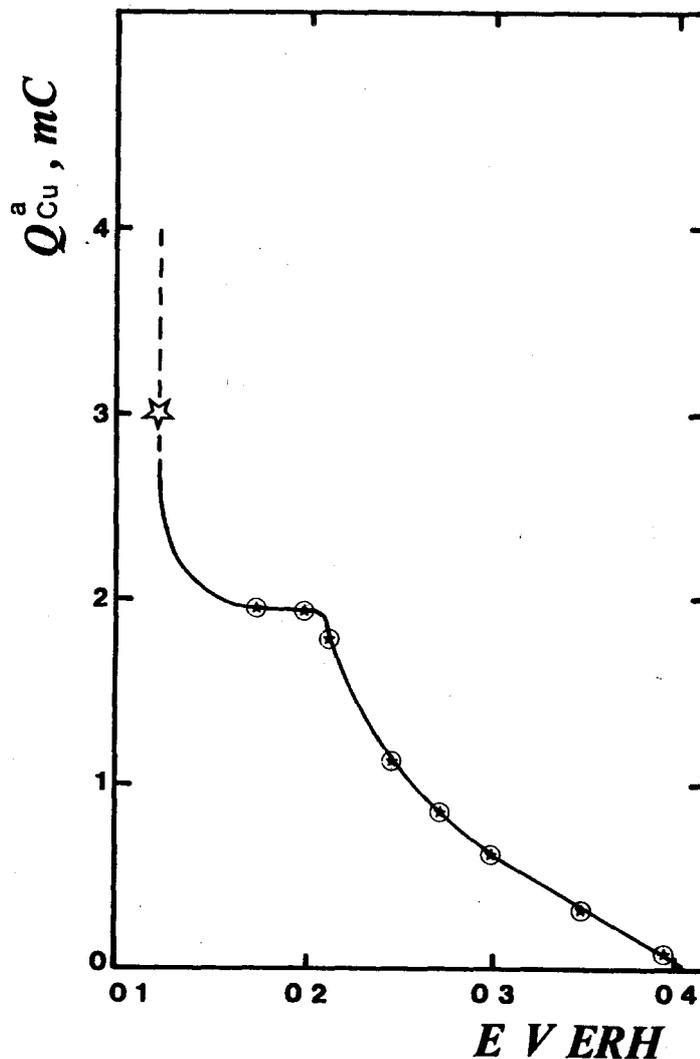


FIGURA 25. Isotherma de adsorción para los ad-átomos de Cu depositados sobre Ru "A", en función del potencial de depósito. H_2SO_4 1N a 25°C y $\text{Cu}^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ min/punto}$. La estrella representa la oxidación del Cu depositado macivamente.

Cuando el potencial de depósito se vuelve más negativo que el potencial termodinámico correspondiente (ECu/Cu^{2+} , 10^{-6}M), se desarrolla un pico de potencial (Figura 22, pico III) que se incrementa continuamente con el tiempo, característico de la oxidación de Cu en multicapas. La carga involucrada para este pico, es representada en la isoterma de adsorción por una estrella.

Cuando la concentración de CuSO_4 en solución es incrementada desde $5 \times 10^{-6}\text{M}$ hasta $1 \times 10^{-5}\text{M}$, el intervalo de potencial de la meseta en la isoterma de adsorción correspondiente, decrece como se muestra en las Figuras 26 a, b, y desaparece cuando la concentración de CuSO_4 en solución es de $5 \times 10^{-4}\text{M}$, Figura 26 c.

Del conjunto de isotermas de adsorción de Cu sobre Ru, se observa también que hay un cambio de pendiente en la parte ascendente de la isoterma, este cambio se observa siempre al mismo valor de potencial ($\sim 0.275\text{V}$) con un valor de Q_{Cu}^{a} alrededor de 30-40% del valor correspondiente a la meseta.

Finalmente, se investigó la influencia del factor de rugosidad, sobre las características electroquímicas de la formación de depósitos de ad-átomos de Cu, anteriormente encontradas. Para ello, cada uno de los electrodos estudiados B, C y D, fueron analizados como en la presentación precedente. La Figura 27 por ejemplo, muestra la evolución del perfil potenciodinámico de oxidación para el electrodo de más alto valor del factor de rugosidad (electrodo D), como una función del potencial usado para el depósito de ad-átomos de Cu. Como en los casos anteriores, cada uno de los perfiles de oxidación representa la cantidad máxima de ad-átomos de Cu al potencial correspondiente.

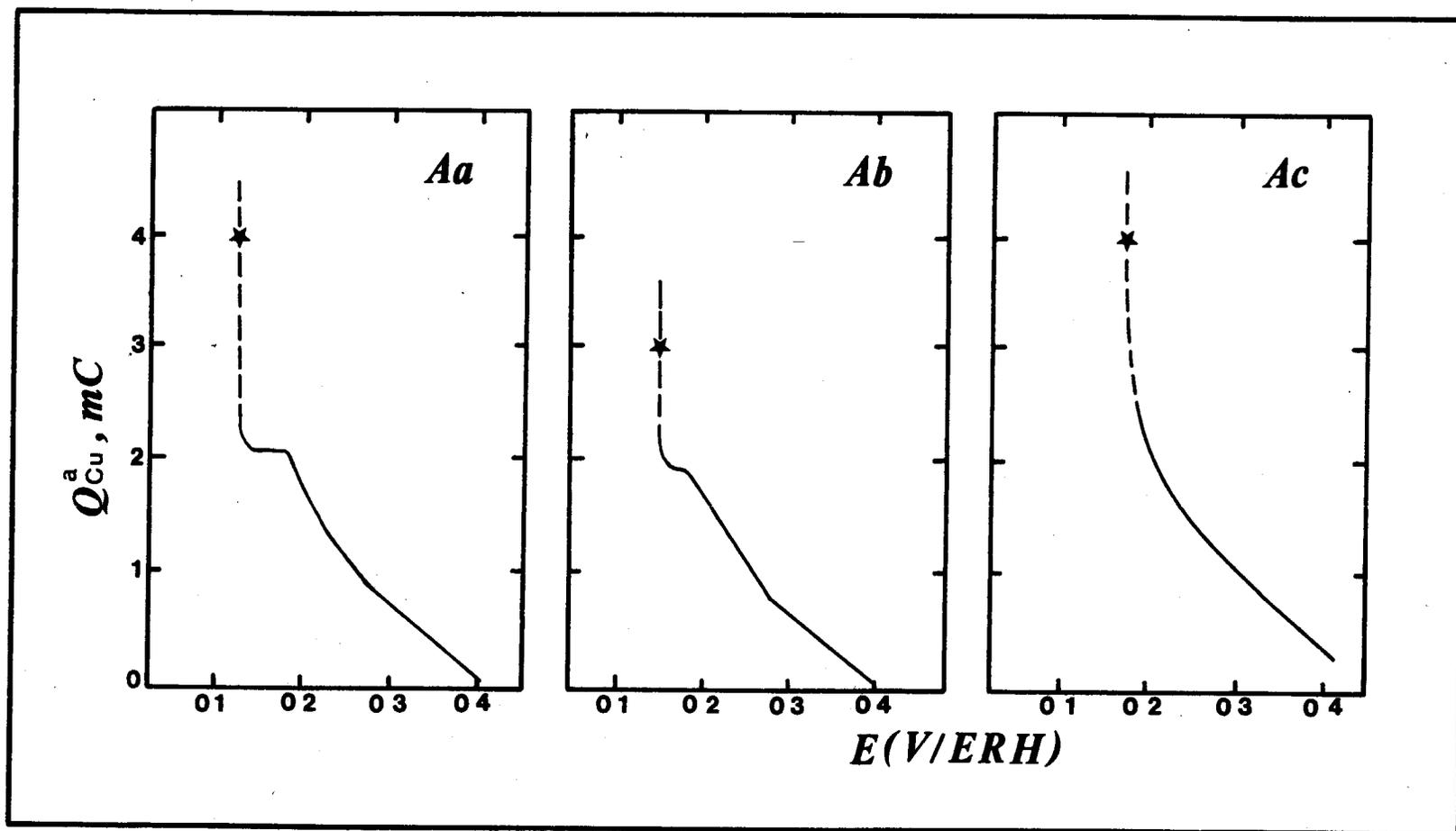


Figura 26. Isotermas de adsorción para los ad-átomos de Cu depositados sobre Ru "A", en función del potencial de depósito para diferentes concentraciones de iones- Cu^{2+} en solución. (a) $1 \cdot 10^{-5} M$, (b) $5 \cdot 10^{-5} M$ y (c) $5 \cdot 10^{-4} M$; la estrella indica la oxidación del Cu depositado macivamente.

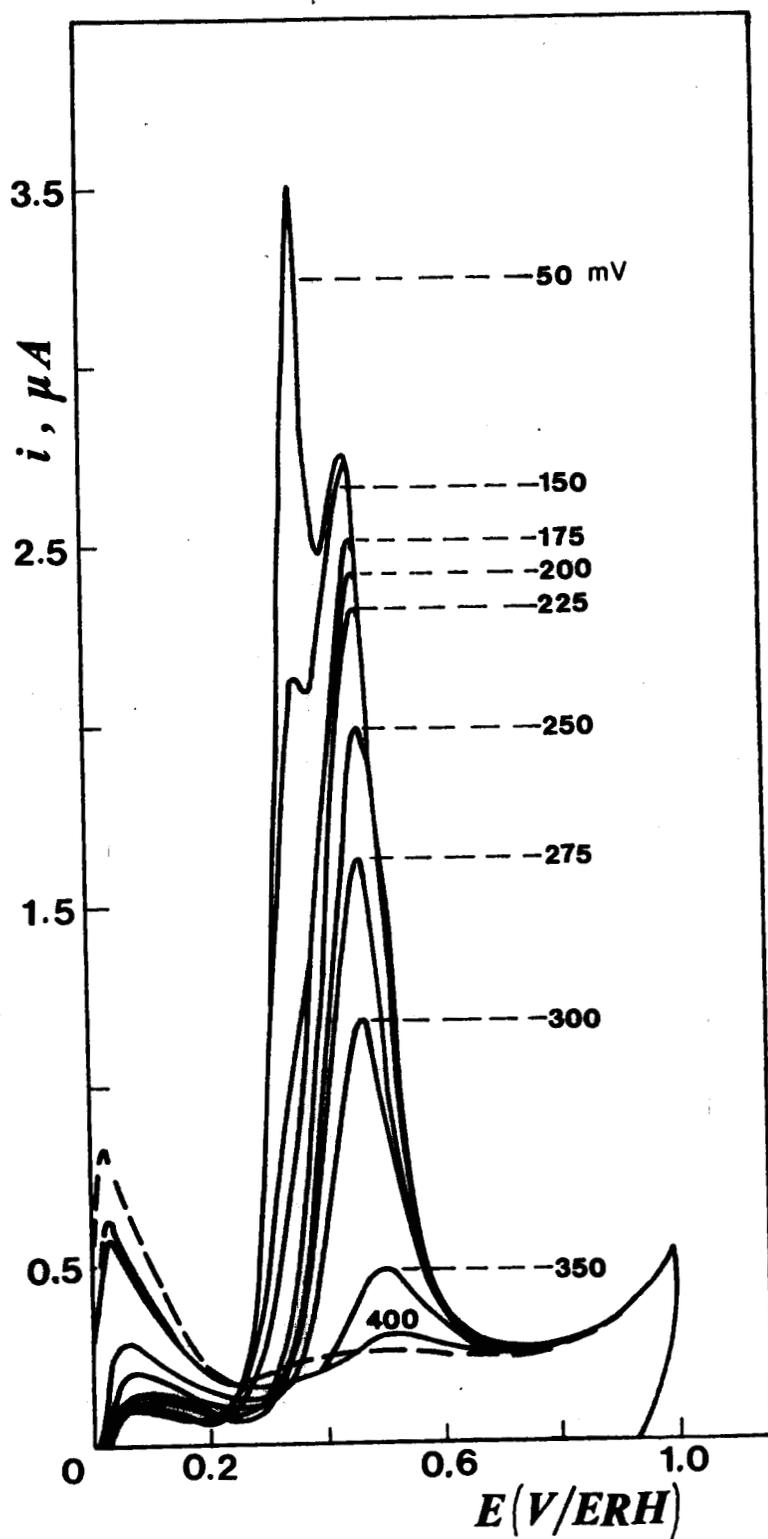


Figura 27. Perfiles potenciodinámicos para la oxidación de ad-átomos de Cu sobre Ru "D", como una función del potencial de depósito. H_2SO_4 1N a $25^\circ C$, $t_{dep} = 60$ min/perfil, $Cu^{2+} = 5 \cdot 10^{-6} M$ y 20 mV/s .

La Figura 27, muestra varios aspectos interesantes. Para los potenciales de depósito más positivos, se desarrolla un pico de potencial con un $\Delta E = 0.275V$ que caracteriza el depósito de Cu a subpotencial sobre Ru, y un segundo pico de potencial a $\Delta E = 0.188V$ que se empieza a desarrollar a potenciales de depósito próximos al potencial termodinámico de Cu para la concentración utilizada, $E_{Cu/Cu^{2+}}$, $5 \times 10^{-6}M = 0.181V$. Este segundo pico de potencial crece con el tiempo de depósito, haciéndose asimétrico por su lado izquierdo, lo que indica ya una contribución debida a la oxidación de Cu en multicapas. Así mismo, se puede observar que en este caso extremo no hay un abatimiento completo de la región anódica de hidrógeno, como es el caso típico mostrado en las Figuras 22 y 23, para el electodo A.

Las cantidades de electricidad asociadas a cada perfil de oxidación, son representadas como una función del potencial de depósito generando así, como se mostró anteriormente, la isoterma de adsorción correspondiente. Los resultados para los cuatro electrodos de Ru comparados, A, B, C y D están resumidos en la Figura 28. La observación más relevante en esta figura es que la forma típica de la isoterma de adsorción se pierde conforme el valor del factor de rugosidad se incrementa. Un hecho análogo al que se presenta, cuando la concentración de $CuSO_4$ en solución es elevada (Figura 26 c).

V.3 Interpretación y discusión de resultados

Los resultados obtenidos para el sistema Cu/Ru muestran, que es posible la formación de una monocapa electroquímica de ad-átomos de Cu sobre la superficie expuesta de Ru, como una

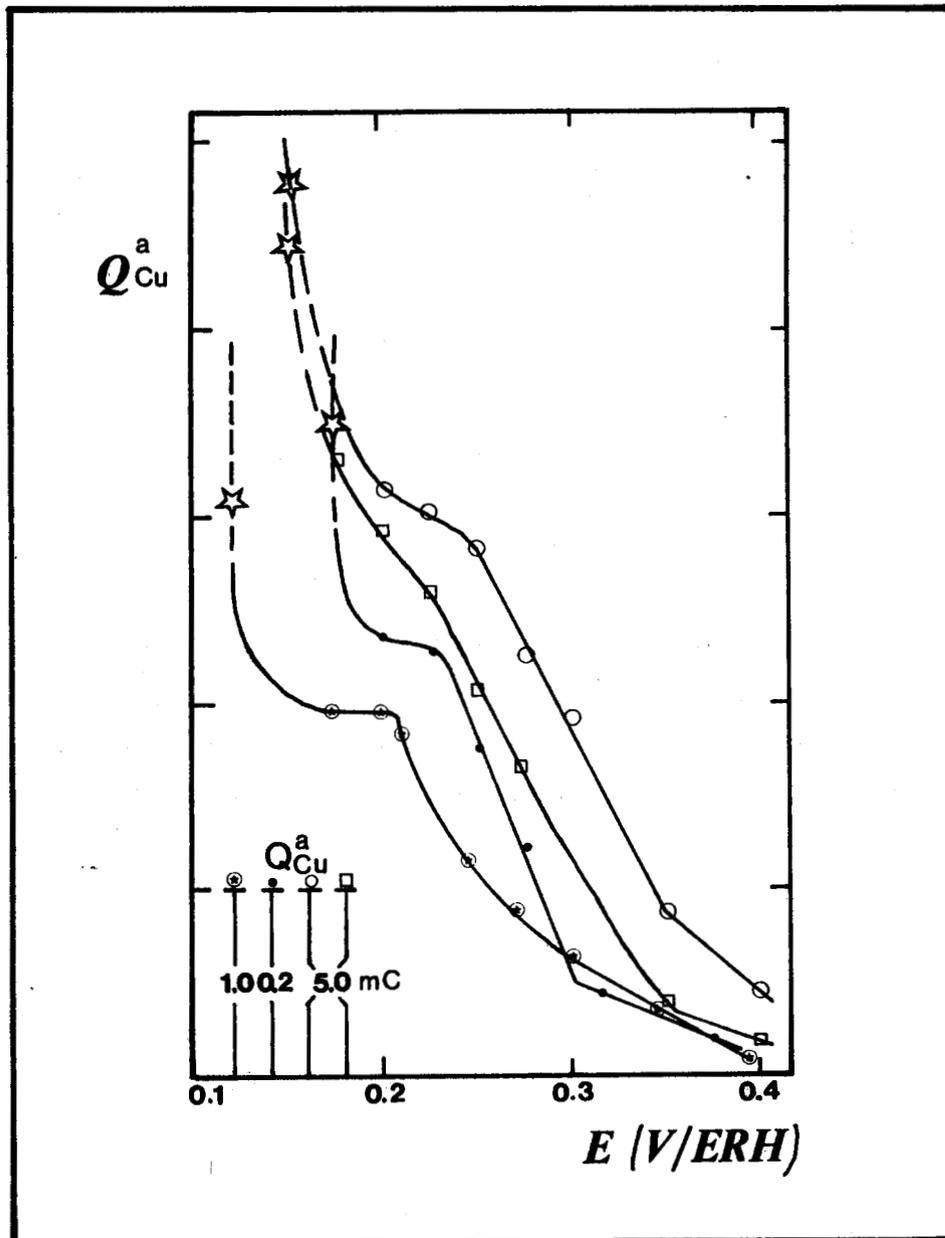


Figura 28. Isotermas de adsorción de ad-átomos de Cu sobre los electrodos de Ru "A" ($Cu^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} M$), "B" ($Cu^{2+} = 1 \cdot 10^{-5} M$), "C" ($Cu^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} M$) y "D" ($Cu^{2+} = 5 \cdot 10^{-6} M$).

consecuencia del efecto del depósito de Cu a subpotencial. Las evidencias que justifican esta afirmación, se presentan a continuación:

- La formación de depósitos de Cu a potenciales más positivos que el potencial termodinámico correspondiente (tomando en cuenta la concentración de CuSO_4 en solución), indica que el depósito de átomos de Cu se ve favorecido por la adsorción de los mismos, sobre la superficie expuesta de Ru. La aparición de un pico de oxidación con

$\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$, $xM = 0.500V - 0.241V = 0.260V$, Figura 22, confirma este hecho. A este fenómeno se le conoce con el nombre de Depósito a Subpotencial (DSP).

- El hecho de que la cantidad de Cu depositado a potenciales más positivos que el termodinámico, sea independiente del tiempo de depósito, a partir de un tiempo dado (~40 min.), mientras que la cantidad de Cu depositada a potenciales iguales o menores al termodinámico, sea una función directa del tiempo de depósito, justifica que el proceso determinante del depósito de Cu a subpotencial es la formación de ad-átomos de Cu sobre Ru.

- La independencia de Q_{Cu}^a con el tiempo de depósito a subpotencial (Figura 24), indica que a partir de una cantidad dada de Cu formada, ya no es posible depositar más a pesar de la concentración de iones Cu^{2+} en solución. Esto significa que, energéticamente sólo es posible formar el depósito de una cantidad bien definida de Cu, para las condiciones establecidas, lo que se traduce como un recubrimiento específico de la superficie de Ru por ad-átomos de Cu.

- El aumento de Q_{Cu}^a cuando el potencial de depósito a

subpotencial tiende al valor termodinámico, a una concentración de iones Cu^{2+} definida, muestra que la reducción de los iones Cu^{2+} sobre la superficie expuesta de Ru, para aumentar la cantidad de ad-átomos de Cu sobre la misma, es un proceso energéticamente más difícil. Lo cual es lógico, si se considera que el proceso de adsorción es cada vez más difícil, a medida que el grado de recubrimiento de la superficie expuesta aumenta.

- La aparición de una meseta en las curvas Q_{Cu}^a vs E, (Figuras 25 y 26 a,b), indica que a pesar de que se proporciona más energía al sistema, ya no es posible depositar más Cu a subpotencial sobre la superficie. Esto significa que ha no hay más sitios disponibles para que el Cu se adsorba, por lo tanto se ha alcanzado el recubrimiento a la monocapa desde el punto de vista electroquímico.

- El aumento pronunciado en cantidad de Q_{Cu}^a , a potenciales más negativos a los correspondientes a la meseta, indica que el depósito ya no es función del recubrimiento de la superficie. Esto se debe a que el proceso determinante del depósito pasa, de la formación de enlaces depósito-substrato (Cu/Ru) a la formación de enlaces depósito-depósito (Cu/Cu), esto es confirmado por la variación continua de la cantidad de Cu depositada con el tiempo.

- El hecho de que no aparezca una meseta en las curvas Q_{Cu}^a vs E, para altas concentraciones de iones Cu^{2+} en solución (Figura 26 c), o para factores de rugosidad elevados (Figura 28), indica que el depósito Cu/Cu es formado aún antes de que la monocapa electroquímica tenga un grado de recubrimiento igual a uno. Para el primer caso, la alta concentración de iones Cu^{2+} en solución provoca que el potencial

termodinámico aumente, situándose a un valor de potencial más positivo que el de formación de la monocapa, el cual no cambia con la concentración pues depende significativamente de la interacción Cu-Ru. Para valores altos del factor de rugosidad, la formación de estructuras porosas restringe la difusión de iones Cu^{2+} como ha sido observado por Scortichini y col. (105) en sistemas Cu/Pt; esta restricción provoca un desplazamiento negativo del potencial de formación de la monocapa, de tal manera que el potencial termodinámico quede situado a un valor más positivo, favoreciendo con esto el crecimiento en multicapas de Cu.

- La presencia de dos picos de oxidación del Cu (Figuras 23 y 27) , depositado previamente a subpotencial, indica la existencia de dos estados de adsorción energéticamente diferentes de ad-átomos de Cu sobre Ru. Algunos autores asignan estos picos de oxidación, a la desorción de Cu proveniente de planos con orientación cristalográfica diferente (105). Esto último no es válido en sistemas policristalinos, puesto que se tiene una superposición de los tres planos simples del cristal. Para el sistema Cu/Pt Kolb y col. (106), sugieren que la aparición de estos picos de oxidación se deben a que la estructura inicial de la capa de ad-átomos de Cu cambia a una estructura más densa. Esta explicación es aplicable al sistema Cu/Ru (17). Esto se confirma por el hecho de que a un mismo valor de potencial de depósito aparece, para tiempos cortos, el pico de oxidación del Cu más fuertemente adsorbido (0.500V), y conforme el tiempo de depósito aumenta se desarrolla el pico de oxidación del Cu débilmente adsorbido (0.335V).

- En la parte ascendente de las isothermas electroquímicas, se observa la aparición de un cambio de pendiente. Para

valores del potencial de depósito más positivos al cual se da el cambio de pendiente, se presenta un solo pico de potencial en el perfil de oxidación de Cu (Figura 23), sin importar el tiempo de depósito; mientras que para valores más negativos, el perfil potenciodinámico exhibe dos picos de oxidación a subpotencial para tiempos largos de depósito (Figuras 23 y 27). Este cambio de pendiente, indica un cambio en el mecanismo de llenado de la superficie expuesta de Ru por ad-átomos de Cu. Para valores bajos del factor de rugosidad, este cambio se presenta cuando la cantidad de Cu adsorbido a subpotencial, alcanza un valor alrededor del 30-40% del correspondiente a la meseta (Figura 28, curva A) corroborando la afirmación del punto anterior. Para valores altos del factor de rugosidad este porcentaje disminuye (Figura 28, curva D), indicando que la reestructuración de la capa de Cu, inicialmente adsorbida, a una capa de ad-átomos de Cu más densa, es función de las características rugosas de la superficie expuesta de Ru.

CAPITULO VI

ESTIMACION DEL AREA REAL EXPUESTA DE LOS ELECTRODOS
DE RUTENIO UTILIZADOS

VI.1 *Introducción*

Una de las consecuencias prácticas que resultan de llevar a cabo una caracterización superficial, es la estimación del área real expuesta de los electrodos estudiados. Esta estimación es importante ya que como sabemos, en los estudios de la cinética de las reacciones electroquímicas es muy importante conocer la densidad de corriente que atraviesa el electrodo, donde se llevan a cabo estas reacciones. Para conocer esta densidad de corriente, es necesario determinar con la mayor precisión posible, el área real expuesta del electrodo. Las técnicas más comunes para este propósito han sido expuestas con detalle en el Capítulo II.

A fin de determinar el área real expuesta de los electrodos de Ru aquí estudiados, se llevó a cabo el cálculo de la misma, tanto por el método sugerido por Woods y col. (15), a partir de las curvas potenciodinámicas en H_2SO_4 1N, así como por la información obtenida de los estudios experimentales de la disolución de Cu previamente depositado a subpotencial.

VI.2 Método propuesto por Woods y col. (15).

Para hacer el cálculo del área real expuesta de los electrodos de Ru, de acuerdo al método propuesto por Woods y col., se procedió de la manera siguiente: a partir de las curvas Q_0^a vs E para cada electrodo (Figuras 21), se determinó el valor de Q_0^a al cambio de pendiente, correspondiendo este valor según Woods y col., a la cantidad de electricidad requerida para formar una monocapa de oxígeno en una estequiometría O/Ru de 1:1. Lo anterior viene como resultado de suponer que en el intervalo considerado, la única especie oxigenada formada es RuO.

Así, para el electrodo A tenemos:

$$Q_0^a \text{ (mc)} = 2730 \text{ } \mu\text{C},$$

como el estándar convencional para la conversión de carga en área real para Ru es (15)

$$Q_{\text{Ru}}^0 = 251 \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

para un proceso de un electrón, tenemos que

$$A_{\text{Ru}} \text{ (RuO)} = \frac{Q_0^a \text{ (mc), } \mu\text{C}}{n \times 251 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}} = \frac{2730 \text{ } \mu\text{C}}{2 \times 251 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}} = 5.44 \text{ cm}^2$$

siendo n el número de electrones transferidos, que para oxígeno en la estequiometría 1:1 con Ru, serán dos.

De la geometría del electrodo tenemos que:

$$A_{\text{geom}} = 1.60 \text{ cm}^2, \text{ y puesto que } A_{\text{Ru}}(\text{RuO}) = 5.44 \text{ cm}^2$$

entonces,

$$f_{\text{Ru}} = \frac{\text{Area real}}{\text{Area geom}} = \frac{5.44 \text{ cm}^2}{1.60 \text{ cm}^2} = 3.4$$

que representa el factor de rugosidad de la superficie expuesta de Ru.

Los resultados obtenidos para los cuatro electrodos estudiados, se resumen en la Tabla 7.

VI.3 Método propuesto en esta investigación

VI.3.1 Primera Aproximación

A diferencia del método anterior, supondremos ahora que la cantidad de electricidad asociada al Cu depositado a subpotencial, en la región de la meseta de las isoterms de adsorción correspondientes (Figuras 28), representa la carga requerida para formar una monocapa de ad-átomos de Cu electroadsorbidos. El cálculo se desarrolla análogo al precedente, y los resultados se resumen en la Tabla 8.

T A B L A 7 : RESULTADOS DE LOS VALORES OBTENIDOS POR EL -
 METODO, DE WOODS PARA EL AREA DE Ru Y θ_H (Ru).

ELECTRODO	Q_H^a / mC	Q_O^{mc} / mC	θ_H^*	A_{Ru}^{RuO} / cm ²	f_{Ru}
A	0.06	0.28	0.44	0.57	0.4
B	0.12	0.29	0.82	0.58	2.1
C	3.11	11.42	0.54	22.75	14.5
D #	9.02	9.70	1.86	19.32	24.5

: LOS VALORES REPORTADOS AQUÍ, SON ESTIMADOS TEÓRICAMENTE

* : GRADO DE RECUBRIMIENTO POR HIDRÓGENO A 0.03V, Y EN LA -
 CONSIDERACIÓN DE QUE Q_O^{mc} REPRESENTA LA CARGA ASOCIADA A
 LA MONOCAPA DE OXÍGENO; $\theta = Q_H^a / Q_O^{mc} (2e^-)$.

TABLA 8. Valores característicos de las superficies de Ru de los electrodos A, B, C y D, calculados con la primera aproximación (†).

Electrodo	Q_{Cu}^{mc} , mC	$A_{Ru}(RuCu)$, cm^2	f_{Ru}
A	1.96	3.90	2.4
B	0.46	0.92	3.3
C	15.86	31.59	20.1
D*	16.53	32.93	41.7

* Los valores reportados son estimados.

† Considerando como estándar convencional:

$$Q_{Ru}(1e^-) = 251 \mu C cm^{-2}$$

VI.3.2 Segunda Aproximación

La estimación del área real que será desarrollada a continuación, se basa en las consideraciones siguientes:

- i) el área promedio ocupada por átomo de Ru, en una superficie policristalina es: $\sim 9.04 \text{ \AA}^2$ (107),
- ii) la relación entre los radios atómicos de Cu y Ru es de $1.34 \text{ \AA} \text{ Ru} / 1.28 \text{ \AA} \text{ Cu} = 1.05$, lo que permite suponer una estequiometría entre ellos de 1:1, en donde

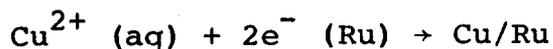
la monocapa de ad-átomos de Cu electroadsorbida adquiere la geometría superficial del Ru, y

iii) todos los sitios superficiales activos han sido cubiertos.

Así el cálculo del área real para el electrodo B por ejemplo, se desarrolla de la manera siguiente: de los datos de la Tabla 8 anterior, tenemos que

$$Q_{\text{Cu}}^{\text{mc}} (\text{B}) = 465 \mu\text{C/experimentales}$$

debido a que por cada Coulombio de carga se transforma media mol de iones Cu^{2+} , según la reacción



entonces, el número de átomos de Cu que forman la monocapa son:

$$N_{\text{Cu}}^{\text{T}} = \frac{Q_{\text{Cu}}^{\text{mc}}, \text{ C}}{2 \times e, \text{C/át.}} = \frac{465 \times 10^{-6} \text{ C}}{2 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C/át.}} = 1.45 \times 10^{15} \text{ át. Cu}$$

siendo estos depositados a recubrimiento uno, ya que el equivalente eléctrico del Cu es 1/2 debido a la reacción anterior.

De la consideración (ii), el valor de N_{Cu}^{T} representa así

mismo, el número de átomos de Ru superficiales y activos para el depósito de Cu; es decir $N_{Cu}^T = N_{Ru}^S = 1.45 \times 10^{15}$ át. de Ru en superficie. De la consideración (i) tenemos entonces:

$$1.45 \times 10^{15} \text{ át. Ru} \left(\frac{9.04 \times 10^{-16} \text{ cm}^2}{1 \text{ át. Ru}} \right) = 1.31 \text{ cm}^2$$

es decir,

$$A_{Ru}^r(\text{RuCu}) = 1.31 \text{ cm}^2$$

y dado que, $A_{\text{geom}}(B) = 0.28 \text{ cm}^2$ entonces

$$f_{Ru}^B = \frac{\text{Area real } (A_{Ru}^r), \text{ cm}^2}{\text{Area geom. cm}^2} = \frac{1.31 \text{ cm}^2}{0.28 \text{ cm}^2} = 4.7$$

Al igual que en los casos anteriores, el cálculo para los demás electrodos se efectúa de manera análoga, y los resultados se resumen en la Tabla 9. A fin de poder hacer com-

TABLA 9. Valores característicos de las superficies de Ru de los electrodos A, B, C y D calculados con la segunda aproximación.

Electrodo	Q_{Cu}^{mc} , mC	$N_{Cu}^T = N_{Ru}^S$	át. g. Cu	A_{Ru}^r , cm ²	f_{Ru}
A	0.98	6.12×10^{15}	10.16×10^{-9}	5.53	2.8
B	0.23	1.45×10^{15}	2.41×10^{-9}	1.31	4.7
C	7.93	49.50×10^{15}	82.19×10^{-9}	44.75	28.5
D*	8.26	51.56×10^{15}	85.61×10^{-9}	46.61	59.0

*Los valores reportados son estimados

paraciones con la literatura, se presentan en la misma Tabla 9, los valores correspondientes a los át. g. de Cu electroadsorbidos para cada electrodo estudiado.

Para comparar los tres métodos de cálculo anteriormente desarrollados, los resultados obtenidos para cada uno de ellos y para cada electrodo estudiado, se resumen en la Tabla 10.

VI.4 Interpretación y discusión de resultados

La comparación de los cálculos, que permiten estimar el área real expuesta de los electrodos de Ru utilizados, muestra que el depósito de Cu a subpotencial forma una monocapa de grado de recubrimiento igual a uno y es por tanto el método más confiable para llevar a cabo dicha estimación. Los aspectos que justifican esta afirmación son los siguientes:

- De la Tabla 10, se observa que el área calculada a partir del método sugerido por Woods, para el electrodo de Ru con más bajo factor de rugosidad, es menor que el área geométrica del mismo. Esto significa que: i) o no se ha formado una monocapa de oxígeno adsorbido al potencial de cambio de pendiente (de la curva Q_0^a vs E), o bien ii) el valor utilizado como estándar convencional para Ru ($Q_{Ru}^0 = 251 \mu\text{C cm}^{-2}$) es superior al valor real.

- El hecho de que el área calculada a partir de la monocapa electroquímica de Cu, tomando como referencia el mismo estándar convencional para Ru, sea siempre superior que el área calculada por el método de Woods y col., muestra de una manera contundente, que no hay formación de una monocapa de

Tabla 10. Resumen de los valores característicos de las superficies de los electrodos de Ru estudiados, calculados respectivamente con los tres métodos

ELECTRODO	A_{geom} cm ²	A_{Ru}^{RuO} cm ²	f_{Ru}^{RuO}	A_{Ru}^{RuCu} cm ²	f_{Ru}^{RuCu}	* O/Ru %	A_{Ru}^r cm ²	f_{Ru}^r	* O/Ru %
A	1.60	0.57	0.4	3.90	2.4	14.6	5.53	2.8	10.3
B	0.28	0.58	2.1	0.92	3.3	63.0	1.31	4.7	44.3
C	1.57	22.75	14.5	31.59	20.1	72.0	44.75	28.5	50.8
D[#]	0.79	19.32	24.5	32.93	41.7	58.7	46.61	59.0	41.4

: LOS VALORES REPORTADOS AQUÍ, SON ESTIMADOS TEÓRICAMENTE

* : RECUBRIMIENTO REAL POR OXÍGENO, AL CAMBIO DE PENDIENTE

oxígeno adsorbido sobre la superficie expuesta de Ru al cambio de pendiente.

- Las áreas calculadas utilizando la monocapa electroquímica de Cu, son siempre superiores cuando la estimación se efectúa a través de la segunda aproximación. Esto significa que la carga asociada a la unidad de área de Ru, para un proceso de intercambio de un electrón, es inferior que la utilizada en los cálculos de área precedentes (método de Woods y primera aproximación). De los valores obtenidos para el área, a partir de la segunda aproximación, Q_{Ru}^0 tiene el valor de $177 \mu\text{C cm}^{-2}$, a diferencia del utilizado con anterioridad: $251 \mu\text{C cm}^{-2}$.

- Este último valor, sugerido por Woods como estándar convencional para la conversión de carga en área real, es obtenido considerando únicamente la densidad de sitios en un cm^2 , para el plano basal 001 de la estructura cristalina hexagonal del Ru y para un proceso de intercambio de un electrón. Evidentemente, esto es válido para estructuras monocristalinas cuyo plano preferencial expuesto es el 001, más no lo es en el caso de estructuras policristalinas en donde todos los planos están presentes.

- Para superficies policristalinas, el valor más adecuado de la carga de adsorción asociado a una unidad de área real, debe tomar en consideración la densidad de sitios de los diversos planos cristalográficos preferenciales expuestos. Es una práctica general asumir, que la superficie expuesta consiste de una distribución igual de los tres planos con índice de Miller bajo, esto es, los planos 001, 011 y 111 (74). Para el caso particular del Ru, tenemos la Tabla 11 siguiente:

TABLA 11. Datos cristalográficos de la superficie de Ru

Plano Cristalográfico	Densidad de sitios átomos/cm ²	Carga asociada para el intercambio de $1e^-$ $\mu\text{C cm}^{-2}$
0 0 1	1.63×10^{15}	261
0 1 1	1.03×10^{15}	165
1 1 1	0.89×10^{15}	143
Promedio	1.18×10^{15}	189

Se puede constatar del valor de carga promedio, que para superficies policristalinas, el valor de Q_{Ru}^0 es inferior al propuesto por Woods como estándar convencional. Este valor promedio es también una aproximación al valor real de carga, pues no considera aquellos sitios con índice de Miller superior, los cuales de ser tomados en cuenta, provocarían que el valor de carga promedio fuera inferior a $189 \mu\text{C cm}^{-2}$. Lo anteriormente expuesto, justifica claramente que la cantidad calculada de $177 \mu\text{C cm}^{-2}$, representa el valor más adecuado de la carga de adsorción asociada a una unidad de área real, para un proceso de intercambio de un electrón, y debe ser por tanto, el estándar convencional utilizado para electrodos policristalinos de Ru.

La cantidad máxima de ad-átomos de Cu depositada a la monocapa, es de 1.84×10^{-9} át. g. cm^{-2} para todos los electrodos de Ru estudiados. Debido a que una superficie de un cm^2 de Ru contiene aproximadamente 2×10^{-9} át. g. de Ru (106),

se puede considerar que por cada átomo de Cu depositado en la monocapa, le corresponde un átomo de Ru en la superficie. Esto significa que: i) la monocapa de Cu adquiere la misma estructura geométrica de la superficie de Ru y, ii) que la monocapa electroquímica se aproxima a la monocapa física.

- El hecho de que para electrodos de Ru con factores de rugosidad bajos, desaparezca totalmente el pico de desorción de hidrógeno cuando se alcanza el recubrimiento máximo por ad-átomos de Cu (Figura 23), indica que todos los sitios activos para la adsorción de hidrógeno están ocupados por átomos de Cu. Esto contribuye a justificar aún más que la monocapa electroquímica es prácticamente una monocapa física.

CAPITULO VII

ESTUDIO SOBRE LA FORMACION DE ALEACIONES Pt-Ru
POR METODOS IMPULSIONALESVII.1 *Introducción*

En esta segunda parte del capítulo, se van a presentar los resultados principales obtenidos, concernientes a la determinación de los parámetros que condicionan la formación y composición de las aleaciones Pt-Ru, obtenidas electroquímicamente por codepósito.

VII.2 *Trazado de las curvas I-E a barrido lento de potencial*

Con el propósito de obtener una información primaria sobre las características de la electroformación de depósitos de Pt, Ru y Pt-Ru sobre bases de Pt, a partir de soluciones de las sales correspondientes, se trazaron las curvas de reducción a régimen de difusión estacionario, mediante un barrido lineal de potencial lento (1 mV/s) y bajo agitación magnética de la solución previamente desoxigenada.

La Figura 29, muestra las curvas corriente-potencial para la electroformación de depósitos de Pt sobre una base de platino liso, a partir de soluciones de diferente concentra-

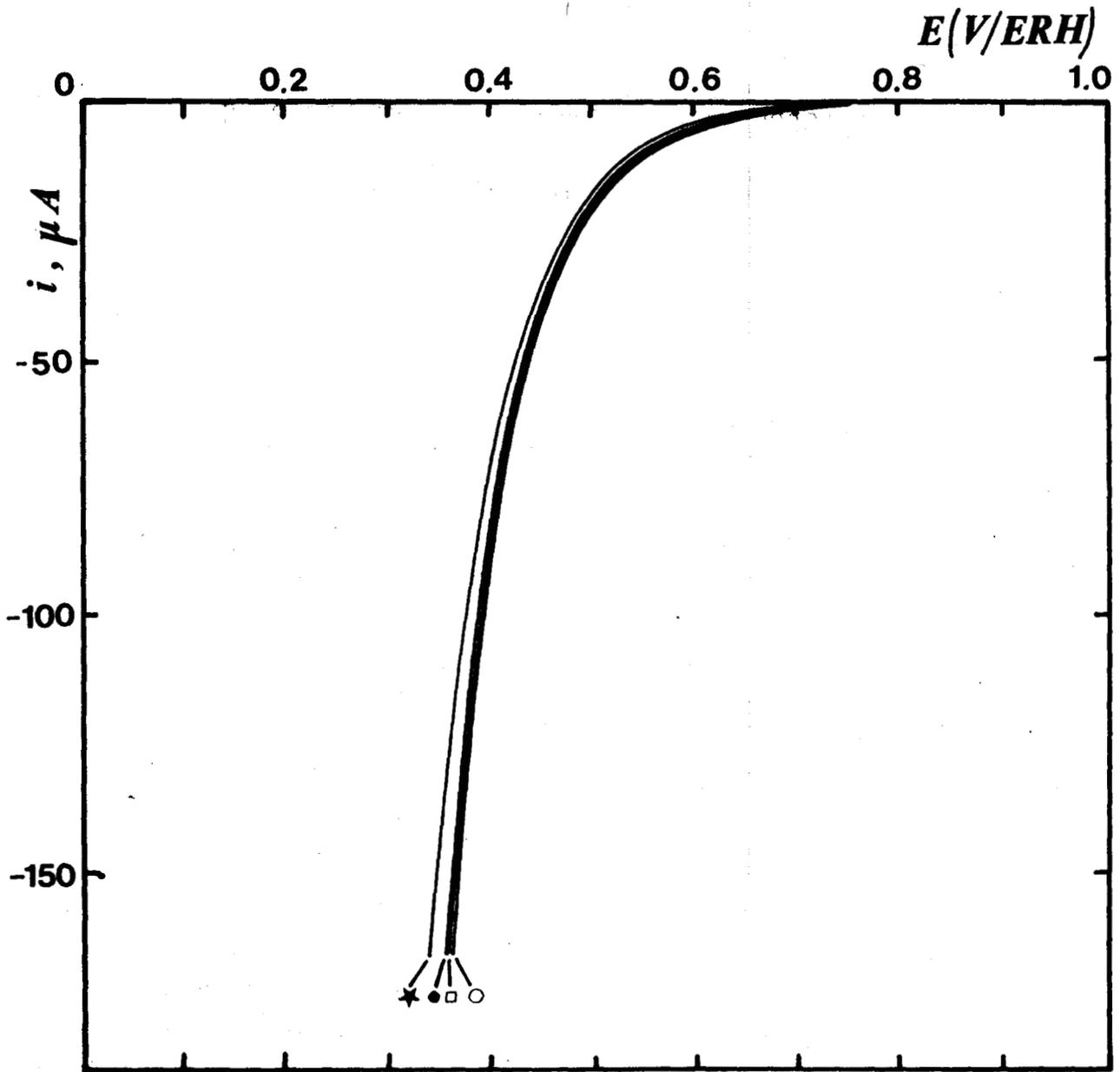


Figura 29. Curvas intensidad-potencial para la reducción de Pt(IV)/Pt , a partir de soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1N de concentración variable. $v = 1 \text{ mV/s}$, \circ Pt(IV) 0.0244M; \square Pt(IV) 0.0231M; \bullet Pt(IV) 0.0218M y \star Pt(IV) 0.0205M.

ción en $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 1N. El potencial de partida para cada una de las curvas de reducción, fue fijado al potencial a corriente nula para cada sistema Pt^{4+}/Pt . Las concentraciones de Pt(IV) en solución son tales que, bajo un volumen de solución determinado (30 ml para todas las experiencias de estudio y codepósito se establece un porcentaje atómico definido de la especie electroactiva, respecto al que tendrá en los baños electrolíticos que contienen tanto Pt(IV) como Ru(III).

TABLA 13.

Trazo de la curva I-E	$(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ M	$E_i = 0$ V/ERH	% át. Pt
0	0.0205	0.043	80
	0.0218	0.044	85
	0.0231	0.045	90
	0.0244	0.048	95

La Figura 30 muestra las curvas corriente-potencial, ahora para el proceso de electroreducción de Ru(III), también sobre una base de platino liso, a partir de soluciones de diferente concentración en $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 1N. Al igual que en el caso anterior, el potencial de partida para el barrido fue del correspondiente a corriente nula para cada sistema Ru^{3+}/Pt . También aquí, las concentraciones de rutenio en solución, para

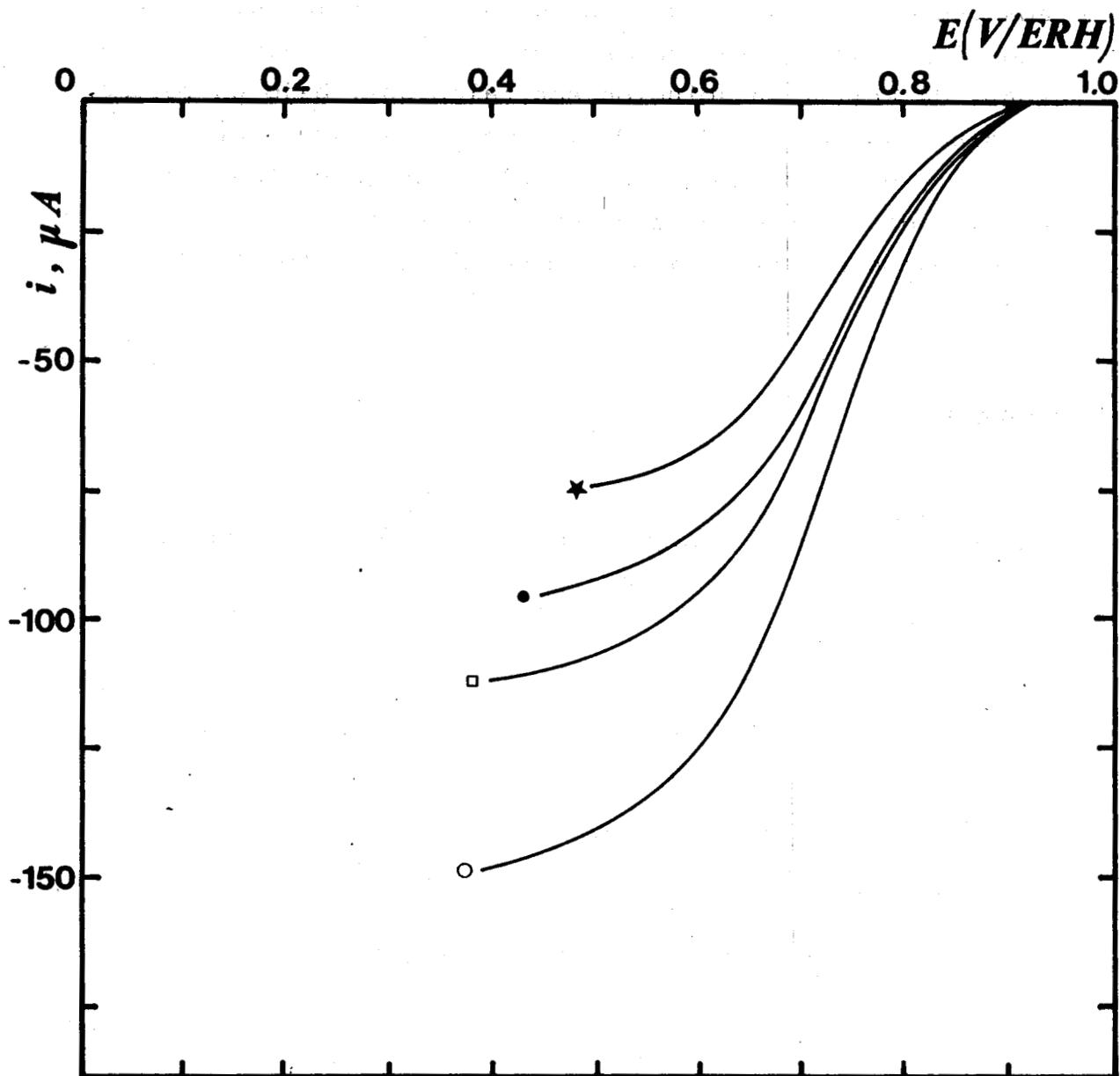


Figura 30. Curvas intensidad-potencial para la reducción de Ru(111)/Pt , a partir de soluciones de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1N de concentración variable. $v = 1 \text{ mV/s}$, \star Ru(111) 0.0013M; \bullet Ru(111) 0.0026M \square Ru(111) 0.0039M y \circ Ru(111) 0.0052M.

el mismo volumen anterior, determinan un porcentaje atómico de Ru(III) con respecto al que tendrá en los baños electrolíticos que contienen Ru(III) y Pt(IV), que serán utilizados en la electroformación de depósitos de Pt-Ru.

TABLA 14.

Trazo de la curva I-E	Sistema	(RuCl ₃) M	E _i = 0 V/ESM	% át. Ru
0	R05	0.0013	0.216	5
	R10	0.0026	0.219	10
	R15	0.0039	0.221	15
	R20	0.0052	0.224	20

En principio, estos dos conjuntos de curvas de reducción serían suficientes, de acuerdo a la literatura, para establecer el potencial de compromiso para el codepósito de Pt-Ru, a fin de obtener una "aleación" de composición próxima a la composición de la solución electrolítica. Sin embargo, como se puede observar de las figuras precedentes, no hay un sólo punto de intersección que defina el potencial, al cual ambas especies se depositarían simultáneamente en la misma relación de composición que la del baño electrolítico correspondiente. Esto es debido a que en el único punto de cruce de ambas curvas, la reducción de Ru(III) está limitada por la difusión.

Así, a fin de determinar si el platino y el rutenio de-

positaban independientemente, o codepositaban simultáneamente en una relación más bien dependiente del potencial, se trazaron las curvas de electrodepósito corriente-potencial a partir de soluciones electrolíticas, las cuáles contienen ambos iones metálicos en una relación atómica bien definida. Las soluciones electrolíticas utilizadas que contienen ambos iones, así como sus correspondientes composiciones atómicas, están dadas en la Tabla 4, del Capítulo III. La Figura 31 muestra una curva típica de la electroreducción de Pt(IV)-Ru(III), en este caso en particular para el sistema denominado PR05 de composición atómica 95% Pt(IV)-5% Ru(III). En esta misma Figura 31, se han representado también, las curvas de electroreducción para cada uno de los constituyentes en estado puro, de la misma composición que la utilizada en el sistema PR05. La comparación de esta última curva intensidad-potencial, con las correspondientes a los iones metálicos puros en solución, no permite establecer si el Pt y el Ru se depositan simultáneamente formando ya sea un codepósito, o bien una aleación. Por lo tanto, es necesario desarrollar un estudio que permita: i) saber si hay o no formación de aleaciones entre el Pt y el Ru, y en caso afirmativo, ii) qué factores controlan la formación y composición de la misma.

VII.3 *Cronoamperometría*

No obstante que las curvas I-E trazadas anteriormente, son de poca utilidad práctica en el estudio del proceso de electroformación de depósitos, ellas nos permiten establecer el programa de potencial, al cual se van a efectuar las experiencias cronoamperométricas. El programa elegido se describe con detalle, en la sección correspondiente del Capítulo III.

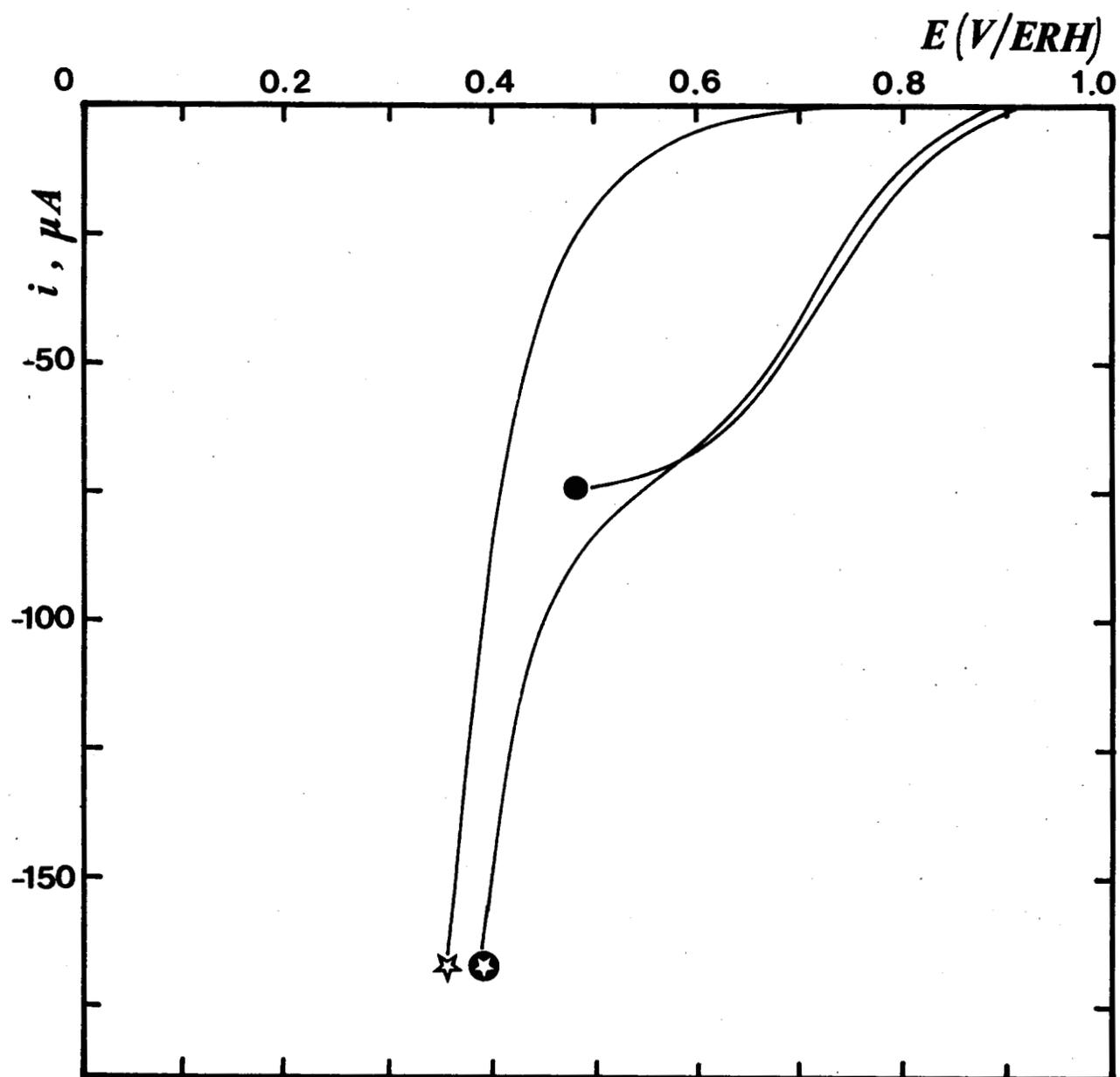


Figura 31. Curvas intensidad-potencial para la reducción de Pt(IV), Ru(III) y Pt(IV)-Ru(III) sobre bases de platino, a partir de las soluciones respectivas.

VII.3.1 Electroreducción de Ru(III)

Se llevaron a cabo las experiencias cronoamperométricas, para la electroreducción de Ru(III) sobre bases de Pt, a partir de soluciones de diferentes concentraciones de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 1N, bajo el programa de potencial previamente elegido.

La Figura 32 muestra los cronoamperogramas típicamente obtenidos, a los diversos valores de potencial del programa impuesto. En este caso en particular, correspondientes al sistema R05 (RuCl_3 0.0013M/HCl 1N).

Estas curvas cronoamperométricas, permiten el trazo de la curva I-E a un tiempo de muestreo de corriente dado ($\tau = 2.6$ ms). Es importante señalar en este punto, que las curvas I-E así obtenidas, son mucho más confiables en la obtención de los parámetros cinéticos del proceso, que aquéllas obtenidas por barrido lento de potencial con agitación (caso II-1). Esto es debido básicamente, a que en barrido lento de potencial no se tiene un régimen de difusión controlado, mientras que en la cronoamperometría, el muestreo de corriente a tiempos cortos permite asimilar las condiciones de difusión a un régimen de difusión controlado (ver Anexo II).

La curva I-E así obtenida para el mismo sistema, se muestra en la Figura 33. A fin de saber si el proceso de transferencia de carga está regido por la ecuación de Tafel, la curva I-E precedente se representa ahora como $\ln I^*$ vs η , en donde I^* es la corriente corregida por la difusión y η la polarización. Esta nueva representación se muestra en la Figura 34. La comparación de esta gráfica con la ecuación de

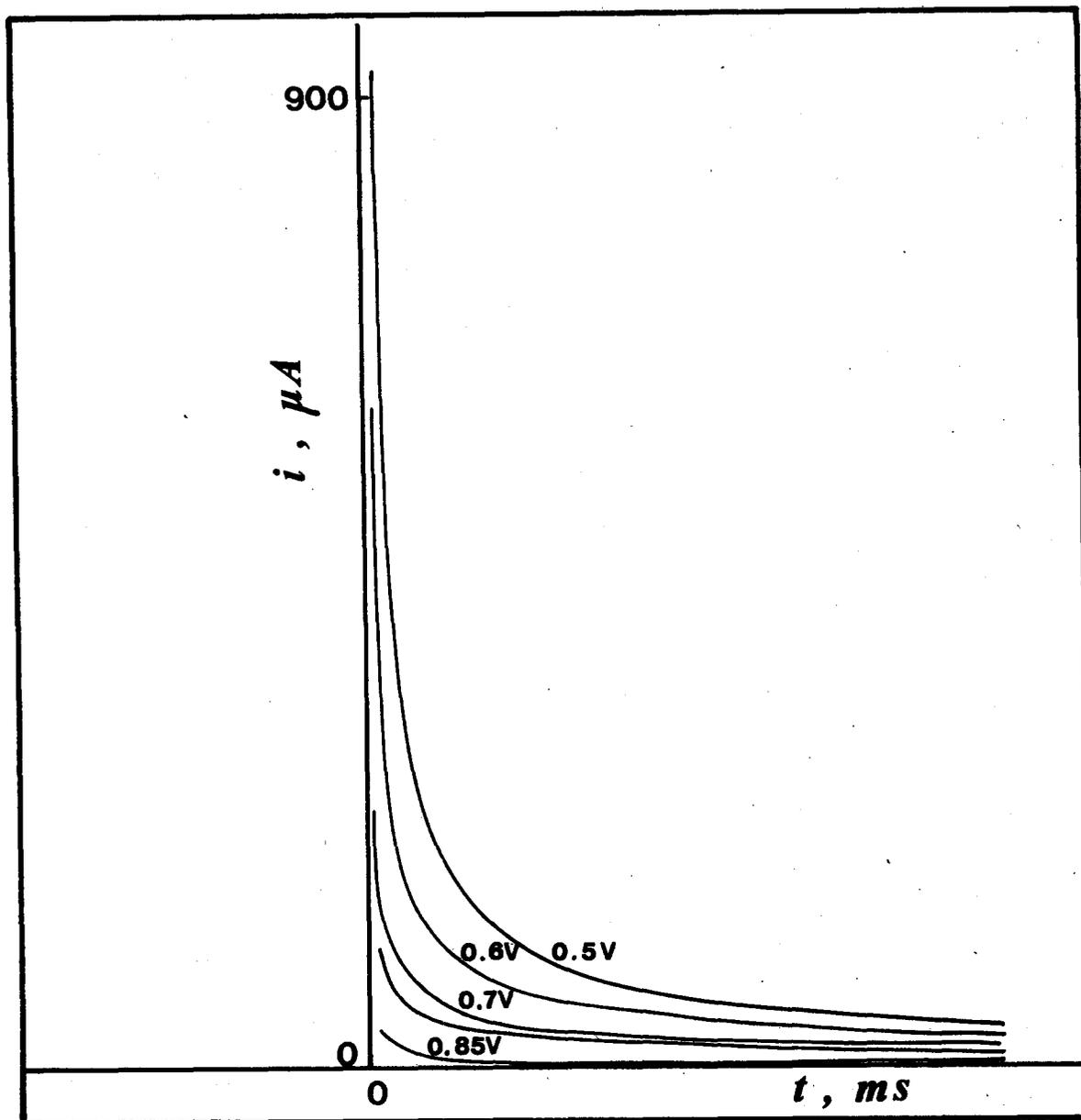


Figura 32. Curvas cronoamperométricas para el sistema R05 ($RuCl_3$ 0.0013M/ HCl 1N), obtenidas utilizando el programa impulsional mostrado en la figura 19.

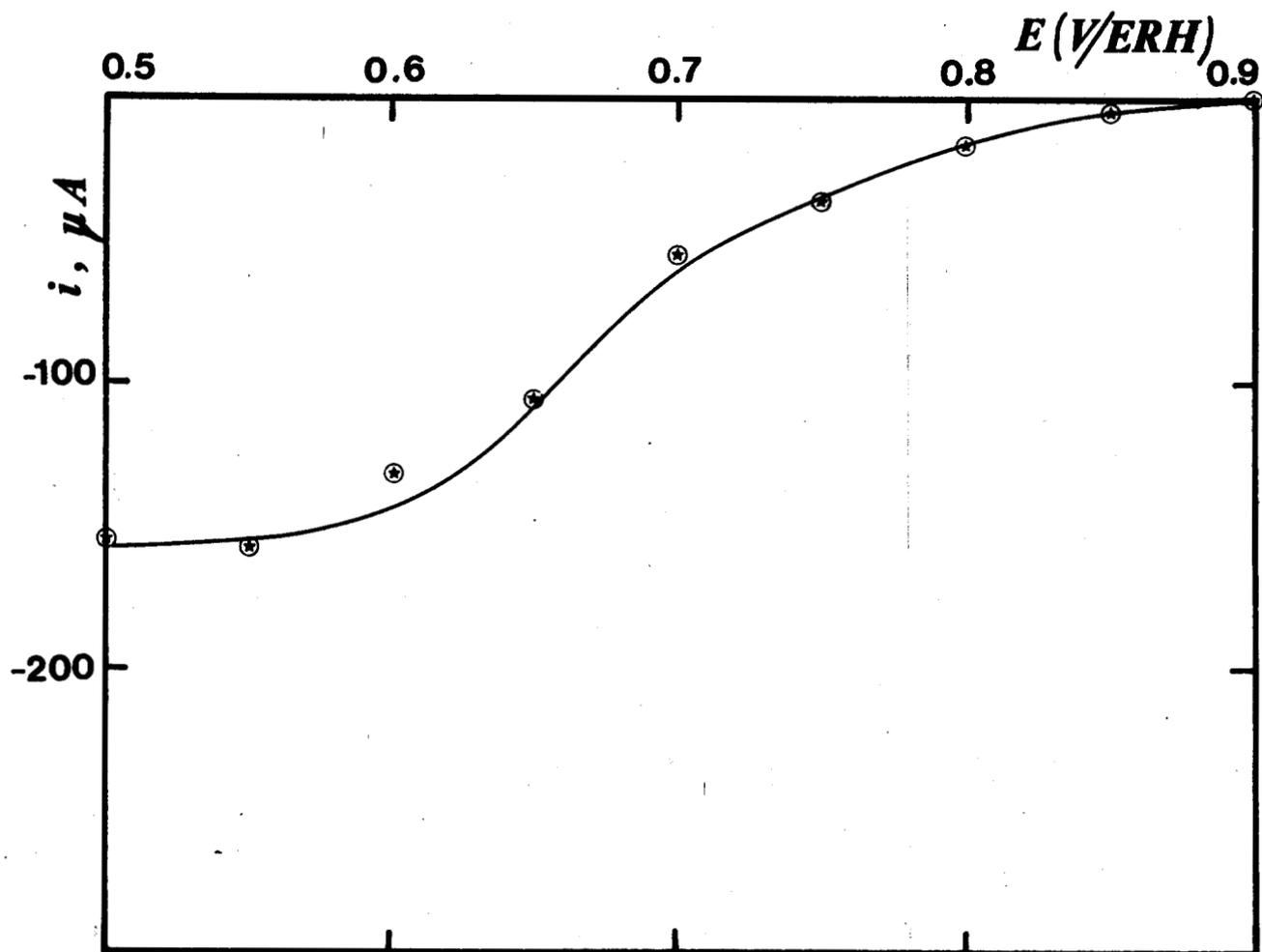


Figura 33. Curva intensidad-potencial para el sistema R05 ($RuCl_3$ 0.0013M/HCl 1N), obtenida a partir del muestreo de corriente a $\tau = 2.4$ ms, de las curvas cronoamperométricas mostradas en la figura 32.

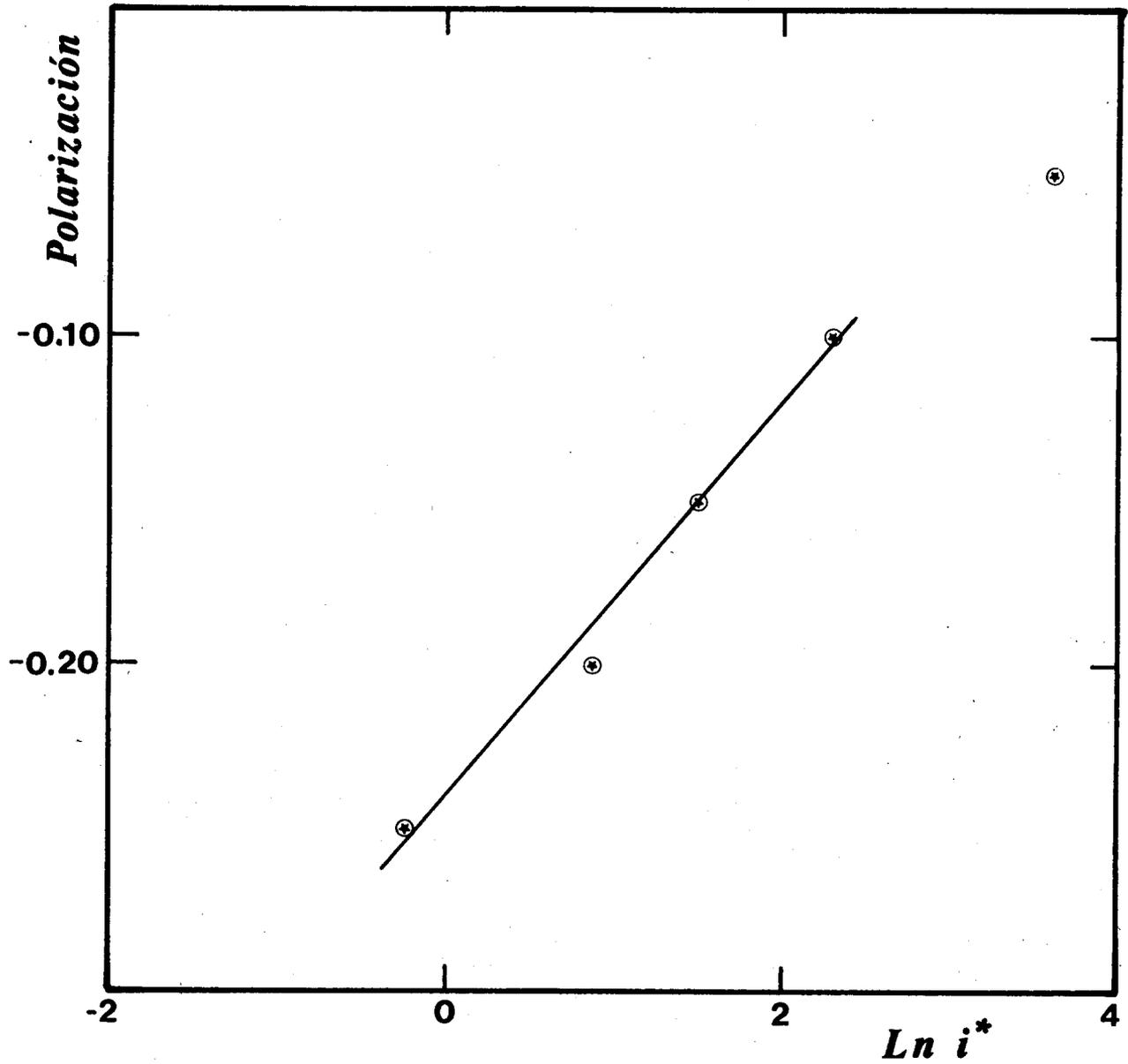


Figura 34. Pendiente de TAFEL para el sistema R05 (RuCl_3 0.0013M/HCl 1N), determinada a partir de los datos de la figura 33.

Tafel, nos permite calcular los parámetros cinéticos del proceso; los valores obtenidos para diferentes concentraciones de Ru en solución se resumen en la Tabla 15.

TABLA 15. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de Ru(III).

Sistema	(RuCl ₃ · 3H ₂ O), M	i_e	αn_α	i_o , μA
R05	0.0013	156	0.491	2.55
R10	0.0026	190	0.400	8.63
R15	0.0039	240	0.400	8.52
R20	0.0052	225	0.684	4.34

Por otro lado, para analizar lo que ocurre a tiempos largos de electrólisis, la cronoamperometría está limitada por los valores pequeños de corriente, ya que esta disminuye con el tiempo. A fin de salvar este obstáculo, es preferible hacer el trazo de la cantidad de corriente consumida en el proceso (Q), en función del tiempo, es decir hacer el trazo de la curva cronocoulombimétrica correspondiente. La curva cronocoulombimétrica obtenida para el mismo sistema R05, se muestra en la Figura 35. Esta curva se trazó a un potencial, en donde el proceso electroquímico está regido por la difusión. Para esta curva, Q varía linealmente con $t^{1/2}$, como se muestra en la misma figura, la comparación de esta con la ecuación de COTTRELL integrada permite determinar el coeficiente de difusión del Ru(III) en el medio estudiado. La Tabla 16,

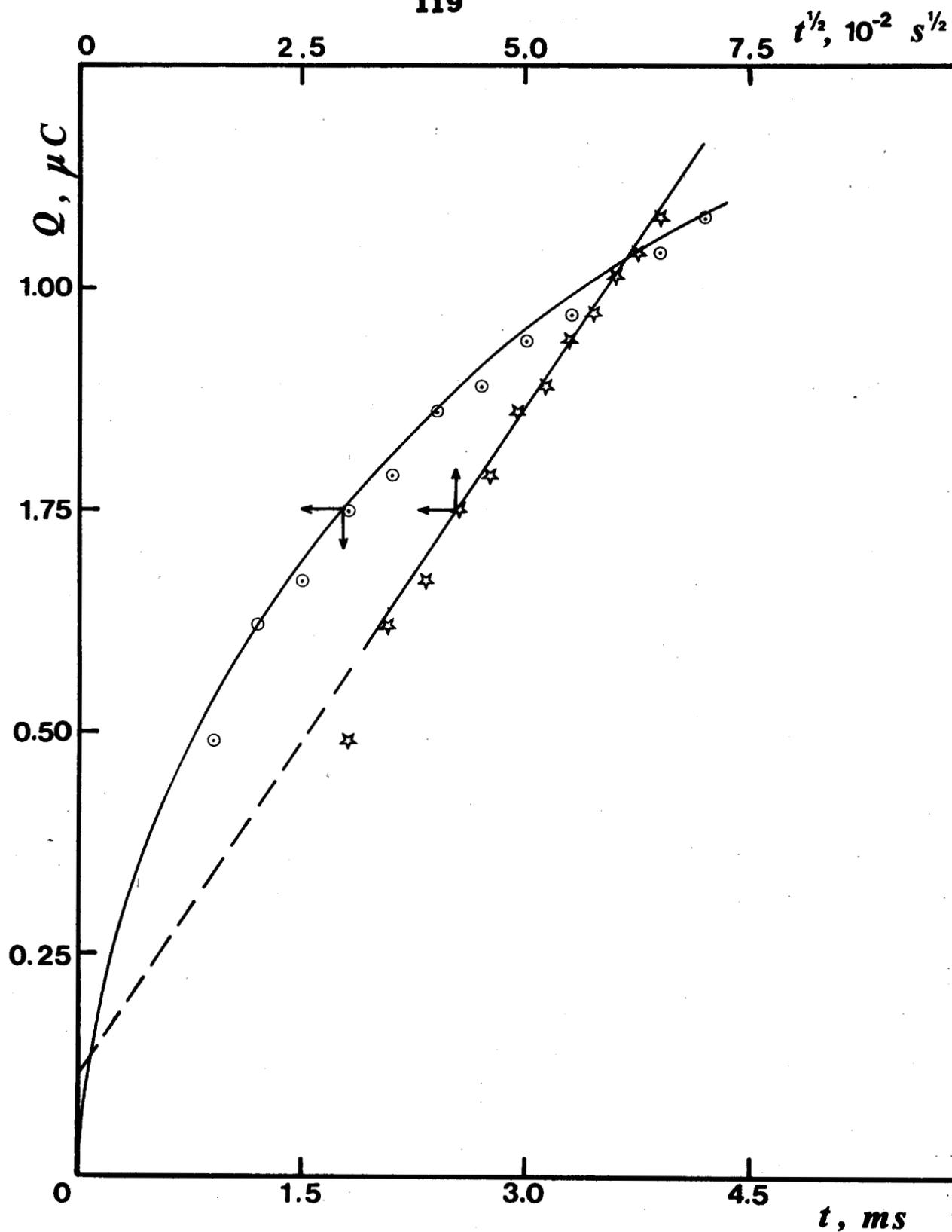


Figura 35. Curva cronocoulombimétrica y su variación con $t^{1/2}$, correspondiente al sistema R05 ($RuCl_3$ 0.0013M/HCl 1N) a $E_g = 0.50V/ERH$.

muestra los valores obtenidos para la pendiente de este tipo de figuras, así como los coeficientes de difusión de cada sistema estudiado. Se observa que el coeficiente de difusión del Ru(III) es del orden de $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

TABLA 16. Estimación del coeficiente de difusión del Ru(III)

Sistema	($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), M	$m, \text{C s}^{-1/2}$	$D_{\text{Ru(III)}}, \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
R05	0.0013	15.31	4.8×10^{-7}
R10	0.0026	18.41	2.5×10^{-7}
R15	0.0039	23.09	1.8×10^{-7}
R20	0.0052	37.77	2.7×10^{-7}

VII.3.2 Electroreducción de Pt(IV).

Debido a que las soluciones electrolíticas utilizadas en el estudio de formación de aleaciones Pt-Ru, el Pt(IV) se encuentra en una concentración muy grande, comparada con la de Ru(III), entonces la concentración de aquél prácticamente se mantiene constante al electrodo durante el proceso de codepósito. El desarrollo experimental sobre el estudio impulsional para la electroreducción de Pt(IV), fue análogo al desarrollado por la electroreducción de Ru(III), por lo que se presentarán solamente como ejemplo, la serie de curvas obtenidas como resultado para la electroreducción de Pt(IV), a

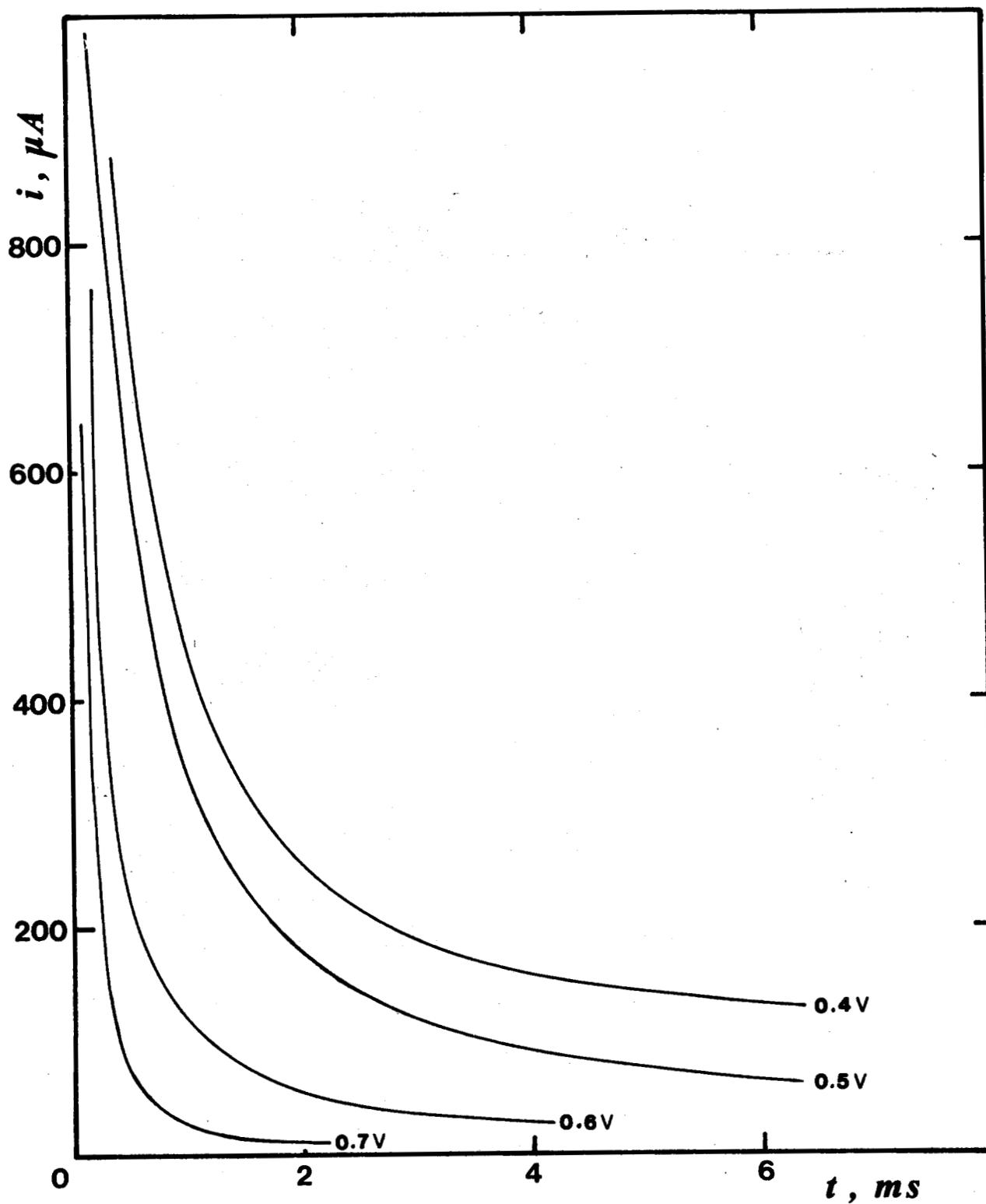


Figura 36. Curvas cronoamperométricas para el sistema P90 (H_2PtCl_6 0.0231 M/HCl 1N), obtenidas utilizando el programa impulsional mostrado en la figura 19.

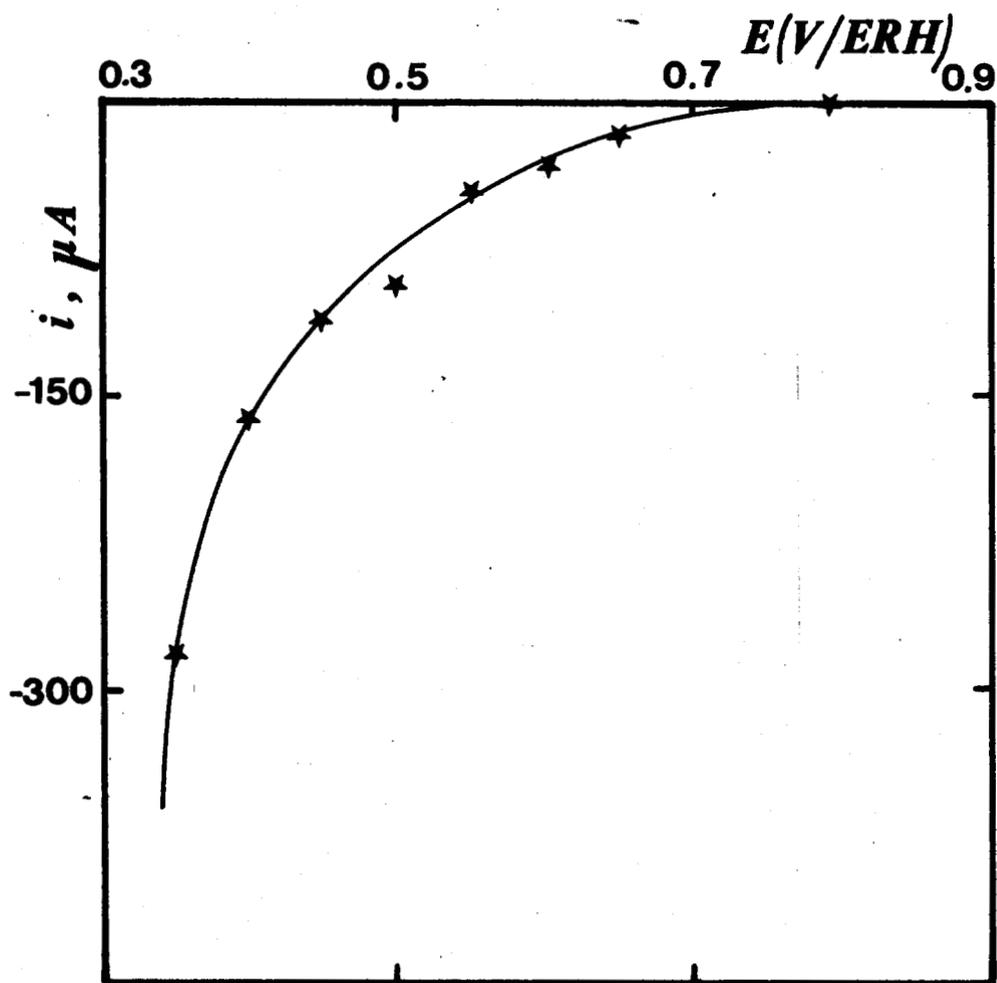


Figura 37. Curva intensidad-potencial para el sistema P90 (H_2PtCl_6 0.0231M/HCl 1N), obtenida a partir del muestreo de - - - corriente a $\tau = 4.0$ ms, de las curvas cronoamperométricas mostradas en la figura 36.

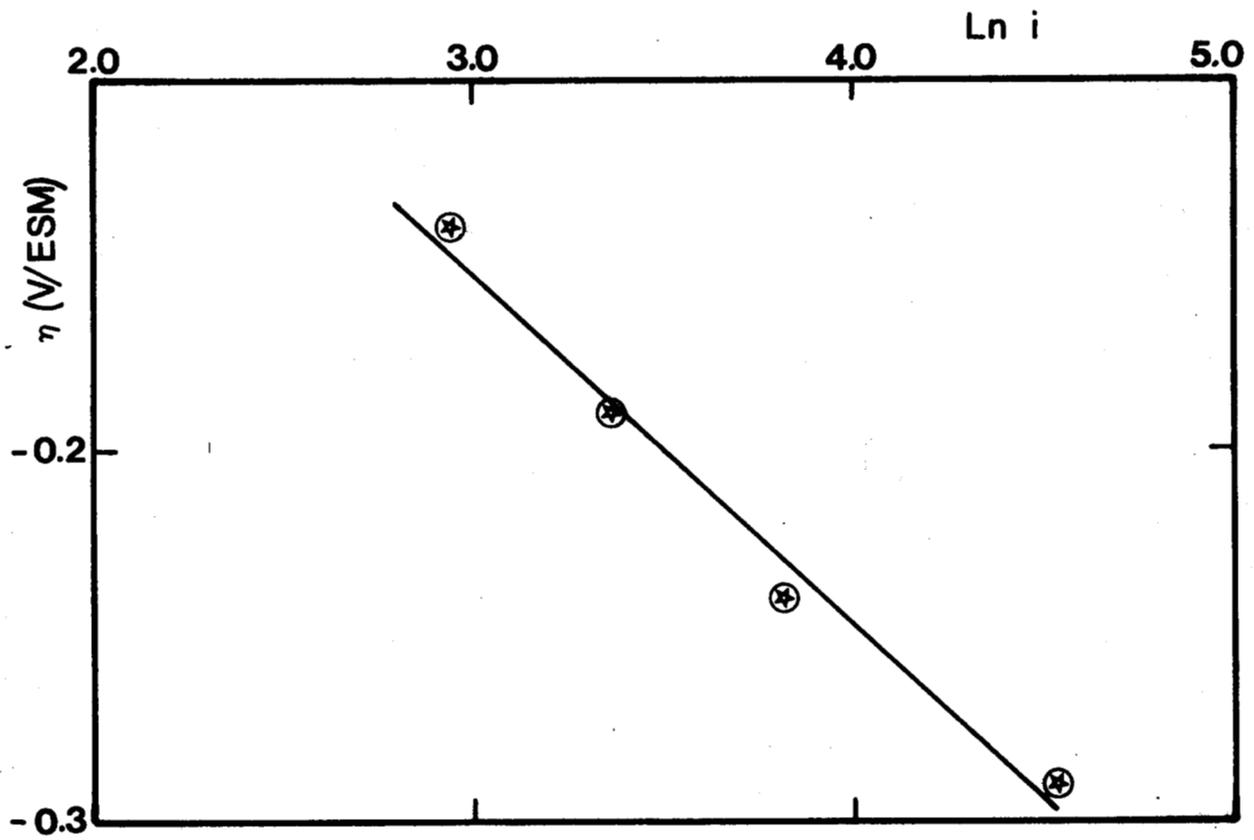


Figura 38. Pendiente de TAFEL para el sistema P90 (H_2PtCl_6 0.0231M/HCl 1N), determinada a partir de los datos de la figura 37.

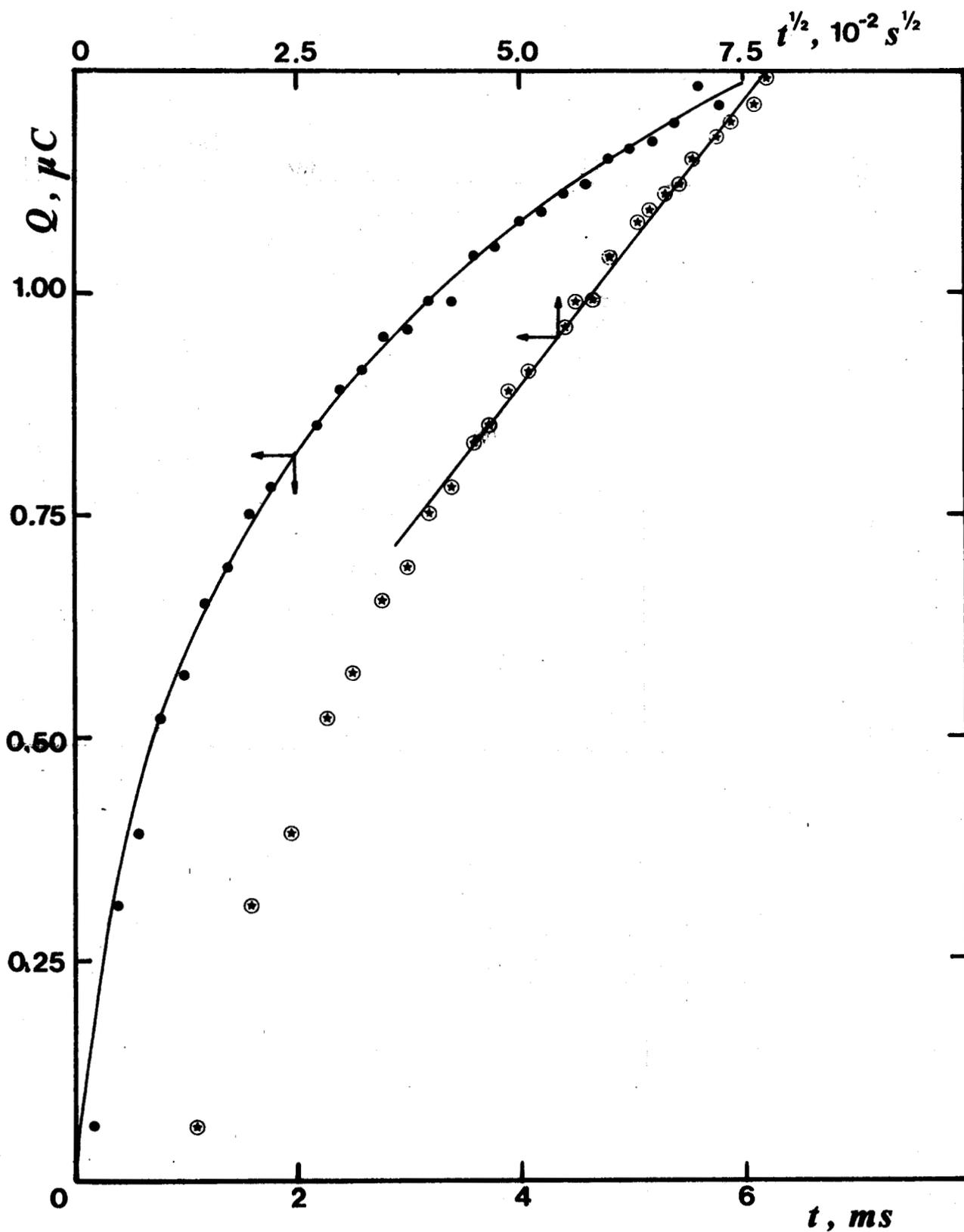


Figura 39. Curva cronocoulombimétrica y su dependencia con $t^{1/2}$, correspondiente al sistema P90 (H_2PtCl_6 , 0.0231M/HCl 1N) a $E = 0.50\text{V/ERH}$.

partir de una solución de H_2PtCl_6 0.0231 M/HCl 1N. Los resultados obtenidos con soluciones de concentraciones diferentes son similares a los presentados en este ejemplo.

VII.3.3 Electroreducción simultánea de Ru(III) y Pt(IV)

Para poner en evidencia el tipo de depósito formado cuando Pt y Ru se reducen simultáneamente, se estudió el comportamiento electroquímico de las siguientes soluciones:

TABLA 17. Composición de los baños electrolíticos de Pt(IV) y Ru(III).

Sistema	(Pt(IV), M)	% át. Pt	(Ru(III)), M	% át. Ru
PR05	0.0244	95	0.0013	5
PR10	0.0231	90	0.0026	10
PR15	0.0218	85	0.0039	15
PR20	0.0208	80	0.0052	20

Con propósitos comparativos, se presentan en lo subsecuente los resultados correspondientes al sistema PR05, que contiene la misma concentración de Ru contenida en la solución cuyos resultados fueron presentados en la parte VII.3.1 de esta sección. Los resultados obtenidos para los otros sistemas estu-

diados, se reportan en la Tabla 18 y en la Figura 42.

Así, para este sistema en particular, la respuesta cronoamperométrica al programa de potencial impuesto, se muestra en las Figuras 40 y 44. Se observa de éstas, que las corrientes obtenidas a todos los potenciales y para cualquier tiempo de muestreo, son siempre significativamente mayores que las correspondientes al sistema de rutenio solo.

Al igual que en los casos anteriores, estas curvas permiten el trazo de la curva intensidad-potencial, a cualquier tiempo de muestreo de corriente. Con la finalidad de poder discutir la formación de la aleación, como una función del tiempo de electrólisis, esta curva se trazó a tres tiempos diferentes de muestreo, $\tau = 1.2$ ms, 2.0 ms y 4.0 ms, y se representan en las Figuras 41 a-c. Se observa de ésta, que a medida que el tiempo de muestreo de corriente aumenta, se manifiesta la presencia de dos mesetas en la curva intensidad-potencial. Es por ello que, con el propósito de poder hacer posteriormente un análisis comparativo de los sistemas Pt-Ru, se trazaron las curvas intensidad-potencial a partir de las curvas cronoamperométricas correspondientes, al tiempo de muestreo de corriente de $\tau = 4.0$ ms, estando representadas todas ellas en la Figura 42.

Para tiempos aún más largos, es preferible trazar la curva cronocoulombimétrica del sistema. Las Figuras 43 a-c, muestran las curvas obtenidas para el sistema PR05 a los valores de potencial $E_{ap} = 0.70$ V/ERH, 0.55 V/ERH y 0.50 V/ERH, en donde la curva 43a corresponde a la condición en donde el platino por sí solo no deposita, y las curvas 43b y 43c, a la región en donde la cinética de la reacción de electroformación de depósitos de rutenio solo, está limitada por la difu-

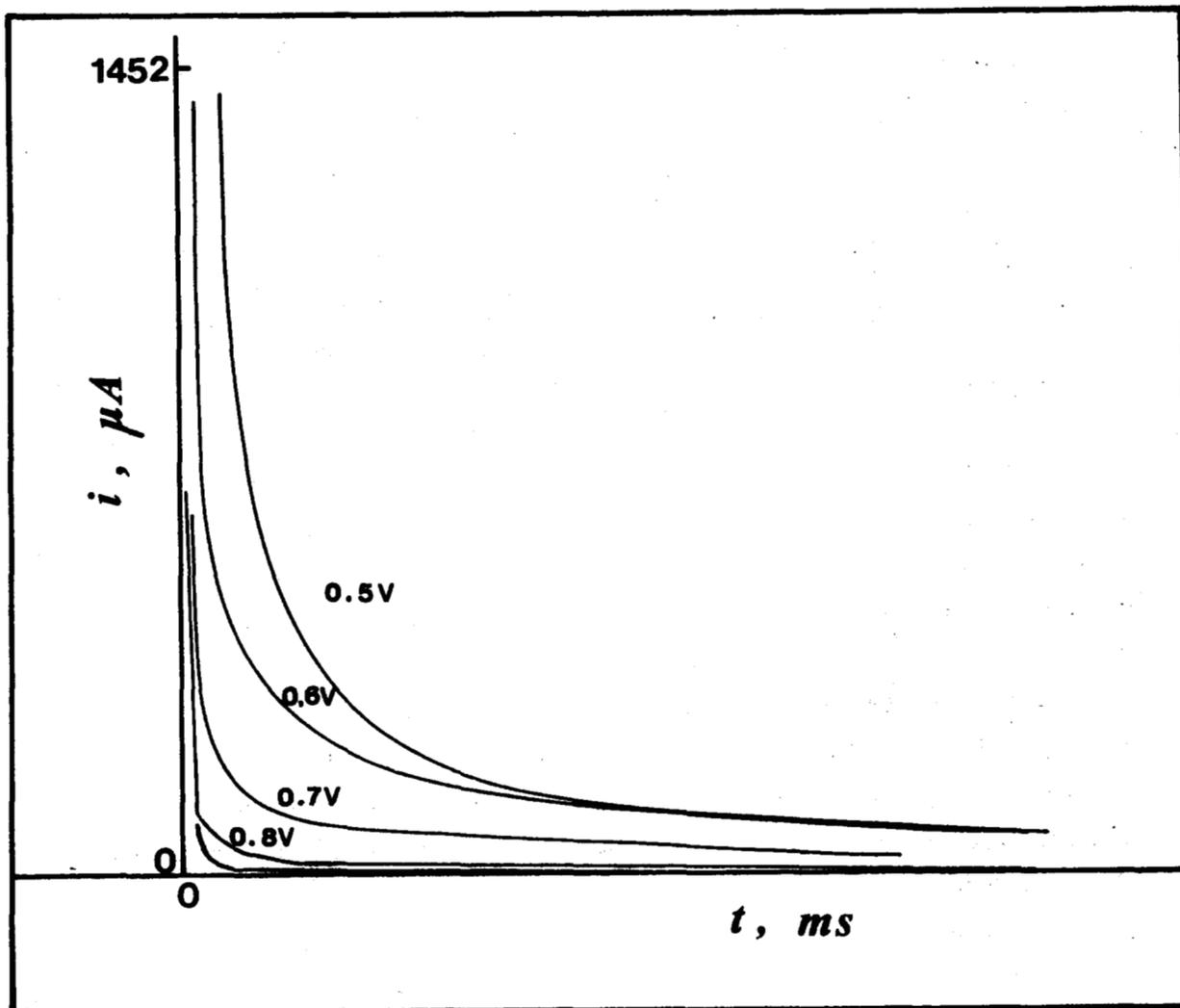


Figura 40. Curvas cronoamperométricas para el sistema PR05 (95%át.Pt-5%át.Ru en solución), obtenidas utilizando el programa impulsional mostrado en la figura 19.

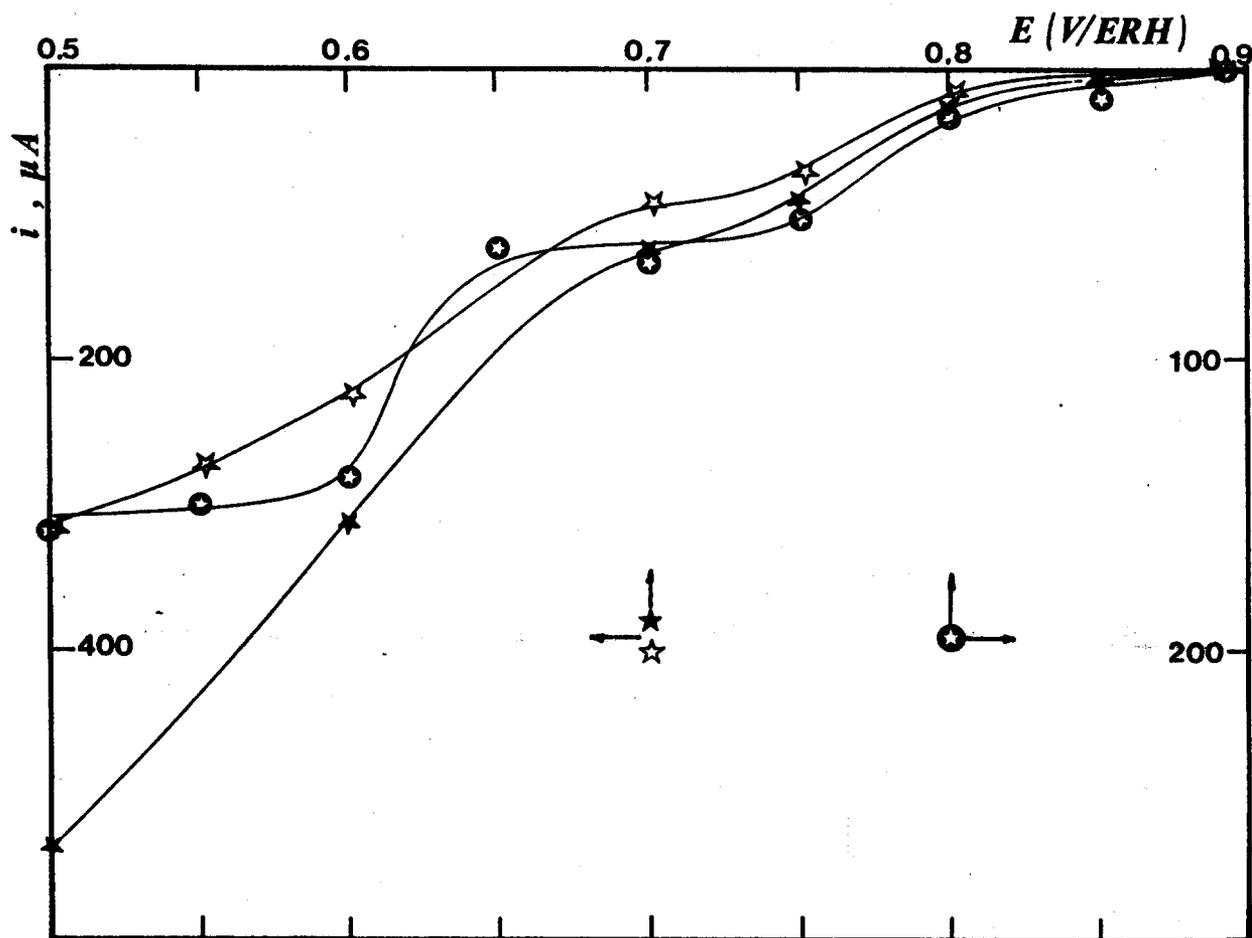


Figura 41. Curvas intensidad-potencial para el sistema PR05 (95%át.Pt-5%át. Ru en solución), obtenidas a partir del muestreo de corriente a diversos tiempos de muestreo de la figura 40. $\star \tau = 1.2$ ms, $\star \tau = 2.0$ ms y $\odot \tau = 4.0$ ms.

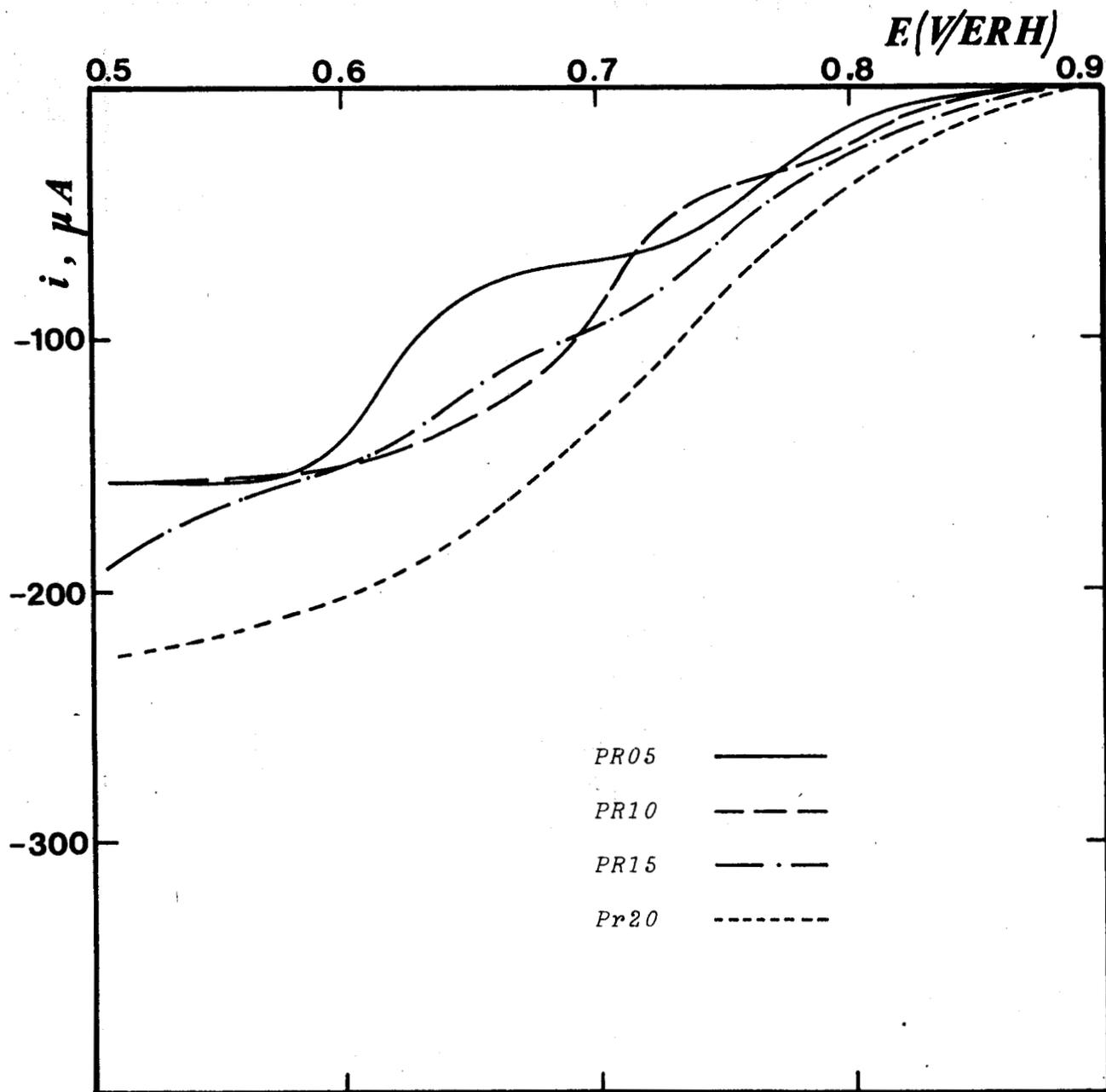


Figura 42. Curvas intensidad-potencial para los sistemas PR05, PR10, PR15 y PR20, obtenidas de las curvas cronoamperométricas correspondientes, tomadas al tiempo de muestreo de corriente de $\tau = 4.0$ ms.

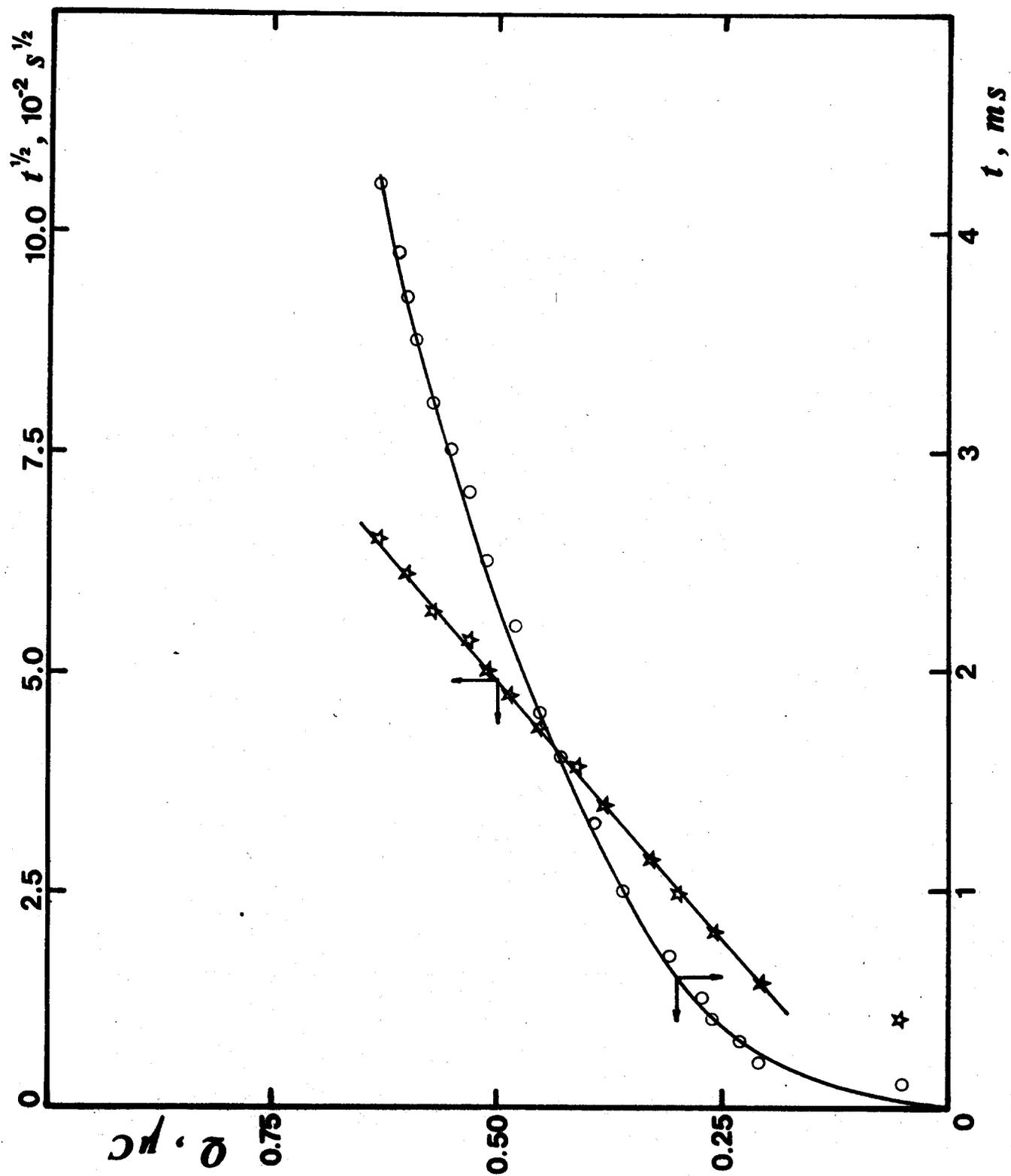


Figura 43. Curva cronocoulombimétrica y su dependencia con $t^{1/2}$, correspondiente al sistema - -
 PR05 (95%át.Pt-5%át.Ru en solución) a $E = 0.70\text{V/ERH}$.

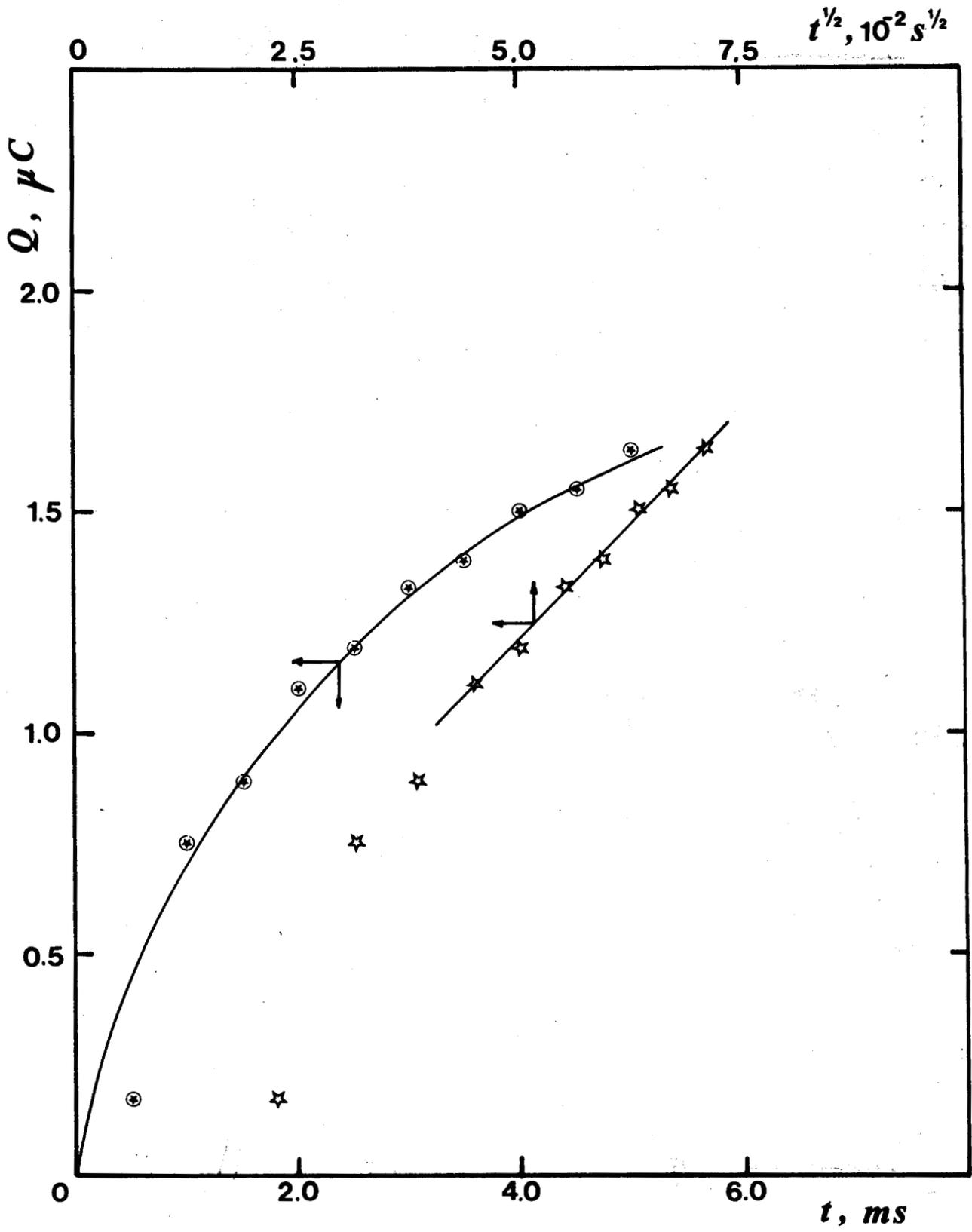


Figura 43b. Mismo sistema que la figura anterior , pero a $E = 0.55\text{V/ERH}$.

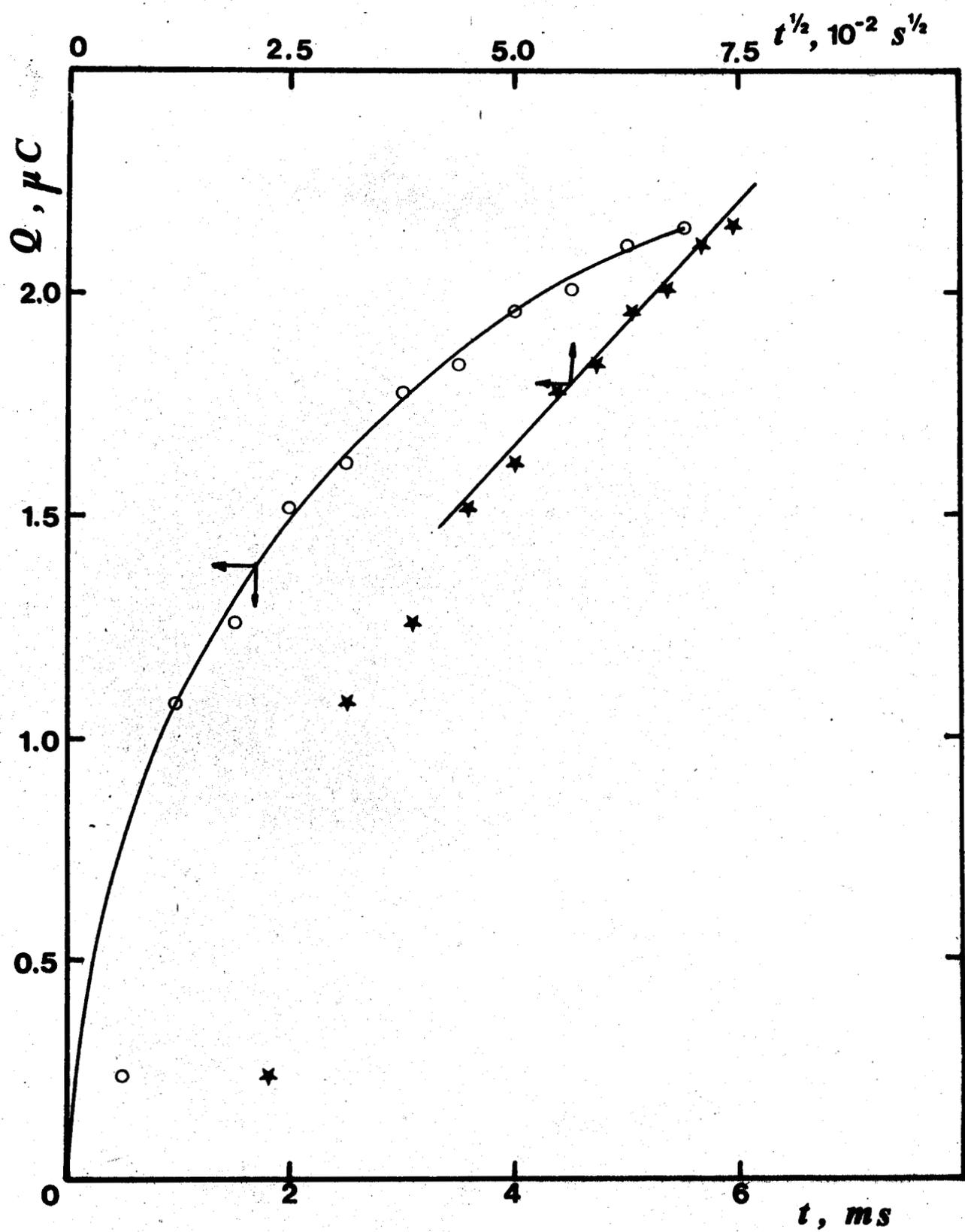


Figura 43c. Mismo sistema que la figura 43, pero a $E = 0.50V/ERH$.

si3n de los iones Ru(III) al electrodo. En las figuras anteriores se observa adem3s, que Q varfa linealmente con $t^{1/2}$.

El comportamiento observado para este sistema PR05, es similar a los otros sistemas de concentraci3n diferente. A manera de comparaci3n se presenta en la Figura 44 el programa impulsional impuesto, las curvas cronoamperom3tricas para P90, R05 y PR05, y las curvas intensidad-potencial correspondientes a la Figura 31. En la Tabla 18 se reportan los valores de las pendientes de COTTRELL, obtenidas para estos sistemas. Asf mismo, se reportan los valores correspondientes a los sistemas de rutenio solo, a las mismas cocentraciones que las empleadas para los sistemas Pt-Ru.

Se observa que para las soluciones de Ru(III), las pendientes de las curvas Q vs $t^{1/2}$ son pr3cticamente iguales para los potenciales de 0.55V y 0.50 V/ERH). El mismo comportamiento de la pendiente de Q vs $t^{1/2}$ se observa para los cronocoulogramas trazados a los mismos potenciales, cuando las concentraciones de Ru(III) son bajas. La diferencia entre las pendientes de los sistemas PR₀ y R₀₀ disminuye conforme la concentraci3n de 3ste 3ltimo aumenta. Para los casos en donde la concentraci3n de Ru(III) es de 0.0039M y 0.0052M, para las curvas trazadas a 0.55V, y para 0.0052M para la curva trazada a 0.5 V/ERH, se observa que la pendiente del sistema PR₀₀ es mayor que la correspondiente al sistema R₀₀ (rutenio solo).

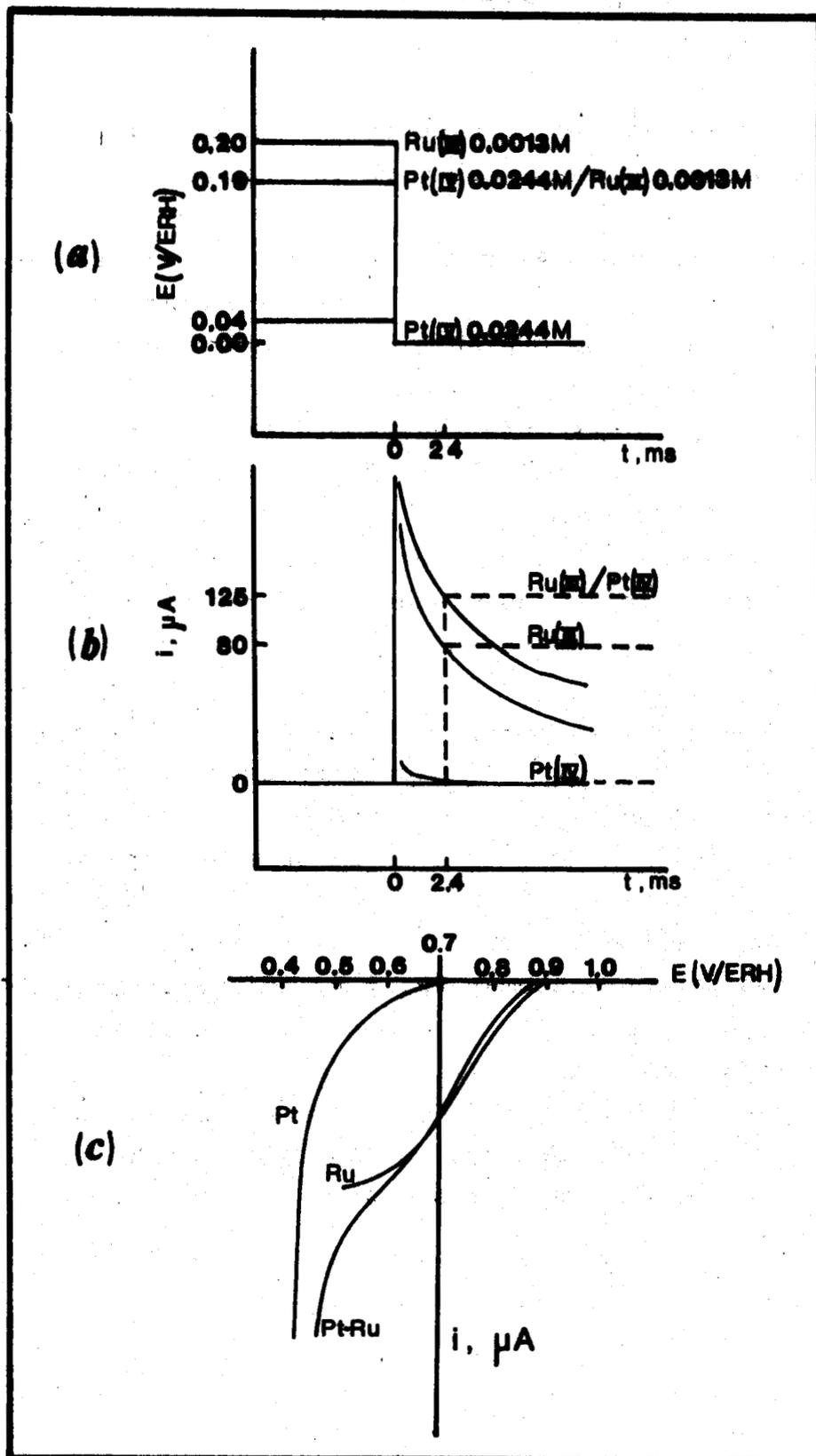


Figura 44. Comparación entre los sistemas P90, R05 y PR05 para el comportamiento intensidad-potencial e intensidad-tiempo. (a) Programa impulsional impuesto a los sistemas; (b) Respuestas --cronoamperométricas al escalón de potencial; (c) Curvas intensidad-potencial obtenidas por barrido lento de potencial (1 mV/s) para cada sistema (figura 31).

Tabla 18. Valores de las rectas cronocoulombimétricas obtenidas para cada sistema estudiado.

S I S T E M A	E_{in} V/ERH	M4 0.70V	M7 0.55V	M8 0.50V
<i>Ru(III) 1.3mM</i>	0.900	5.39	15.78	15.31
<i>Ru(III) 1.3mM/Pt(IV) 24.4mM</i>	0.890	8.36	20.56	21.93
<i>Ru(III) 2.6mM</i>	0.900	9.73	17.61	18.41
<i>Ru(III) 2.6mM/Pt(IV) 23.1mM</i>	0.895	11.87	18.45	20.05
<i>Ru(III) 3.9mM</i>	0.900	10.71	23.12	23.09
<i>Ru(III) 3.9mM/Pt(IV) 21.8mM</i>	0.898	11.86	20.46	24.08
<i>Ru(III) 5.2mM</i>	0.900	17.07	35.21	37.77
<i>Ru(III) 5.2mM/Pt(IV) 20.5mM</i>	0.900	25.00	28.88	29.57

VII.4 Interpretación y discusión de resultados

La comparación de las curvas cronoamperométricas y cronocoulombimétricas, trazadas a varios potenciales, para soluciones de platino, rutenio y platino-rutenio, muestran que la formación de electrodepósitos de Pt-Ru, en ciertas condiciones de concentración de iones Pt(IV)/Ru(III) en solución, da origen a la creación de aleaciones entre ambos metales. Los aspectos más importantes que justifican esta conclusión son los siguientes:

- En los sistemas constituidos exclusivamente por Rutenio, la aparición de una meseta en las curvas intensidad-potencial (Figura 33), trazadas de los cronoamperogramas correspondientes, así como la variación lineal de Q vs $t^{1/2}$ para los cronocoulogramas trazados a valores de potencial en donde la meseta aparece (Figura 35), indican que la reducción de rutenio está limitada por la difusión, la cual se puede asimilar a un gradiente de difusión lineal. Esto permite calcular el coeficiente de difusión de los iones Ru(III) en la solución de estudio, el cual es del orden de $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

- Los parámetros cinéticos calculados a través de la ecuación de Tafel corregida, reportados en la Tabla 15, indican que el proceso de transferencia de carga es rápido.

- Las curvas intensidad-potencial, construidas a partir de los cronoamperogramas para soluciones constituidas sólo por platino, muestran que para cualquier tiempo de muestreo de corriente, no alcanza un valor límite de difusión en la región

de potencial estudiada.

- El valor de i_0 obtenido para la reducción de Pt(IV), indica que el proceso de transferencia de carga es rápido y de magnitud similar a los obtenidos para rutenio.

- La variación lineal de Q vs $t^{1/2}$ para tiempos mayores a 3 ms, indica que la especie electroactiva Pt(IV) llega al electrodo por un proceso de difusión lineal. Sin embargo, en estos sistemas constituidos sólo por platino no es posible calcular el coeficiente de difusión de los iones Pt(IV) en el medio estudiado, ya que la ecuación de COTTRELL integrada no es válida en estos casos, puesto que no estamos en condiciones de difusión límite.

- El hecho de que las pendientes de las líneas Q vs $t^{1/2}$ para los sistemas Pt-Ru sean mayores a las correspondientes a Ru solo, a un valor de potencial superior al de corriente nula de Pt, indica que el platino se deposita simultáneamente con el rutenio a ese potencial. Esto significa, que el Pt y Ru forman una aleación que permite depositar al Pt a un potencial más positivo que su valor a corriente nula, fenómeno denominado: CODEPOSITO INDUCIDO.

- La aparición de una corriente límite de difusión, en la curva intensidad-potencial para los sistemas Pt-Ru (Figura 42), de menor valor y a potenciales más positivos que para los sistemas constituidos sólo por Ru, indica que los procesos difusionales involucrados en estos dos tipos de sistemas

son diferentes; es decir, que el proceso de formación de la aleación no está limitada por la difusión de los iones Ru(III) al electrodo, sino por la relación de concentraciones de ambos iones en solución, como lo muestra la variación de la corriente límite de difusión de los sistemas Pt-Ru con la concentración en solución (Figura 42). El estudio termodinámico (ver Anexo III), muestra que la formación electroquímica de una aleación depende de la relación de actividades de los iones en solución. Por lo tanto, la formación de aleaciones Pt-Ru está controlada por dicha relación de concentraciones.

- Para los sistemas Pt-Ru, las curvas intensidad-potencial muestran una segunda meseta de difusión de magnitud similar a la observada para los sistemas constituidos sólo por Ru. En los sistemas Pt-Ru en donde la concentración de iones Ru(III) en solución es alta, esta segunda meseta de difusión se confunde con la primera; esto indica que las condiciones de depósito de la aleación, varían cuando la relación de actividades de los iones Pt(IV) y Ru(III) a la interfase cambia. Esto se debe al hecho de que en estos sistemas, no se alcanzan las condiciones de difusión límite para los iones Ru(III), por lo que la condición termodinámica para el depósito Pt-Ru/Pt, es decir $a_{\text{Pt(IV)}} \gg a_{\text{Ru(III)}}$, no se cumple, lo que hace suponer que el depósito de la aleación se efectúa simultáneamente con el de rutenio puro. Esta situación se manifiesta también, por el comportamiento de las pendientes Q vs $t^{1/2}$ para los sistemas Pt-Ru y los constituidos sólo por Ru, en función de las concentraciones de iones en solución (Tabla 18).

CONCLUSIONES GENERALES

El conjunto de resultados que han sido presentados y discutidos en este trabajo, han permitido poner en evidencia los aspectos esenciales siguientes:

- No existe la formación de una monocapa de oxígeno sobre la superficie de electrodos de rutenio, bajo ninguna condición experimental; esto explica la invalidez del único método propuesto en la literatura, para la determinación del área real de estos electrodos;

- se reporta el primer estudio en la literatura, concerniente a la formación de depósitos de metales a subpotencial sobre superficies de rutenio, específicamente cobre. Este estudio permite demostrar la formación de una monocapa electroquímica de ad-átomos de cobre, sobre electrodos de rutenio de factor de rugosidad bajos;

- la formación de una monocapa de ad-átomos de cobre sobre rutenio, permite proponer: i) un método confiable para la estimación del área real expuesta de electrodos de rutenio, ii) el límite en factor de rugosidad de la superficie expuesta, para el cual éste método es aplicable y, iii) el valor de $177 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ como estándar convencional, para la conversión de la carga de electroadsorción en área real, en electrodos policristalinos de rutenio, en contraposición del valor comúnmente utilizado de $251 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$;

- la cronocoulombimetría resulta ser el método experimental más adecuado, para mostrar si el depósito electroquímico simultáneo de dos metales da origen a la formación de una aleación.

- el depósito electroquímico simultáneo de platino y rutenio, forma efectivamente una aleación entre ellos. Las características de esta aleación, están controladas por la relación de actividades de los iones Pt(IV) y Ru(III) en la interfase.

ANEXO I

FUNDAMENTOS SOBRE LA FORMACION DE DEPOSITOS METALICOS A
SUBPOTENCIALI. *Introducción*

El propósito de este anexo, es presentar un bosquejo de los principios fundamentales de las propiedades físicas y electroquímicas, de la electroformación de depósitos de metales en las regiones de la sub y monocapa sobre substratos metálicos extraños, en donde es observado el fenómeno de depósitos a subpotencial (DSP). Este efecto describe la formación de una monocapa metálica, a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst, esto es, antes de que pueda ocurrir la formación de depósitos masivos del metal.

A fin de hacer clara esta presentación, es necesario definir previamente el concepto de una monocapa. Hay generalmente dos caminos para este propósito. El primero, usado principalmente en la física de superficies, refiere el recubrimiento a la monocapa como el número de átomos adsorbidos que es igual al número de átomos superficiales del substrato. El segundo, frecuentemente usado en electroquímica, define el recubrimiento a la monocapa como la cantidad depositada, por unidad del área superficial, sobre el substrato antes del desarrollo de la segunda capa. Aquí, el término monocapa señala un cambio importante en el enlace del adsorbato, pues cambia del enlace depósito-substrato a un enlace puro depósito-depósito. Nos referiremos usualmente a esta última definición,

cuando hablemos acerca de una monocapa, en el Capítulo V, por razones obvias, ya que los experimentos electroquímicos producen directamente la cantidad de metal depositado a subpotencial, en contraste a la segunda y siguientes capas que son depositadas al potencial de Nernst o aún a subpotencial. Cuando impliquemos la primera definición, será ella establecida como tal.

La formación de depósitos a subpotencial, ofrece la posibilidad de formar depósitos metálicos a la monocapa en condiciones de equilibrio, y variar sus recubrimientos con el potencial produciendo datos termodinámicos exactos relativos a las energías de enlace, así como también permite que las propiedades electrónicas y estructurales del depósito sean estudiadas convenientemente, por varias técnicas electroquímicas y ópticas.

A pesar de que el efecto a subpotencial se empieza a reportar en 1912 por Hevesy (108), como una desviación a la ley de Nernst, no es sino hasta finales de 1940 cuando varios grupos de investigación, empiezan a estudiar de manera formal el comportamiento de la formación del depósito y su oxidación, de pequeñas cantidades de metal depositado sobre electrodos de metales extraños (109-111). No obstante de sus diferentes enfoques, todas estas investigaciones anteriores conducen a un número de conclusiones interesantes que en años recientes, se han probado como absolutamente razonables. Fue mostrado de manera clara, que la monocapa depositada a subpotencial resulta de una fuerte interacción entre los átomos de la misma y el substrato, la cual puede ser descrita de manera formal por una actividad menor que la unidad para el depósito en la región de la submonocapa. Varios resultados experimentales condujeron a la conclusión de que la monocapa es unifor-

memente distribuída sobre el substrato (112-113), siendo su estructura predominantemente determinada por la de éste (110).

Se asume la monocapa depositada como la etapa inicial del electrodepósito, jugando un papel de alta importancia para el desarrollo posterior de la película y por consiguiente, de las propiedades físicas del depósito final. Se ha encontrado que la segunda capa, no será depositada hasta que la monocapa sea totalmente formada, la cual requerirá una cantidad de electricidad aproximadamente de $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para un ión metálico monovalente. Fue también demostrado (113), que la isoterma de adsorción de la monocapa puede tener una forma complicada. Finalmente, fue observado que hay una correlación inversa entre el depósito a subpotencial, y el grado de desigualdad de los parámetros de red entre el substrato y los materiales depositados (110). Esto ha permitido apoyar la idea de un desarrollo epitaxial de la monocapa, sobre la superficie del electrodo substrato (114).

Es en las dos últimas décadas, que el estudio de la formación de depósitos metálicos a subpotencial ha recibido la mayor atención, debido al gran interés teórico respecto a las propiedades físicas y químicas de superficies, y más recientemente a la importancia práctica de estos sistemas (106, 115, 116).

11. *Formación de depósitos a subpotencial sobre electrodos policristalinos en soluciones acuosas*

Numerosos pares metálicos han sido investigados por métodos electroquímicos, a fin de obtener información concerniente

a la formación de monocapas a subpotencial. Una agrupación de los sistemas estudiados, con sus correspondientes referencias, pueden ser encontrados en la cita (106).

Algunos aspectos muy característicos de la formación de depósitos a subpotencial, pueden ser observados de manera clara en las curvas potenciodinámicas como la mostrada en la Figura 45, para el sistema Tl^+/Ag .

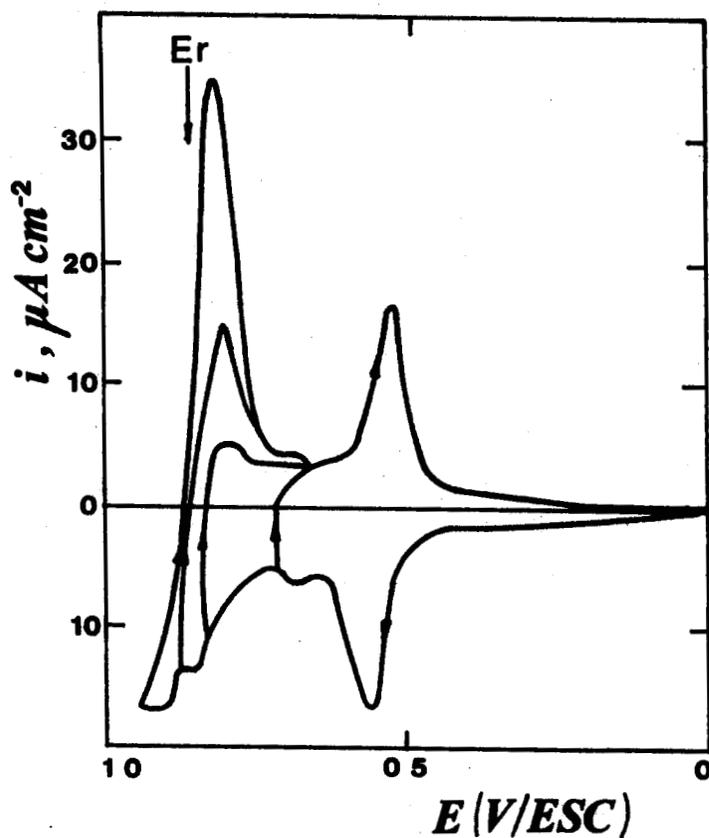
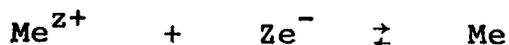


FIGURA 45. Curvas potenciodinámicas para electrodos de Ag en Na_2SO_4 0.5M (pH 3) + $TlNO_3$ $2 \cdot 10^{-4}M$.
 $v = 20$ mV/s.

Cuando el barrido de potencial se inicia en la dirección de valores decrecientes de potencial, a partir de un valor anódico (p. ejem., 0.0V/ESC) en donde la superficie del substrato es limpia, se genera un pico de potencial alrededor de -0.6 V/ESC debido al predepósito de Tl^+ sobre Ag, y cuya oxidación produce un pico de potencial a la misma posición que el anterior. La velocidad de barrido debe ser suficientemente lenta, con el propósito de evitar que se cause una polarización por concentración. Barriendo el potencial dentro de la región negativa del potencial reversible de NERNST ($ETl^+/Tl, xM$), el Talio será depositado en forma masiva a una velocidad limitada por la difusión de Tl^+ al electrodo. La oxidación del mismo se dará alrededor de su potencial termodinámico, con un intervalo de potencial pequeño y definido por la velocidad del barrido de potencial, la cantidad de Tl^+ depositado así dependerá por tanto, del tiempo de depósito y del potencial.

El pico de oxidación más positivo, alrededor de -0.55V/ESC, es el referido normalmente como "pico de la monocapa". Se observa que este pico de la monocapa sólo representa una monocapa incompleta (usualmente <50% de una monocapa compacta), pues una fracción considerable se deposita a subpotencial cerca del potencial termodinámico. La cantidad máxima de Tl depositada a subpotencial (es decir, \leq ca. 10 mV más positivos a E_r), la cual es obviamente constante y sólo proporcional al área superficial del substrato, es $\sim 2 \times 10^{-9}$ mol/cm² (106). Siendo esta cantidad lo que uno puede esperar para un recubrimiento a la monocapa, ya que corresponde aproximadamente al número de átomos superficiales por cm², para un metal. Aproximadamente todos los sistemas reportados en la literatura, presentan alrededor del mismo valor. Adicionalmente, se encuentra que la carga requerida para remover o depositar esta cantidad máxima de depósito a subpotencial, es de alrededor de $2 \times 200 \mu C/cm^2$,

lo cual significa que la carga transferida es cercana al valor esperado para una descarga total de acuerdo a la reacción:



Ya que la cantidad máxima depositada a subpotencial, corresponde muy cercanamente en muchos casos a un recubrimiento a la monocapa, esto sugiere muy fuertemente la formación de una monocapa. Una prueba directa ha sido obtenida para substratos de Pt, midiendo la supresión de la adsorción de hidrógeno debido al depósito de metales en la región de subpotencial (118, 119), como puede observarse para el caso particular, por ejemplo, del sistema Cu^{2+}/Pt (117) mostrado en la Figura 46. Se observa que para pequeños recubrimientos de Cu, el hidrógeno débilmente enlazado a la superficie de Pt es más afectado por los átomos de Cu, que el hidrógeno más fuertemente enlazado, tal como uno debe esperar por simples consideraciones termodinámicas. Cuando la monocapa de Cu ha sido totalmente formada (cantidad máxima adsorbida a subpotencial), la adsorción de hidrógeno es completamente suprimida, sugiriendo que el Cu debe estar uniformemente distribuido sobre la superficie de Pt.

III. Aspectos termodinámicos de la formación de depósitos metálicos a subpotencial

El depósito de metales a subpotencial, como hemos mencionado anteriormente, toma lugar en el intervalo de potencial que ha sido denominado (120) SUBPOTENCIAL, es decir:

$$\Delta E = E - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}, \quad xM \geq 0 \quad (1)$$

con

$$E_{\text{Me/Me}^{z+}}^{\circ}, \quad x_M = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (2)$$

conduciendo a la formación de sub y monocapas del adsorbato Me, sobre un substrato metálico extraño Me'.

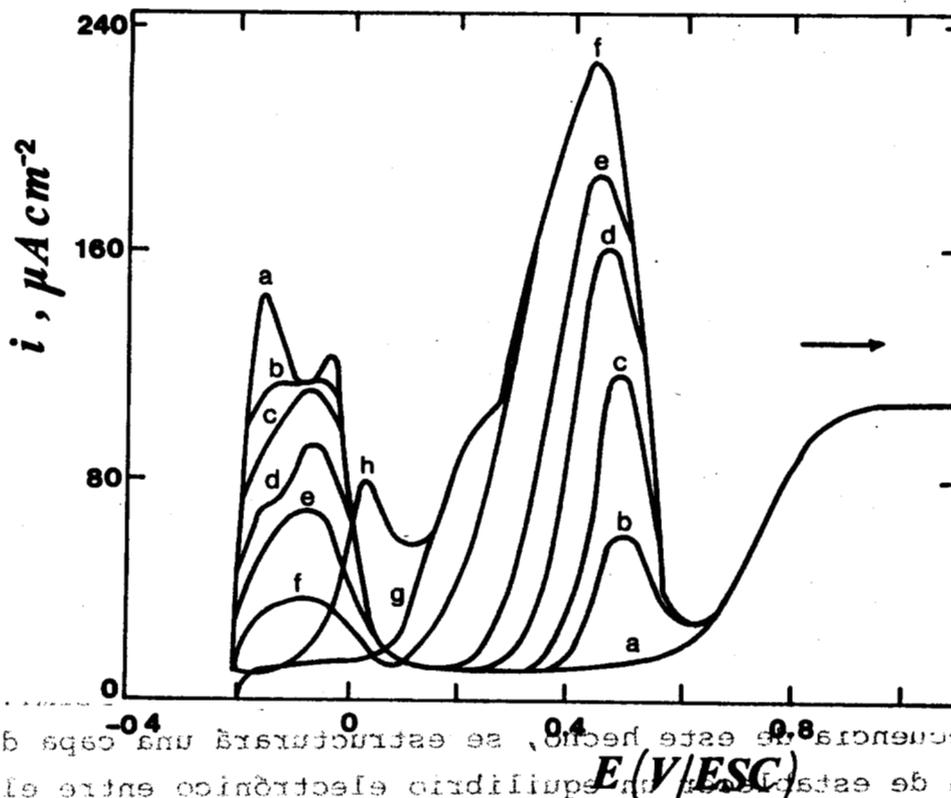


FIGURA 46. Potencial de oxidación para un electrodo de Pt en H_2SO_4 0.2 M + CuSO_4 5.10⁻⁶ M, con diferentes cantidades de Cu, entre cero (a) y recubrimiento a la monocapa (h), depositadas a -0.25V/ESC. $v = 200$ mV/s (118).

Los diferentes resultados experimentales de la formación de depósitos a subpotencial, sobre superficies monocristalinas de sistemas $\text{Me}^{Z+}/\text{Me}'$, muestran de manera clara que las propiedades termodinámicas del par Me/Me' dependen fuertemente tanto de la naturaleza del sistema, como de la orientación cristalográfica del substrato Me' . Esto es manifiesto tanto por los voltamperogramas cíclicos del sistema, así como por las isothermas de adsorción correspondientes. Las características voltamperométricas observadas para un sistema dado, dependen significativamente de la estructura del substrato. La estructura en múltiplos y las distintas etapas correspondientes de las isothermas, indican una formación (o desorción) en etapas de las capas de la especie Me sobre la superficie del substrato Me' , dentro de intervalos limitados de subpotencial. Por ejemplo, las Figuras 47 muestran los voltamperogramas e isothermas de adsorción correspondientes, al caso típico del sistema Pb^{2+}/Ag (121, 122).

Cuando un átomo metálico es adsorbido sobre la superficie de un substrato metálico extraño, ocurrirá usualmente una transferencia parcial de carga debida a la diferencia de electronegatividades entre ambas especies, o dicho en otras palabras, debido a la diferencia en sus energías de Fermi. Como una consecuencia de este hecho, se estructurará una capa dipolar a fin de establecer un equilibrio electrónico entre el substrato y el adsorbente, cambiando las propiedades electrónicas de la superficie (106). Los estudios concernientes a este aspecto, han dado origen al parámetro denominado VALENCIA DE ELECTROSORCIÓN, γ , el cual es una fracción que describe la dependencia del equilibrio de electrosorción con el potencial y el flujo de carga causado por la electrosorción, siendo un parámetro que puede ser determinado experimentalmente (123).

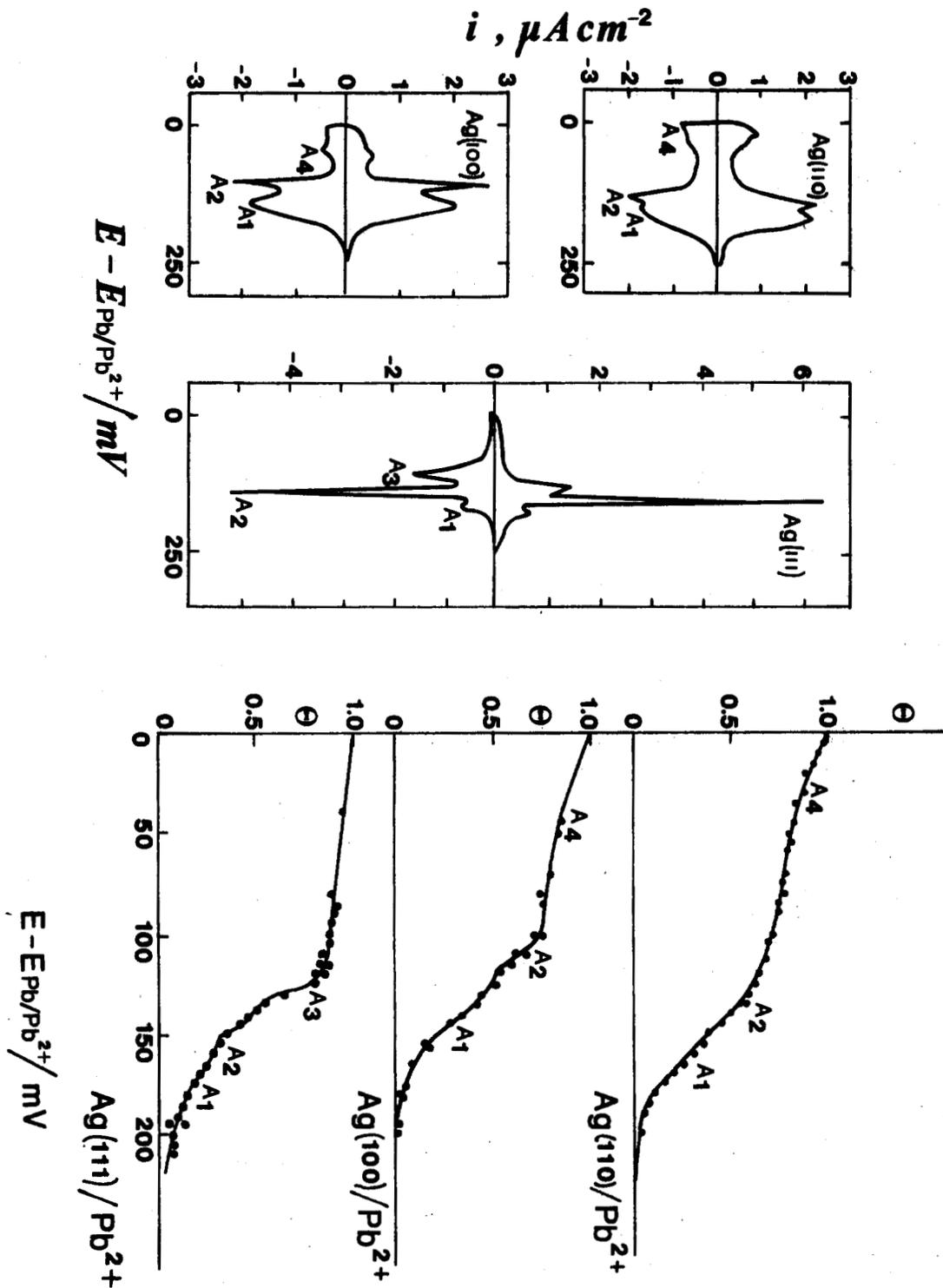


FIGURA 47. Voltamperogramas cíclicos y sus isotermas de adsorción para el sistema $Pb^{2+} 5 \cdot 10^{-4} M / Ag$, en $NaClO_4 0.5 M + HClO_4 5 \cdot 10^{-3} M$ a $25^\circ C$ y $0.42 mV/s$.

En los sistemas Pb^{2+} , ClO_4^-/Ag (121, 122); Tl^+ , ClO_4^- o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ag}$ (124); y Pb^{2+} , ClO_4^-/Au (125), la valencia de electroadsorción (γ) se encontró que fue igual a la carga iónica nominal de las especies Me^{z+} , es decir $\gamma = z$, indicativo de la ausencia de cualquier fenómeno de cosorción. La Figura 48, muestra un ejemplo. En este caso, el modelo de monocapa-Me ideal propuesto por Herzfeld (126) y Rogers (127), es válido y discutido por Schmidt (128) y el comportamiento de adsorción de Me^{z+} puede ser descrito a través de una ecuación de Nernst

$$E = E^\circ_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a(\Gamma)}, \quad (3)$$

en donde la actividad del adsorbato-Me, $a(\Gamma)$, representa el tipo específico de isoterma del sistema, por ejemplo Langmuir, Frumkin, etc., y es una función sólo del recubrimiento, Γ .

Por comparación de los experimentos a subpotencial, sobre monocristales reales o cuasi-ideales de plata, en el sistema $\text{Ag}(\text{hkl})/\text{Me}^{z+}$, en donde $(\text{hkl}) = (111), (100)$ y $\text{Me}^{z+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Tl}^+, \text{Cd}^{2+}$ (121-124, 129, 130), se ha encontrado la misma estructura de picos en los voltamperogramas correspondientes y valores similares del grado de recubrimiento a la saturación, Γ_s . El comportamiento termodinámico de estos sistemas, es obviamente determinado por la orientación del substrato, pero ninguna influencia marcada por la densidad de singularidades, tales como escalones y/o dislocaciones. Ligeros cambios fueron observados en la altura relativa de los picos, que pueden ser asignados a tales inhomogeneidades de la superficie (122, 131).

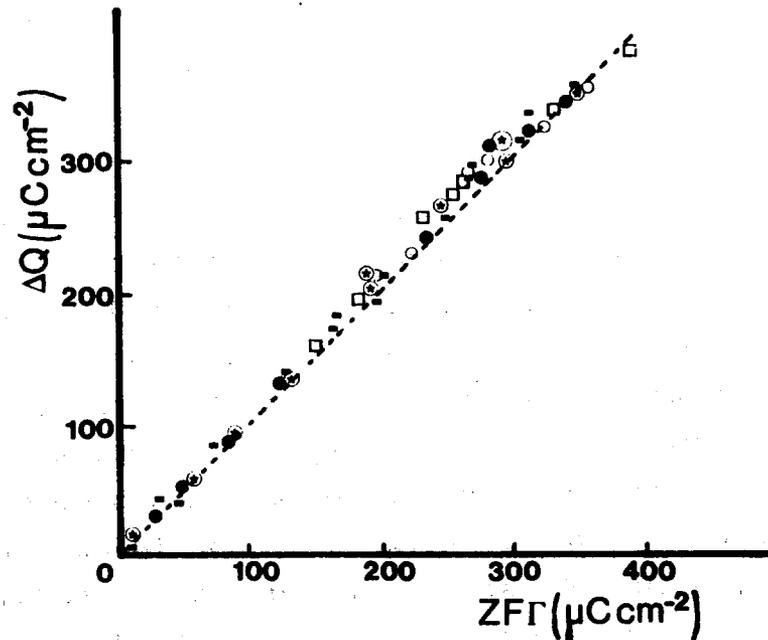


FIGURA 48. Variación de $\Delta Q = Q(E, \Gamma) - Q(E, \Gamma=0)$ con la carga iónica nominal "Z", para el sistema $Pb^{2+} xM/Ag(100)$ en $NaClO_4 0.5M + HClO_4 5 \cdot 10^{-3}M$ a $25^\circ C$. Los símbolos denotan los valores experimentales de ΔQ y Γ a $E = cte.$ y diferentes valores de x ($10^{-4} \leq x \leq 10^{-3}$).

Generalmente, el desplazamiento de subpotencial, ΔE , puede ser considerado como una medida relativa de la diferencia en energías de enlace, entre $Me'-Me(ads)$ y $Me-Me(ads)$. En un intento por explicar la naturaleza física de la DSP, Kolb

(106, 120) ha correlacionado el ΔE_p del pico más positivo con la diferencia de las funciones trabajo ϕ' y ϕ de los materiales macizos Me' y Me respectivamente, encontrando una relación lineal del tipo:

$$\Delta E_p = \alpha(\phi' - \phi) \quad (4)$$

con $\alpha = 0.5V \cdot eV^{-1}$. Esta relación lineal semi-empírica, se ha encontrado que concuerda bien para numerosos sistemas DSP, obtenidos en electrodos policristalinos (120). La Tabla 19 resume los datos más recientemente obtenidos, para algunos de estos sistemas. Por el contrario, la ecuación 4 no se mantiene completamente válida en sistemas monocristalinos (121, 125). Esto se debe probablemente, al hecho de que la fuerte dependencia de la función trabajo ϕ' con la orientación cristalográfica, puede no estar reflejada en los valores de ΔE_p del adsorbato. Obviamente, la energía de adsorción DSP, $-\Delta H_{ads}(Me'-Me)$, es determinada no sólo por la diferencia de electronegatividades de los materiales macizos Me' y Me , expresada como $\Delta\phi$, sino que también está fuertemente influenciada por las interacciones laterales y verticales, dependientes tanto de la estructura del sustrato como del adsorbato.

La existencia de interacciones laterales fuertes, entre las partículas adsorbidas, fue encontrada en la región principal de sorción de muchos sistemas monocristalinos Me'/Me^{z+} (121, 122, 129, 132, 133). Esta fue deducida de la inclinación de las porciones correspondientes a las diferentes etapas en la isoterma de adsorción, de la media anchura ($\delta \approx 1/2$) de los picos de sorción, y propiamente de los resultados para isotermas teóricas (132).

TABLA 19 . Datos de la DSP para diferentes sistemas Me'/Me

SISTEMA	ELECTROLITO SOPORTE	Ep(V)	E _{1/2} (V)	- Hads(Me'-Me) Kcal.
Pt/Ag ⁺	H ₂ SO ₄ 0.5M	0.44	0.25	12.55
Pt/Cu ²⁺	H ₂ SO ₄ 0.5M	0.41	0.31	11.50
Pt/Br ³⁺	HClO ₄ 0.12M	0.59	--	9.95
Au/Ag ⁺	H ₂ SO ₄ 0.5M	0.51	--	13.10
Au/Cu ²⁺	Na ₂ SO ₄ (pH3) 0.5M	0.22	0.11	12.05
Au/Bi ³⁺	HClO ₄ 0.12M	0.25	--	10.50
Ag/Tl ⁺	Na ₂ SO ₄ (pH3) 1M	0.28	0.08	4.61
Ag/Cu ²⁺	H ₂ SO ₄ 0.5M	N	--	+1.05
Ag/Bi ³⁺	HClO ₄ 0.5M	0.06	--	+2.60
Pd/Ag ⁺	NaClO ₄ (pH2) 0.5M	0.30	--	--
Pd/Cu ²⁺	NaClO ₄ (pH2) 0.5M	0.23	--	--
Cu/Tl ⁺	Na ₂ SO ₄ 1M	0.34	0.08	5.47
Bi/Cd ²⁺	NH ₄ ClO ₄ 0.5M+HClO ₄ 0.5M	N	--	8.44
Sn/Tl ⁺	NH ₄ ClO ₄ 0.5M+HClO ₄ 0.5M	N	--	2.47
Pb/Cd ²⁺	NH ₄ ClO ₄ 0.5M+HClO ₄ 0.5M	N	--	1.75
Pt/Ag ⁺	LiClO ₄ 1M(acetonitrilo)0.45	0.45	0.86	12.55
Au/Ag ⁺	LiClO ₄ 1M(acetonitrilo)0.55	0.55	0.52	13.10
Pt/Li ⁺	Li ⁺ 2·10 ⁻² (carbonato de propileno)	1.56	0.50	35.75
Au/Li ⁺	LiClO ₄ 1M(acetonitrilo)1.23	1.23	0.53	36.30
Ag/Tl ⁺	LiClO ₄ 1M(acetonitrilo)0.20	0.20	--	--
Ag/Li ⁺	LiClO ₄ 1M(acetonitrilo)0.96	0.96	--	23.20
Pt/Cs ⁺	Cs ⁺ 2·10 ⁻³ M(carbonato de propileno)	2.00	0.26	43.55
Pt/Ni ²⁺	sal fundida	0.40	--	--

En contraste a esto, a valores relativamente altos de ΔE o bajos grados de Γ , se ha encontrado una interacción repulsiva entre las partículas adsorbidas, indicativo de una descarga parcial de los ad-átomos Me (125, 129, 133, 134).

El efecto de la atracción lateral, es especialmente pronunciado sobre caras con orientación cristalográfica (111) de substratos-Me' fcc (Figuras 47), produciendo parámetros de interacción, g , de una isoterma tipo Frumkin con $0 < g < 4$ (121, 122, 129, 133). Por consiguiente, Kolb (106), Bewick (129) y Schultze (133), han concluido que en los procesos de formación y desorción de monocapas de Me, estarán involucradas transiciones de fase de primer orden o mayores.

Una transición de fase de primer orden en un sistema DSP, es equivalente a una nucleación y crecimiento tipo bidimensional (2D); un criterio necesario y suficiente para la apariencia de una transición de fase de este tipo, es una discontinuidad en la isoterma correspondiente (132). Sin embargo, en muchos de los sistemas estudiados se ha encontrado que la isoterma de sorción es continua, excluyendo así los procesos de nucleación y crecimiento 2D (119-122, 130, 132). Una discontinuidad bien pronunciada en la isoterma, ha sido reportada sólo en el sistema Cu(111)/Pb²⁺, acetato (133).

La existencia de atracciones laterales fuertes, a altos grados de recubrimiento de Me, y la formación de películas monometálicas-Me bien ordenadas (134), presupone la descarga casi completa de las especies Me adsorbidas. Tratamientos teóricos correlacionando la diferencia de electronegatividades ($\chi_{Me} - \chi_{Me'}$) y la valencia de electrosorción γ , como las presentadas por Schultze (135), confirman esta presuposición. Puede demostrarse que para $|\Delta\chi| \leq 0.5$, será esperada una des-

carga casi completa de las partículas adsorbidas, correspondiendo a la formación de un enlace covalente entre el substrato y el adsorbato (131). Sistemas DSP con iones metálicos pesados Me^{2+} , obedecen claramente a esta predicción (135).

IV. Aspectos estructurales

A partir de resultados experimentales tales como los valores de cantidad de electricidad, Q , y grado de recubrimiento, Γ , ambos dependientes de la estructura cristalográfica del substrato- Me' y ΔE , puede ser concluído que el depósito a subpotencial (DSP), forma capas de Me adsorbido del tipo 2D. Las especies adsorbidas Me pueden ser distribuídas de manera adecuada o no, en una estructura que se definirá con la cantidad adsorbida, tales como se conocen en adsorción en fase vapor por experimentos con LEED (136). Un paralelismo entre las observaciones en interfases metal/vapor y metal/electrolito, han sido ya enfatizadas por Lorenz (134), asumiendo la formación de arreglos bidimensionales con estructuras diferentes de la del substrato y que han sido denominadas por "superestructuras" en experimentos DSP sobre monocristales de Me' . Este concepto ha sido, posteriormente, generalmente adoptado en la interpretación de los estudios DSP (109,119,120,122,128,129,133).

Los arreglos en superestructuras cristalinas 2D, diferenciándose en densidad y simetría, dependen de numerosos parámetros específicos del sistema, tales como estructura del substrato, relación entre diámetros de las especies adsorbidas, y la distancia entre dos sitios de adsorción vecinos, así como de las interacciones laterales y verticales.

Asumiendo una descarga parcial de los ad-átomos Me , a ba-

jos grados de recubrimiento, es decir a desplazamientos ΔE relativamente altos, es posible esperar la formación de superestructuras cristalinas extendidas o distribuídas al azar, debido a las repulsiones laterales. Por otro lado, se deben esperar estructuras supercristalinas empaquetadas más densamente a elevados grados de recubrimiento, causadas por las fuertes atracciones laterales.

Dos casos límites de la formación de superestructuras cristalinas deben ser considerados, principalmente con respecto a argumentos de simetría:

$$r_{\text{Me/Me}'} < \begin{cases} \leq 1 & \text{para una adsorción 1:1} \\ > 1 & \text{para una adsorción 1:n (multisitios)} \end{cases}$$

en donde r_{Me} y $r_{\text{Me}'}$ denotan los radios atómicos de las especies Me y Me' respectivamente. En el caso de una adsorción 1:1, pueden ser formadas superestructuras cristalinas epitaxiales, mientras que en el caso de una adsorción 1:n o en multisitios, el bloqueo de n sitios de adsorción conduce a estructuras ordenadas más complejas, de diferente densidad y simetría (127). Bajo ciertas condiciones, pueden existir simultáneamente dos o más superestructuras cristalinas de igual densidad pero diferente simetría (127, 137). Algunas superestructuras cristalinas sobre redes hexagonal, cuadrada y rectangular, son mostradas esquemáticamente en la Figura 49.

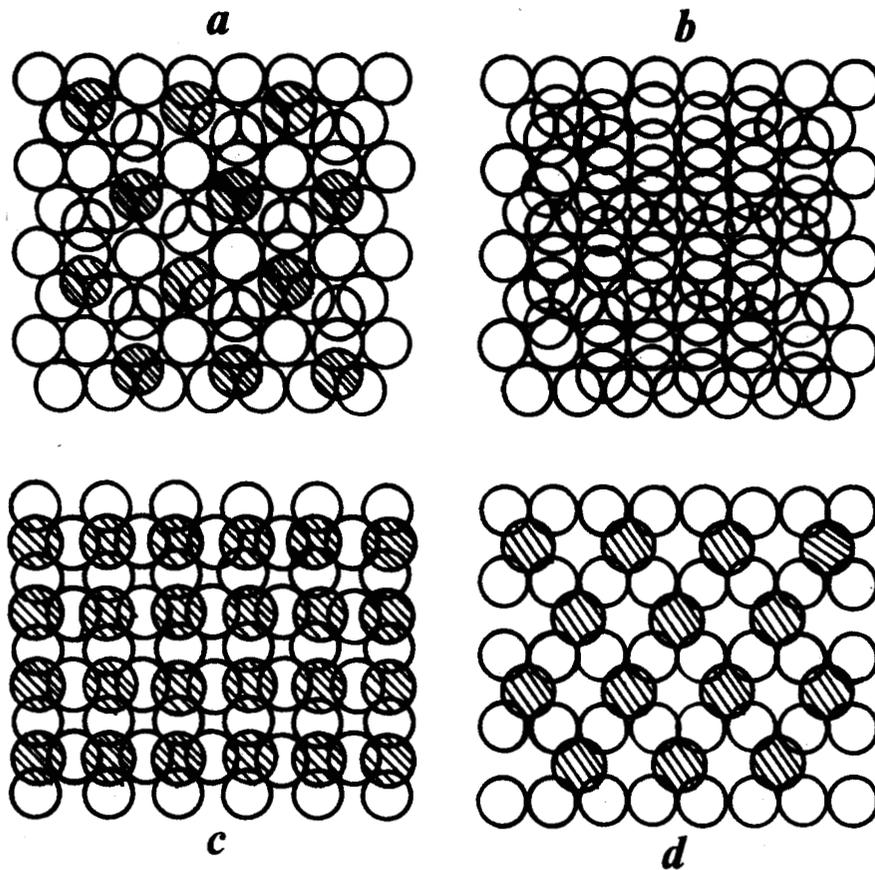


FIGURA 49. Ejemplos de algunas superestructuras cristalinas: (a) $\text{Me}'(111)-2(2 \times 2)\text{Me}$; (b) $\text{Me}'(111)-3(2 \times 2)\text{Me}$; (c) $\text{Me}'(100)-c(2 \times 2)\text{Me}$; (d) $\text{Me}'(110)-c(2 \times 2)\text{Me}$.

ANEXO II

FUNDAMENTOS DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS UTILIZADOS

I. Introducción

El estudio de las reacciones electroquímicas a través de técnicas transitorias, o de relajación, se han extendido rápidamente en las dos últimas décadas. El desarrollo de estas técnicas ha sido con el propósito fundamental, de obtener un regimen de difusión controlado del sistema estudiado. Esto significa necesariamente, el desarrollo de técnicas que sean capaces de tratar en muy corto tiempo, con los efectos de transporte de masa y transferencia de carga. Así pues, el propósito de este Anexo II es describir como pueden ser utilizadas algunas técnicas transitorias, con el objeto de obtener la información deseada.

En las técnicas transitorias impulsionales en particular, para estudiar de la cinética de los procesos, es necesario sacar la reacción del equilibrio o del estado estacionario aplicándole una señal perturbadora al sistema. Se deja entonces que el sistema se relaje a una nueva posición de equilibrio o estado estacionario, y el transitorio, es decir, la respuesta como una función del tiempo, es analizado a fin de extraer la información cinética deseada. En los estudios electroquímicos en general, la constante de velocidad heterogénea depende de la diferencia de potencial de la interfase, así que el impulso perturbador toma frecuentemente la forma de una variación conocida del potencial como una función del

tiempo. Alternativamente, la velocidad de una reacción electroquímica está relacionada simplemente a la corriente. Por tanto la velocidad, es decir la corriente, puede ser también usada como una variable perturbadora, y la información cinética deseada puede ser obtenida a partir de la respuesta del potencial con respecto al tiempo. En este Anexo II, analizaremos ambos tipos de perturbaciones.

En los métodos aquí cubiertos, el electrodo de trabajo es un electrodo pequeño, y el volumen de solución es lo bastante grande para que el pasaje de corriente no altere la concentración en bulto de las especies electroactivas. Así mismo, será considerado que el transporte de masa de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, ocurre solamente por difusión.

Este conjunto de técnicas es probablemente el grupo más importante, pues contienen algunas de las aproximaciones experimentales más poderosas disponibles en electroquímica.

II. *Cronoamperometría a potencial constante*

Este es un método electroquímico en régimen de difusión no estacionario, en el cual un escalón de potencial es aplicado al electrodo de trabajo y la corriente observada es medida como una función del tiempo. La perturbación y la forma de la respuesta observada para un proceso reversible simple, se muestran en la Figura 50.

En las medidas cronoamperométricas, el potencial inicial E_1 se fija normalmente a un valor suficientemente positivo (o negativo), a fin de que el proceso de reducción (u oxida-

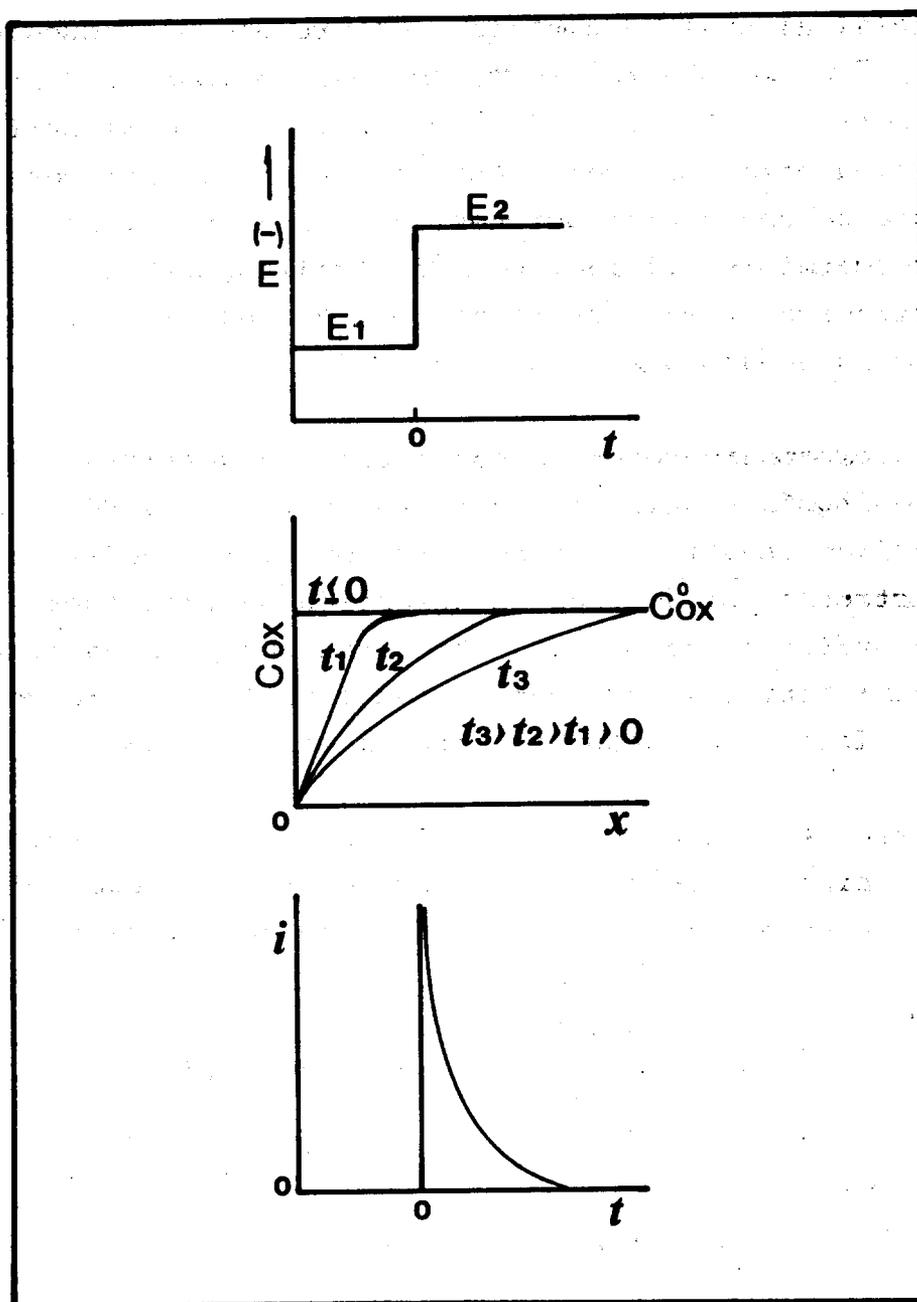


Figura 50. (a) Escalón de potencial experimental en el cual la especie es electroinactiva a E_1 , pero reducida a E_2 a una velocidad de difusión límite. (b) Perfiles de concentración para varios tiempos del experimento. (c) Respuesta del sistema a la perturbación.

ción) no tome lugar. Por otro lado, podemos fijar también un potencial al cual la cinética del proceso de reducción simple $Ox + ne^- \rightleftharpoons red$, se haga tan rápida que la especie Ox no pueda coexistir con el electrodo y su concentración superficial caiga casi a cero. La corriente resultante es por consiguiente, la suma de dos contribuciones: una capacitiva, la cual tiene un decrecimiento rápido que modifica la constante de tiempo del circuito, y la otra faradaica, la cual está ligada a los fenómenos de difusión en la solución.

La cronoamperometría como técnica analítica, tiene muy poco o ningún significado directo, pero es muy útil para la medición de coeficientes de difusión, velocidades de procesos de electrodo, parámetros de adsorción, y velocidades de reacciones químicas acopladas. Mientras que para un tratamiento más cualitativo, y por consiguiente analítico, la voltamperometría cíclica es probablemente la más adecuada.

Para la reacción simple $Ox + ne^- \rightleftharpoons red$, la resolución de las ecuaciones de difusión para microelectrodos planos, conduce a la expresión para la corriente de difusión:

$$i(t) = \frac{nFA D_{Ox}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[\frac{C_{Ox}^0}{1 + (D_{Ox}/D_{Red})^{1/2} \rho} \right]$$

en donde:

F = constante de Faraday

A = área superficial del electrodo

t = tiempo

D_{Ox} y D_{Red} = coeficientes de difusión de las especies electroactivas correspondientes.

C_{Ox}^0 = concentración de la especie Ox al tiempo
 $t = 0$ y,

ρ = es la expresión de la ley de Nernst que traduce la reversibilidad del sistema, y está dada por:

$$\rho = \exp \frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \quad (2)$$

Cuando el potencial impuesto E , es muy negativo con respecto a E° , uno puede considerar que ρ es prácticamente nula. A partir de esta consideración, uno obtiene por consiguiente, la expresión de la corriente límite de difusión, más comúnmente conocida como ecuación de COTTRELL:

$$i(t) = i_D(t) = \frac{nFA D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3)$$

en la cual, n representa el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, sin tomar en cuenta los fenómenos de transferencia de carga; es decir, prescindiendo de si la cinética de este proceso es lenta o rápida, pues ella puede ser activada por un potencial suficientemente negativo, tal que la concentración superficial de la especie electroactiva Ox se vuelva efectivamente cero.

Combinando las relaciones (1) y (2), se puede obtener finalmente, para el caso de dos especies solubles:

$$E = E^\circ + \frac{2.3 RT}{ZF} \log \frac{i_D - i}{i} \quad (4)$$

Se observa que la medida de i , a un tiempo dado y para diferentes valores de potencial, permite obtener la curva $i = f(E)$, la cual presenta una forma idéntica a aquella obtenida en régimen de difusión estacionario. La Figura 51 muestra diagramáticamente la manera de obtener estas curvas. Esta clase de experimentos es comúnmente denominada como "voltamperometría de muestreo de corriente", y es la base de la polarografía dC y más recientemente del método de pulso polarográfico.

Para el caso particular de la formación de depósitos, en donde la actividad del depósito es constante, las curvas $i = f(E)$, construídas a partir de los cronoamperogramas siguen la ecuación siguiente:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{2 \cdot 3RT}{ZF} \log (i_D - i) \quad (5)$$

El valor de Z , en las ecuaciones (4) y (5), dependen del proceso de transferencia de carga. Si el sistema es reversible, Z es igual al número de electrones (n) intercambiados por la reacción electroquímica, mientras que si la transferencia de carga es irreversible, $Z = \alpha n$, en donde α es el coeficiente de transferencia de carga y n el número de electrones del proceso electroquímico limitante.

III. *Chronocoulombimetría*

Un modo alternativo, y muy útil, de registrar la respuesta electroquímica es integrando la corriente, de tal modo que se obtenga con esto la carga involucrada como una función del

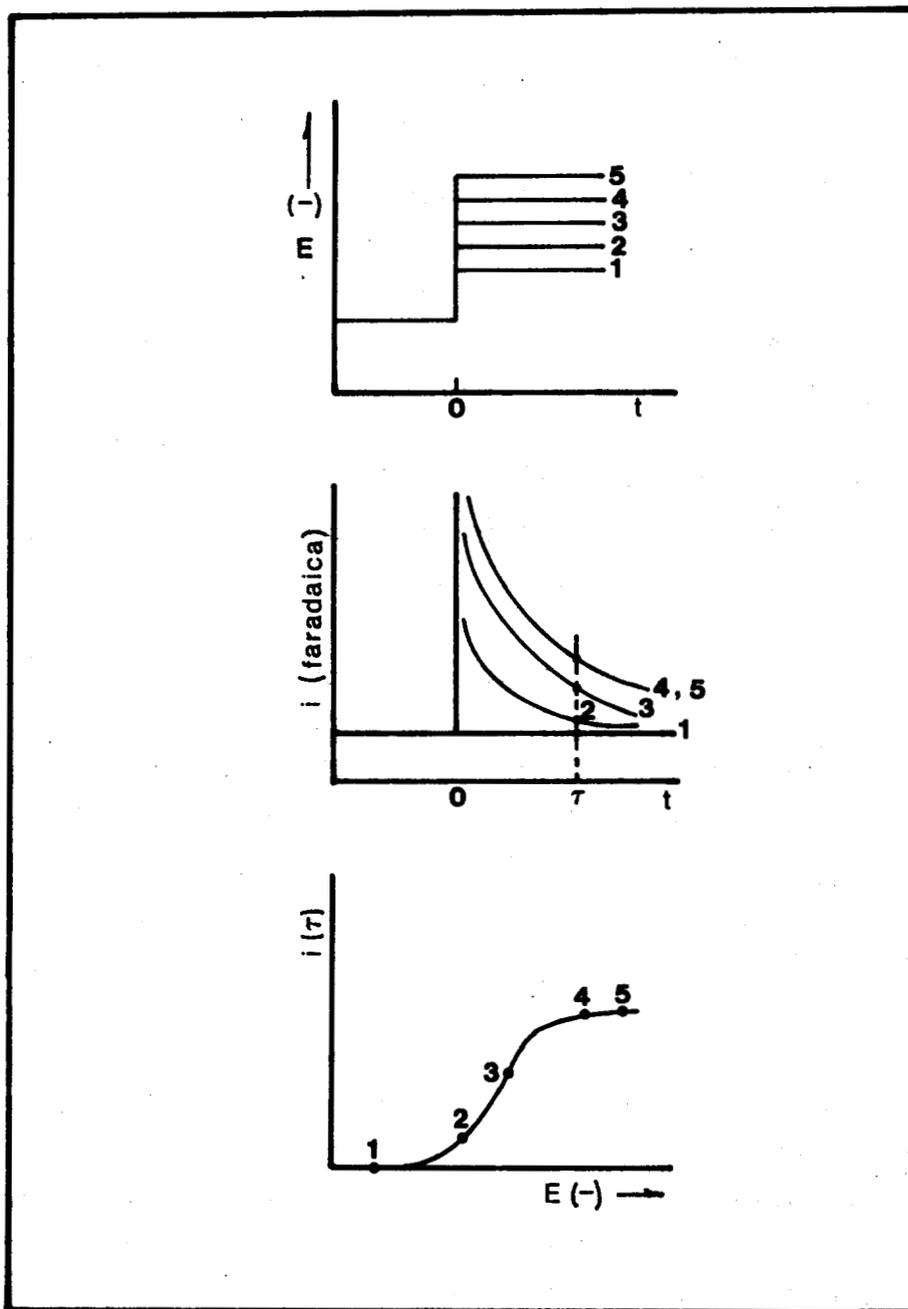


Figura 51. Voltamperometría de muestreo de corriente. (a) - Programa impulsional aplicado para una serie de experimentos. (b) Curvas i vs t , observadas como respuesta al programa impulsional aplicado. (c) - voltamperograma del muestreo de corriente.

tiempo, $Q(t)$:

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (6)$$

Este método ha sido popularizado por Anson (138) y col., y en muchos casos es mayormente preferido, pues ofrece algunas ventajas experimentales: (a) La señal medida crece frecuentemente con el tiempo, y por tanto la última parte del transitorio ofrece una mejor relación señal-ruido que la obtenida a tiempos iniciales, esto se debe fundamentalmente al hecho de ser la parte más accesible experimentalmente y menos distorsionada. La situación opuesta es válida para la cronamperometría. (b) La integración de la corriente transitoria, suaviza los ruidos fortuitos, y por consiguiente el registro cronocoulombimétrico es inherentemente limpio. (c) Las contribuciones de $Q(t)$, debido a la carga de la doble capa y a las reacciones de electrodo de especies adsorbidas, pueden ser distinguidas de las correspondientes a la difusión de las especies electroactivas. Esta última ventaja de la cronocoulombimetría, es especialmente valiosa para el estudio de procesos superficiales.

Los experimentos en cronocoulombimetría son esencialmente los mismos a los discutidos en el caso Cottrell (Sección II). Se inicia con una solución no agitada y homogénea de la especie electroactiva Ox , en la cual un electrodo de trabajo plano es mantenido a un potencial E_i en donde la electrólisis no toma lugar de manera significativa. A $t=0$, el potencial es desplazado a un valor E_f , suficientemente negativo a fin de forzar una corriente límite de difusión. La ecuación de Cottrell, dada por la expresión (3), describe la respuesta cronoamperométrica y su integración desde $t=0$, da la carga involucrada en la reducción de la especie reactante difusora:

$$Q_D = \frac{2nFA \text{Dox}^{1/2} \text{Cox} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (7)$$

Como se muestra en la Figura 52a, Q_D aumenta con el tiempo y una gráfica de su valor como una función de $t^{1/2}$, Figura 52b, genera una línea recta de acuerdo con la expresión (7). Dados los valores de Cox y A, la pendiente de esta línea recta es útil para evaluar Dox.

La ecuación (7), muestra que la componente difusional a la carga es cero a $t = 0$, sin embargo, un gráfico de la carga total en función de $t^{1/2}$ no pasa generalmente por el origen, ya que se originan componentes adicionales debido a la carga de la doble capa, y a la electroreducción de cualquier otra molécula Ox que pueda ser adsorbida a E_i . Por consiguiente, ellas deben ser consideradas por dos términos aditivos:

$$Q = \frac{2nFA \text{Dox}^{1/2} \text{Cox} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dc} + nFA\Gamma_{ox} \quad (8)$$

en donde, Q_{dc} es la carga capacitiva y $nFA\Gamma_{ox}$ cuantifica la componente faradaica correspondiente a la reducción de Γ_{ox} mol/cm² de la especie Ox adsorbida.

La intercepción de Q vs $t^{1/2}$, es por lo tanto $Q_{dc} + nFA\Gamma_{ox}$. La separación de estas dos componentes interfaciales es de interés, si uno quisiera evaluar el exceso superficial Γ_o , lo cual requiere de otras técnicas experimentales. Sin embargo, se puede obtener un valor aproximado comparando la intercepción del gráfico Q vs $t^{1/2}$, obtenido para una solución conteniendo la especie Ox, con la carga "instantáneamente" pasada en un experimento similar en el electrolito soporte úni-

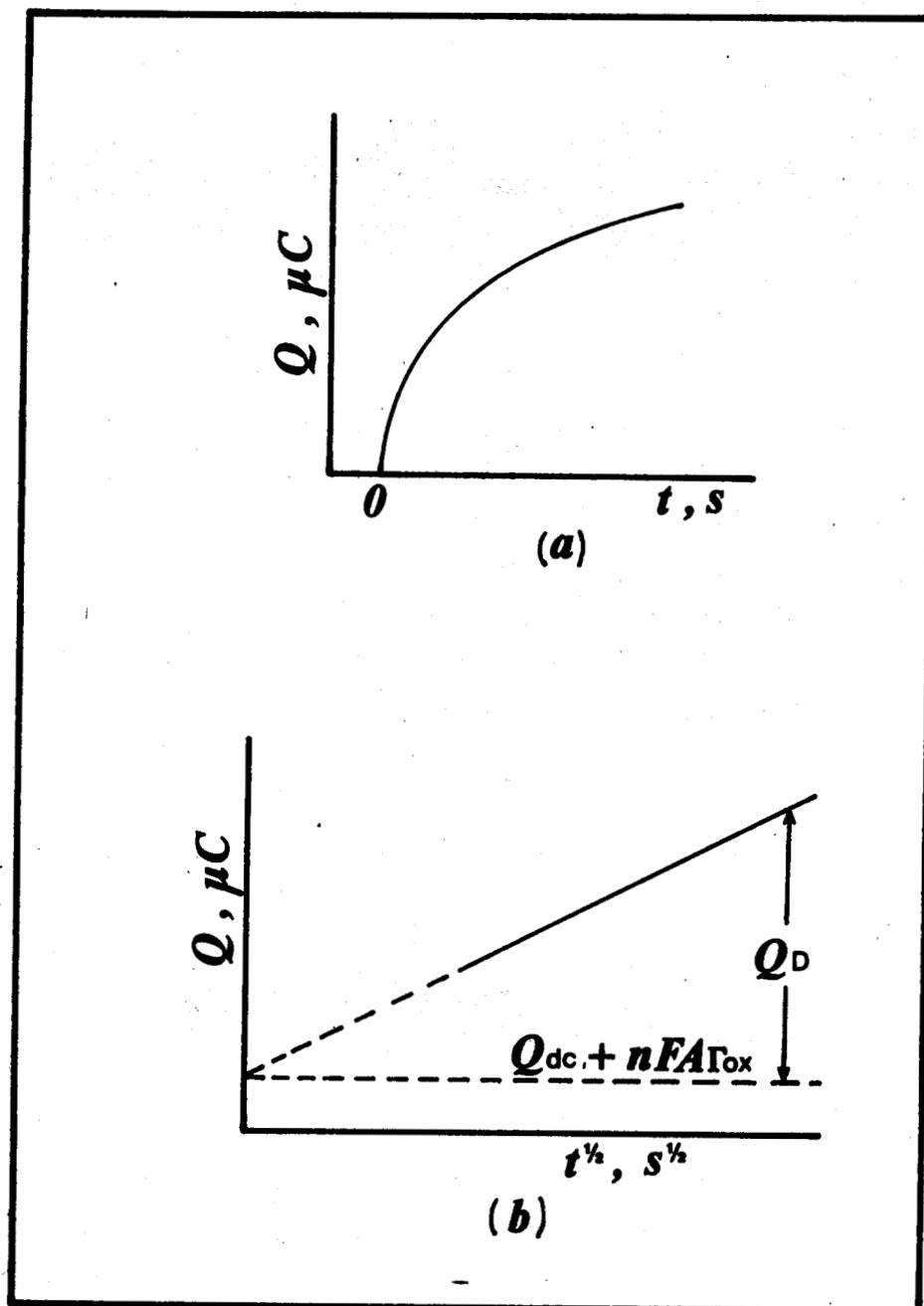


Figura 52. Curva cronocoulombimétrica (a), obtenida como -- respuesta a un escalón de potencial aplicado del tipo de la figura 51a. (b) Representación lineal de la respuesta cronocoulombimétrica.

camente. En este último, se obtiene Q_{dc} para la solución de fondo, y puede ser considerada como la Q_{dc} del sistema completo. Sin embargo, se debe notar que estas dos componentes capacitivas no serán las mismas si Ox es adsorbida, puesto que la adsorción influye la capacitancia interfacial.

IV. Voltamperometría

Las técnicas de voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría cíclica repetitiva, fueron introducidas inicialmente por Matheson y Nichols (139) en 1938, y posteriormente descritos teóricamente por Randler (140) y Sevcik (141). Ambas técnicas han aumentado rápidamente en popularidad, no sólo como un medio de obtención rápido de un espectro electroquímico de un sistema de transferencia de carga, sino también como un método adecuado para el examen particular de los mecanismos de reacción.

Los aspectos básicos de un voltamperograma, es decir, el diagrama corriente-potencial obtenido por voltamperometría cíclica repetitiva o barrido lineal de potencial, es la aparición de un pico de corriente al potencial característico en donde la reacción de electrodo toma lugar; característica que es mostrada en la Figura 53. La forma y posición de un pico dado depende de la cinética de la reacción, así como de las características de la(s) especie(s) electroactiva(s) y los parámetros experimentales. De las dos técnicas mencionadas, únicamente la voltamperometría de barrido lineal puede proveer parámetros cinéticos precisos, ya que las ecuaciones derivadas se aplican sólo si no hay un gradiente de concentración en solución, justo antes de que el barrido sea iniciado. Ciclan-

do varias veces el potencial, se crean gradientes de concentración complejos cerca de la superficie del electrodo, y el problema de frontera en la interfase no ha sido aún resuelto. Por tanto, la voltamperometría cíclica repetitiva es más bien disponible para la identificación de las etapas involucradas en el proceso global, y de las especies nuevas que puedan aparecer en solución durante la electrólisis, como resultado de las etapas químicas y electroquímicas combinadas. No obstante, se puede derivar un valor aproximado de la constante de velocidad, a partir de la separación de los picos de potencial anódico y catódico obtenidos a una velocidad de barrido dada para una reacción irreversible.

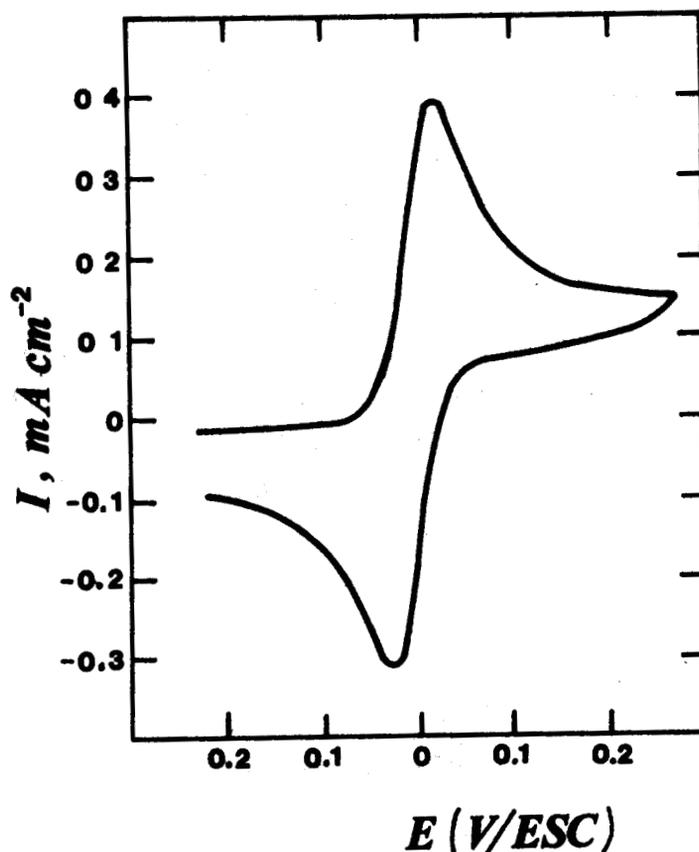


FIGURA 53. Voltamperograma cíclico típico para el sistema Fe^{2+} - 3mM/Pt en H_2SO_4 1N a 25°C y 50 mV/s.

Los mecanismos derivados tan sólo por voltamperometría cíclica, son apropiados sólo para las condiciones experimentales específicamente elegidas, y deben ser apoyados y completados por la información obtenida por la electrólisis en estado estacionario del mismo sistema en una solución bien agitada. Los parámetros cinéticos pueden ser correctamente evaluados, sólo si es conocido el mecanismo de reacción y empleadas las ecuaciones apropiadas de este mecanismo. A pesar de estas limitaciones, la voltamperometría cíclica repetitiva ha sido ampliamente usada para el estudio de reacciones electroorgánicas, y es particularmente valiosa en la detección cualitativa de especies intermediarias formadas en reacciones de secuencia compleja. Numerosos trabajos han sido publicados, sobre la simulación de las curvas corriente-potencial para varios mecanismos propuestos, y su comparación con las curvas obtenidas experimentalmente. Una adecuada información sobre la literatura disponible a este respecto, puede ser encontrada en la cita (142).

Las ecuaciones básicas del barrido lineal de potencial, relacionan la densidad de corriente de pico (i_p) y el potencial de pico correspondiente (E_p) con K_s , la constante de velocidad específica electroquímica al potencial estándar E° , la pendiente de Tafel (b), la concentración en solución C° , y la velocidad de barrido, $v = dE/dt$. Para un proceso de transferencia de carga catódico, bajo condiciones reversibles, en donde tanto el reactante como el producto son solubles, la i_p en Amp cm^{-2} a 25°C está dada por la expresión:

$$|i_p| = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C^\circ v^{1/2} \quad (9)$$

en donde D está dado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C en moles cm^{-3} y V en Volts^{-1} . El potencial de pico correspondiente, E_p , está da-

do por:

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (10)$$

siendo $E_{1/2}$ el potencial de media onda polarográfica. Se nota que E_p es muy cercano a $E_{1/2}$, el cual a su vez se relaciona con el potencial estándar de electrodo, E° , a través de la expresión:

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{f_{\text{Red}}}{f_{\text{ox}}} \right) \left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{Red}}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

en donde, f representa el coeficiente de actividad.

Bajo condiciones totalmente irreversibles, la ecuación aplicable es:

$$|i_p| = 3.01 \times 10^5 n \left(\frac{2.3RT}{bf} \right)^{1/2} D^{1/2} C^\circ v^{1/2} \quad (12)$$

con b en Volts.

El potencial de pico, bajo estas condiciones, está dado por:

$$E_p = E_{1/2} - b \left[0.52 - \frac{1}{2} \log (b/D) - \log K_s + \frac{1}{2} \log v \right] \quad (13)$$

La variación de E_p con la velocidad de barrido, es una indicación de la desviación del sistema del estado de equilibrio. La constante de velocidad específica, K_s , al potencial estándar, y la pendiente de Tafel, b , pueden ser calculadas a partir de la gráfica E_p vs $\log v$ de acuerdo a la

ecuación (13), siempre que el coeficiente de difusión, D , sea conocido.

A velocidades de barrido suficientemente lentas, el sistema se comportará siempre reversiblemente, mientras que a velocidades de barrido altas el comportamiento será irreversible. La transformación de un comportamiento a otro, ocurrirá a una velocidad de barrido característica, V_C , la cual depende en primera instancia del valor de K_s y, en menor grado, de D y b . A esta velocidad de barrido, los valores de E_p calculados de las ecuaciones (10) y (13) serán iguales, esto es

$$E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - b \left[0.52 - \frac{1}{2} \log (b/D) - \log K_s + \frac{1}{2} \log v \right] \quad (14)$$

y el valor de K_s puede ser determinado en el punto de intersección de las dos porciones lineales de la curva mostrada en la Figura 54, al cual se da el valor definido de V_C .

Por otro lado, Berzins y Delahay (143) han estudiado el caso particular del depósito reversible del oxidante. A fin de obtener la ecuación que exprese la variación de la corriente con el barrido de potencial, estos autores introdujeron algunas modificaciones a las condiciones límite utilizadas por Randles y Sevcik (141): si el reductor es insoluble y se deposita sobre el electrodo, se hace la hipótesis de que su actividad permanece constante durante todo el proceso de depósito.

A partir de estas condiciones límite, Berzins y Delahay obtienen la siguiente expresión de i , para el depósito rever-

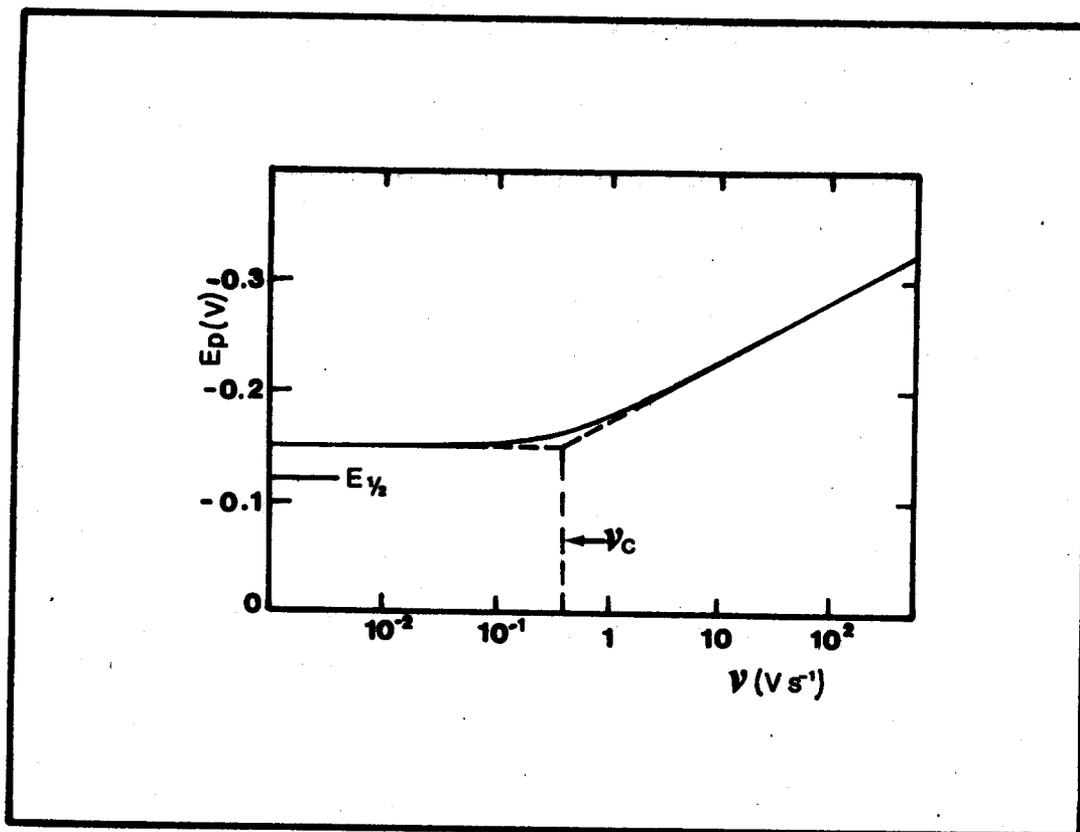


FIGURA 54. Variación del potencial de pico, $E_p(V)$, con la velocidad de barrido de potencial, $v(V/s)$, en las regiones reversible e irreversible.

sible de un oxidante soluble:

$$i = \frac{2n^{3/2} F^{3/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2} T^{1/2}} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} v^{1/2} \phi \left(\frac{nF}{RT} vt \right)^{1/2} \quad (15)$$

en donde

$$\phi \left[\left(\frac{nF}{RT} vt \right)^{1/2} \right] = \phi(\alpha) = \exp(-\alpha^2) \int_0^{\alpha} \exp(z^2) dz \quad (16)$$

Los valores de la función $\phi(\alpha)$ se reportan en el artículo de Miller y Gordon (144).

La función $\phi(\alpha)$, presenta el valor máximo de 0.5410 cuando α toma el valor de 0.9241. La expresión de la corriente de pico, i_p , vendrá dada entonces como:

$$i_p = 367 n^{3/2} A C^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (17)$$

De la expresión (17), Mamantov, Manning y Dale (145), han mostrado que en intervalo comprendido entre 0.5 i_p y 0.9 i_p , la relación $\log(i_p - i)$ en función del potencial impuesto E , es de tipo lineal con una pendiente de $2.2 \frac{nF}{RT}$. Muestran adicionalmente que para este caso $E_p - E_{p/2} = -0.77 RT/nF$. Expresiones que pueden ser ampliamente utilizadas, como un criterio de reversibilidad del sistema.

Estas características voltamperométricas, por otro lado, deben ser reanalizadas en el caso particular, de que ocurran procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo estudiado. La adsorción de sustancias en el electrodo presenta importantes efectos sobre la cinética de las reacciones electroquímicas. Es frecuente, especialmente en el caso de electrodos sólidos, que una especie adsorbida participe en la reacción electródica, o que esta reacción tenga lugar en sitios no ocupados por especies adsorbidas ajenas a la reacción. Es decir, el efecto de la adsorción sobre la respuesta electroquímica dependerá de si la especie adsorbida es electroactiva, o bien electroinactiva. El tratamiento de esta dependencia, requiere considerar los dos tipos de adsorción electroquímica: adsorción no específica, en donde las fuerzas electrostáticas a larga distancia perturban la distribución de iones cercana a la superficie del electrodo, y la adsorción

específica, en donde una fuerte interacción entre el adsorbato y el material de electrodo, causan la formación de capas (parcial o completa) sobre la superficie del electrodo.

La adsorción no específica de una especie electroactiva puede afectar la respuesta electroquímica, ya que ésta cambia el proceso de transferencia de masa.

La adsorción específica puede tener varios efectos. Si una especie electroactiva es adsorbida, el tratamiento teórico del método electroquímico de análisis debe ser modificado, a fin de considerar la presencia de la especie reactiva en la superficie del electrodo en una cantidad relativamente mayor, que la concentración en el seno de la solución al inicio del experimento. Esta concentración puede medirse a través de la cantidad de electricidad que se necesita para la electroadsorción de hidrógeno y oxígeno. Por ejemplo, la curva potenciodinámica para un electrodo de Pt en solución acuosa, Figura 55, muestra los picos de potencial correspondientes a la electroadsorción y electrodesorción tanto de hidrógeno como de oxígeno. La medida de las áreas bajo los picos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno, suponiendo que ellos representan el recubrimiento a la monocapa, se ha sugerido como un medio para la determinación del área real de un electrodo, detalles del método pueden ser consultados en el Capítulo II.

Adicionalmente, la adsorción específica puede afectar el carácter energético de la reacción, por ejemplo, la especie oxigenada adsorbida puede ser más difícil de reducir que aquella disuelta. Por consiguiente, la adsorción específica fuerte de reactantes o productos, puede producir picos de potencial adicionales en la respuesta voltamperométrica: normalmente será encontrado un pico anódico y uno catódico centra-

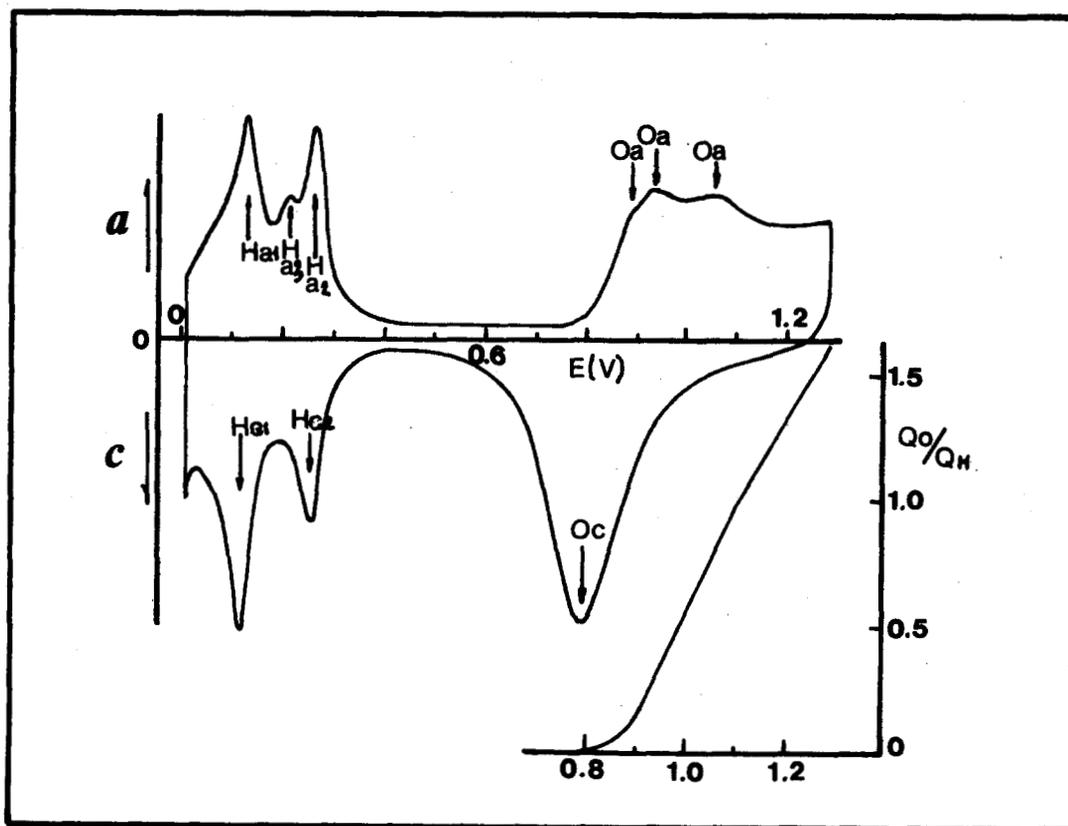


FIGURA 55. Perfil potenciodinámico típico para un electrodo de Pt en H_2SO_4 0.5M a $25^\circ C$ y 100 mV/s.

dos al mismo potencial, como se muestra en la Figura 56. Si la adsorción es débil, no aparecerá ningún pico de potencial adicional, pero los picos de potencial anódico y catódico del proceso de transferencia de carga serán aumentados. Estos efectos de la adsorción sobre las curvas de voltamperometría cíclica, han sido estudiadas teórica y experimentalmente por Wopschall y Shain (146).

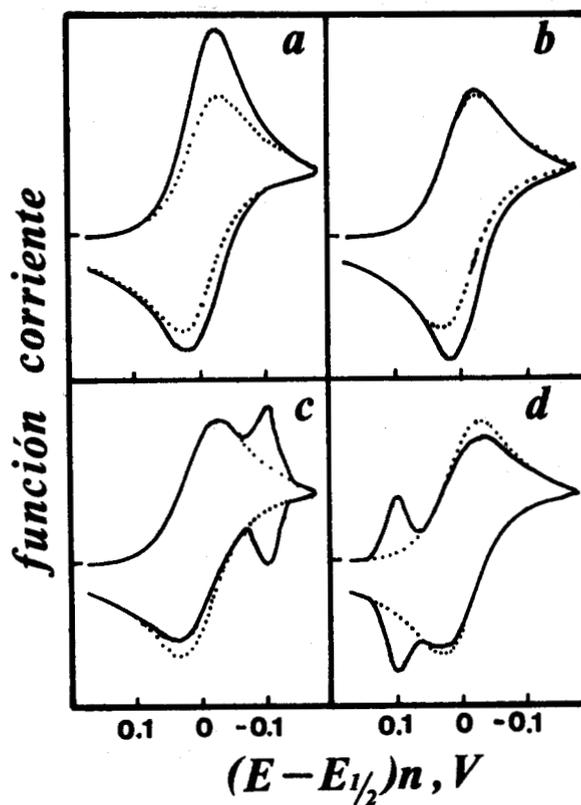


FIGURA 56. Voltamperogramas cíclicos teóricos mostrando los picos de adsorción. (a) El reactante se adsorbe débilmente; (b) El producto se adsorbe débilmente; (c) El reactante se adsorbe fuertemente; (d) El producto se adsorbe fuertemente. La línea punteada indica el comportamiento de la transferencia de carga Nernstiana, sin efecto de adsorción.

La adsorción específica de especies electroinactivas, es decir, sin transferencia de carga, altera la respuesta electro-

química, por ejemplo, formando una capa bloqueadora sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, la adsorción puede también incrementar la reactividad de una especie causando, por ejemplo, la disociación de un material no reactivo en fragmentos reactivos, como es el caso en la adsorción de hidrocarburos alifáticos sobre electrodos de Pt.

El efecto de sustancias adsorbidas sobre electrodos sólidos, ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a las implicaciones tecnológicas de tal fenómeno de adsorción. Esto es especialmente cierto para los metales nobles, usados como electrodos o electrocatalizadores en las celdas de combustibles y otras aplicaciones (147, 148). Muchas sustancias pueden adsorberse sobre Pt e inhibir el proceso de adsorción de hidrógeno. Una evidencia de tal efecto, es la disminución del área bajo la región de electroadsorción de hidrógeno de la curva potenciodinámica, cuando tales sustancias (por ejemplo, compuestos de mercurio y arsénico, CO, y varias sustancias orgánicas) son añadidas al sistema.

La adsorción de sustancias electroinactivas juega un papel importante, en los procesos de formación de electrodepósitos en donde ellas actúan como abrillantadores (149, 150). Moléculas orgánicas adsorbidas (tales como derivados de la quinoleína o acridina) pueden también actuar como inhibidores de la corrosión, disminuyendo la velocidad de cualquiera de las reacciones que puedan ocurrir en la superficie del metal (por ejemplo, la disolución del metal o la reducción de oxígeno).

ANEXO III

FUNDAMENTOS SOBRE LA ELECTROFORMACION DE ALEACIONES

I. Introducción

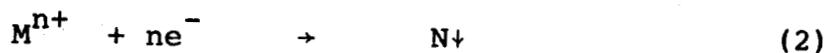
El codepósito catódico de diferentes elementos con formación de aleaciones metálicas o compuestos, a partir de soluciones electrolíticas acuosas, ha sido objeto de numerosos trabajos y se conoce desde hace tiempo (151). Elementos no metálicos tales como S, Se, Te y As y semimetálicos como Sb y Bi, pueden ser depositados catódicamente a partir de soluciones de iones complejos o moleculares (152), y el codepósito catódico de uno de estos elementos con elementos metálicos, es también posible con formación de compuestos. Algunos ejemplos encontrados, son la formación de compuestos de CdSe y Ag_2Se (153), y aleación de Ni-P y Ca-P (154), además de Cu_{3-x}As (155).

Las interacciones entre los componentes en el depósito, desplazan usualmente el potencial de depósito hacia valores de potencial más positivo, respecto al potencial de depósito del componente menos noble, lo que ha dado por llamarse codepósito inducido (156). En algunos casos, por ejemplo para aleaciones de Ni y Sn (157), el potencial de depósito es desplazado aún a potenciales más positivos, que el correspondiente al componente más noble, efecto (158) que hasta hace poco tiempo no había podido ser explicado, sino hasta la aparición del tratamiento termodinámico de la formación de codepósitos.

Las bases termodinámicas del codepósito y la naturaleza de la especie determinante del potencial, han sido tratadas con detalle y puestas a punto por Kroger (159), y serán resumidas aquí en sus aspectos más esenciales.

II. Tratamiento termodinámico

Consideremos dos cationes metálicos M^{m+} + N^{n+} en solución, en presencia de un solvente S. El depósito de cada uno de los metales, corresponde a las reacciones redox siguientes, suponiendo que ambas son reversibles:



para las cuales, los potenciales de equilibrio están dados por las expresiones siguientes:

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (3)$$

y

$$E_N = E_N^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} \quad (4)$$

en donde, a_M^{m+} y a_N^{n+} son las actividades de las especies M^{m+}

y N^{n+} en el electrolito a la interfase durante el depósito y, a_M y a_N son las actividades de M y N en el depósito.

Si se asume que el metal M es menos noble que el metal N, es decir $E_M^\circ < E_N^\circ$, se tienen dos casos a considerar:

1. Si no hay formación de aleación

Esto significa que $a_M = a_N = 1$. Entonces (3) y (4), dependerán solamente de las concentraciones de los iones en solución. Los depósitos de M y N se producirán, si los sistemas son reversibles, sólo si el potencial del electrodo de trabajo es inferior a los potenciales de equilibrio dados por las expresiones (3) y (4). Se observan entonces tres dominios:

- i) si $E > E_N$, no se forma ningún depósito
- ii) si $E_M < E < E_N$, se da la formación del depósito de N.
- iii) si $E_M > E$, hay la formación de depósitos de M y N en una relación r igual a:

$$r = n a_{M^{m+}} / m a_{N^{n+}} \quad (5)$$

Por lo tanto, el codepósito tomará lugar si el potencial del electrodo de trabajo, es inferior al potencial de equilibrio del metal menos noble.

2. Formación de aleaciones

En este caso, las actividades de los metales M y N en el depósito, esto es a_M y a_N , no son ya iguales a la unidad. Se considera que la aleación formada es MrNs, y la actividad de los metales está relacionada a la energía libre de formación de la aleación MrNs, $\Delta^\circ G_{MrNs}$. Sea la reacción de formación de MrNs,



Al equilibrio:

$$a_{MrNs}/a_M^r a_N^s = \exp(-\Delta^\circ G_{MrNs}/RT) \quad (7)$$

o, ya que $a_{MrNs} \cong 1$

$$a_M^r a_N^s = \exp(\Delta^\circ G_{MrNs}/RT) \quad (8)$$

Los valores límites de a_M y a_N , están determinados por las actividades correspondientes a las fases coexistentes en el diagrama de fases. Así, en el caso en donde el metal M está en equilibrio con la aleación MrNs, $a_M=1$ pero $a_N = \exp(\Delta^\circ G_{MrNs}/sRT)$ y el cambio de potencial del sistema N/N^n debido a la formación de la aleación, da el nuevo valor de potencial (E'_N) cuya expresión es:

$$E'_N = E_N^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (a_N^{n+}) - \frac{\Delta^\circ G_{MrNs}}{snF}, \quad (9)$$

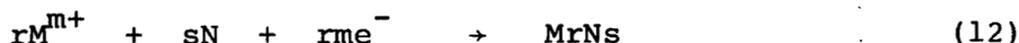
que corresponde esquemáticamente a la reacción



En el caso en donde N sea el que esté en equilibrio con la aleación MrNs, $a_N=1$ y $a_M=\exp(\Delta G^\circ MrNs/rRT)$, el potencial del sistema M/M^{m+} tiene ahora por expresión:

$$E'_M = E_M^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(a_M^{m+}) - \frac{\Delta G^\circ MrNs}{rmF} \quad (11)$$

que corresponderá esquemáticamente a la reacción electroquímica



Como se considera que la aleación se forma, entonces $\Delta G^\circ MrNs < 0$ y la variación de potencial en (9) y (11) será siempre positiva. El exponente ' en estas expresiones de potencial, corresponde a los casos límites.

A fin de ilustrar el comportamiento electroquímico de las especies metálicas M y N en la misma solución, durante el proceso de codepósito, se traza el diagrama mostrado en la Figura 56.

A partir de este diagrama, se deduce que el metal M y el ion N^{n+} no pueden coexistir en la misma solución, ya que reaccionarían químicamente entre sí. Esta es la razón por la cual el equilibrio electroquímico presentado en la ecuación (10) es sólo hipotético. De esta manera, para analizar

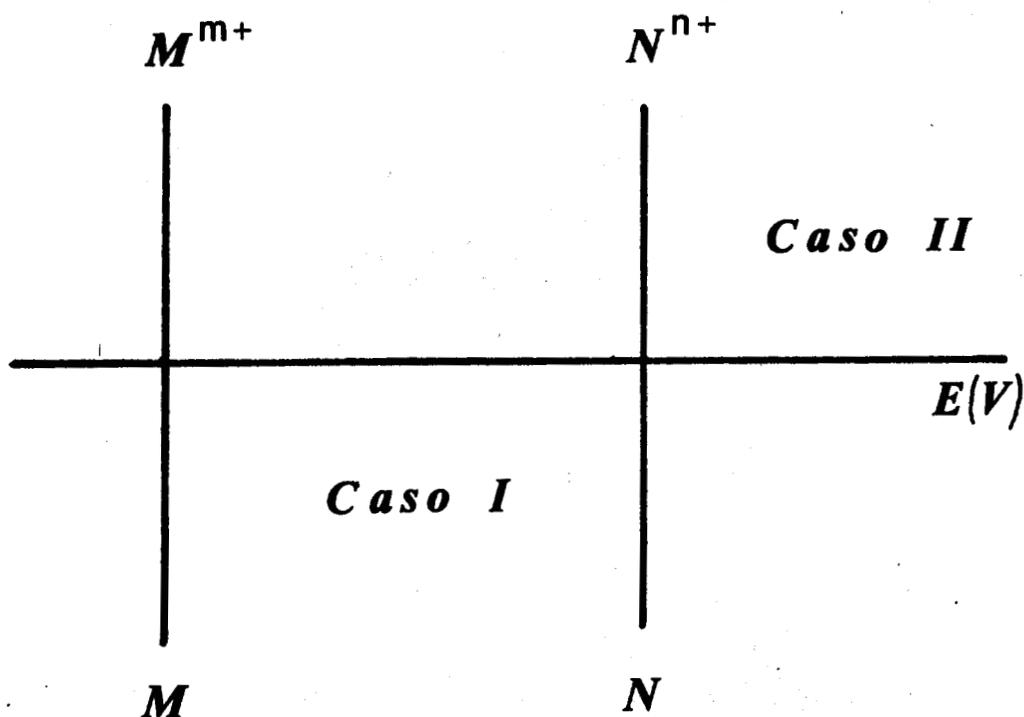


FIGURA 56. Posiciones relativas de los pares M^{m+}/M y N^{n+}/N en el medio de estudio.

las especies químicas en solución que determinan el potencial de depósito de la aleación, es necesario tomar en cuenta sólo la reacción electroquímica establecida por la ecuación (12).

Según la ecuación (12), la actividad del metal N , a_N , es

igual a 1, por lo que el potencial del sistema $N^{n+}/MrNs$ tiene como expresión la ecuación (4), mientras que en el sistema $M^{m+}/MrNs$ el potencial se puede expresar según la ecuación (11).

Para que haya codepósito de los iones N^{n+} y M^{m+} para formar la aleación $MrNs$, los potenciales E_N (expresión 4) y E_M (expresión 11) deben ser iguales, por consiguiente:

$$E_M^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{m+}}) - \frac{\Delta G^{\circ}MrNs}{rmF} = E_N^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln (a_{N^{n+}}) \quad (13)$$

o bien

$$\frac{RT}{F} \ln \left[(a_{M^{m+}})^{1/m} / (a_{N^{n+}})^{1/n} \right] = (E_N^{\circ} - E_M^{\circ}) + \frac{\Delta G^{\circ}MrNs}{rmF} \quad (14)$$

La expresión (14) indica que pueden ser distinguidos dos casos, dependiendo de si $(E_N^{\circ} - E_M^{\circ})$ es mayor o menor a $\Delta G^{\circ}MrNs/rmF$.

Caso I. Si $(E_N^{\circ} - E_M^{\circ}) > |\Delta G^{\circ}MrNs/rmF|$, esto significa que para que haya formación de aleación siempre $a_{M^{m+}} \gg a_{N^{n+}}$, para que esta condición se cumpla, el potencial de depósito debe ser mayor al potencial de equilibrio E_M y menor al potencial de equilibrio E_N . Por consiguiente, la concentración del ión metálico M^{m+} en solución es la determinante del potencial de formación de la aleación. La región de potencial en donde la aleación se forma, se muestra en el diagrama anterior.

Caso II. Si $(E_N^\circ - E_M^\circ) < |\Delta G^\circ MrNs / r_m F|$, de acuerdo a la ecuación (14), entonces $a_{M^{m+}} \ll a_{N^{n+}}$. Esta condición se cumple si la actividad de la especie M^{m+} , $a_{M^{m+}}$, es pequeña y si el potencial de depósito es superior al potencial de equilibrio E_N . Entonces, el valor de potencial al cual se forma la aleación es una función de la actividad de los iones M^{m+} y N^{n+} en solución (ver diagrama).

Es importante observar, que para este caso, la formación de la aleación se efectúa a potenciales más positivos que el correspondiente al metal más noble.

La contribución de cada uno de los componentes de la aleación al potencial, es función únicamente de la composición tanto en la solución como en fase sólida, y el potencial estará dado por la ley de Nernst. Esto implica que las especies M^{m+} y N^{n+} son reducidas a velocidades altas y que sus corrientes de intercambio son del mismo orden de magnitud. En caso contrario intervendrán otros factores, y las predicciones serán mucho más complejas (159).

B I B L I O G R A F I A

- 1.- M.A. Streucher, "Development of pitting resistance Fe-Cr-Mo Alloys", Corrosion, 30,77 (1974)
- 2.- N.D. Tomashov, T.V. Matreeva and Yu. M. Ivanov, "Effect of ruthenium on the corrosion behavior of titanium", Zashch. Met., 8, 174 (1972)
- 3.- N.D. Tomashov, G.P. Chernova and E.N. Ustinski, "The corrosion and electrochemical behavior of ductile chromium - - alloys, beneficial effects of platinum group metal additions", Platinum Met. Rev., 23, 143 (1979)
- 4.- A.T. Kuhn and P.M. Wright, J. Electroanal. Chem., 41,329 (1973); O.De Nora, Chem. Ing. Tech., 42, 222 (1970)
- 5.- D. Galizzioli, F. Tantardini and S. Trasatti, J. Appl. Electrochem., 4, 57 (1974)
- 6.- A.T. Kuhn and C.J. Mortimer, J. Appl. Electrochem., 2,283 (1972)
- 7.- A.F. Sammells and L.W. Eaton, Electrochem. Soc., Spring Meeting, Washington, D.C., May 1976, Ext. Abs. N^o13, Vol. 76-1, 35
- 8.- P.N. Ross, K. Kinoshita, A.J. Scarpellino and P. Stonehart, J. Electroanal. Chem., 63, 97 (1975)
- 9.- H. Binder, A. Kohling and G. Sandstede in G. Sandstede (Ed.), from Electrocatalysis to Fuel Cells, University of Washington Press, Seattle, 1972, p.43
- 10.- R.J. Roethlein and H.J.R. Maget, J. Electrochem. Soc., 116, 37 (1969)

- 11.- K.Kinoshita and P.N.Ross, J. Electroanal.Chem., 78, 313(1977)
- 12.- M.Watanabe and S.Motoo, J. Electroanal. Chem., 60, 267(1975)
- 13.- T.P.Hoar and E.W.Brooman, Electrochim. Acta, 11, 545(1966)
- 14.- K.V.Rao and C.B.Roy, Indian J. Chem., 21A, 34(1982)
- 15.- D.Michell. D.A.J.Rand and R.Woods, J. Electroanal. Chem., 89, 11(1978)
- 16.- M.Voković, H.Angerstein-Kozłowska and B.E.Conway, J.Appl. Electrochem., 12, 193(1982)
- 17.- M.A.Quiroz, Y.Meas, E.Lamy-Pitara and J.Barbier, J. Electroanal. Chem., 157, 165 (1983)
- 18.- J.Rishpon and S.Gottesfeld, J.Electrochem.Soc., 131, 1960(1984)
- 19.- T.Hepel and F.H. Pollak, J.Electrochem.Soc., 131, 2094(1984)
- 20.- S.Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Kozłowska, M.Voković and B.E.Conway, J. Phys. Chem., 81, 2271(1977)
- 21.- M.Voković, H.Angerstein-Kozłowska and B.E.Conway, J. Appl. Electrochem., 12, 193(1982)
- 22.- L.D.Burke, J.K.Mulcahy and S.Venkatesan, J. Electroanal. Chem., 81, 339(1977)
- 23.- S.Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Kozłowska, M.Voković and B.E.Conway, J. Electrochem. Soc., 125, 1471(1978)
- 24.- R.Lezna, N.R. de Tacconi and A.J.Arvia, J.electroanal.Chem. 151, 193(1983)

- 25.- V.S.Bagotzky, A.M.Skundin and E.K.Tusseva, *Electrochim. Acta*, 121, 29(1976)
- 26.-O.G.Deryagina and N.D.Tomashov, *Elektrokhimiya* 17,1238(1981)
- 27.- P.Rüetschi, *J.Electrochem.Soc.*,114,301(1967); and R.F.Amlie, *J.Phys.Chem.*,70,718(1966)
- 28.- D.A.J.Rand and R.Woods, *J.Electroanal.Chem.*, 55,375(1974)
- 29.- J.O.Zerbino and A.J.Arvia, *J.Electrochem.Soc.*,126,93(1979)
- 30.- M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthiers Villars, Paris, 1963
- 31.- A.N.Frumkin, in *Batteries*, D.H.Collins(Ed.), Pergamon Press, London 1965, p.537
- 32.- A.J.Appleby, *J. Electroanal. Chem.*, 27,347(1970)
- 33.- L.W.Niedrach, D.W.Mc Kee, T.Paynter and I.F.Danzig, *J. Electrochem. Tech.*, 5, 318(1967)
- 34.- D.W.McKee and A.J.Scarpellino, *J.Electrochem.Tech.*,6,101(1968)
- 35.- A.J.Appleby, *J. Electrochem. Soc.*,117,1159(1970)
- 36.- G.C.Bond and D.E.Webster, *Proc.Chem.Soc.*, 328(1964)
- 37.- G.C.Bond and D.E.Webster, *Platinum Met. Rev.*,9,12(1965)
- 38.- D.W.McKee and F.J.Norton, *J.Phys.Chem.*,68,481(1964)
- 39.- L.Hilaire, G.Diaz Guerrero, P.Légeré, G.Maire and G.Krill *Surface Sci.*, 146, 569(1984)

- 40.- S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, J.Am.Chem.Soc., 60, 309(1938)
- 41.- K.Kinoshita, K.Routsis, J.A.S.Bett and C.S.Brookes, Electrochim.Acta, 18, 953(1973)
- 42.- H.P.Boehm, U.Hofmann and A.Clauss, in Proc. of the Third Conference on Carbon, University of Buffalo, N.Y., June 17 -21 (1957), Pergamon Press, New York, 1959, p.241
- 43.- C.H.Giles and H.P.D'Silva, Trans. Faraday Soc., 65, 1943(1969)
- 44.- H.A.Smith and R.B.Hurley, J.Phys.Colloid Chem., 53, 1409(1948)
- 45.- T.W.Whyte, Catal. Rev., 8, 117(1973)
- 46.- C.R.Adams, H.A.Benesi, R.M.Curtis and R.G.Meisenheimer, J. Catal., 1, 336(1962)
- 47.- J.bett, K.Kinoshita, KRoutsis and P.Stonehart, J.Catal., 29, 160(1973)
- 48.- J.H.Sinfelt and D.J.C.Yates, J.Catal., 8, 82(1967)
- 49.- K.C.Taylor, J. Catal., 38, 299 (1975)
- 50.- "Optical Studies of Adsorbed Layers at Interfaces", Symposia of the Faraday Soc., 4, (1970)
- 51.- "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", ed. by R.H.Muller, Academic Press, New York, Vol.9 1973
- 52.- J.S.Anderson, in Soc.Chem.Ind. London Monogr., N^o28, - - pp 109-127 (1968)

- 53.- C.C.Schubert, C.L.Page and B.Ralph, *Electrochim. Acta*, 18, 33 (1973)
- 54.- W.C.Johnson and L.A.Heldt, *J.Electrochem.Soc.*, 121, 34(1974)
- 55.-R.M.Ishikawa and A.T.Hubbard, *J.Electroanal.Chem.*, 69, 317(1976)
- 56.- E.Yeager, W.E.O'Grady, M.Y.C.Woo and P.Hagans, *J.Electrochem.Soc.*, 125, 348(1978)
- 57.- P.N.Ross, Jr., *J.Electroanal.Chem.*, 76, 139(1977); *J.Electrochem.Soc.*, 126, 67, 78(1979)
- 58.- C.M. Elliott and R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 48, 1247 (1976)
- 59.- P.M.A. Sherwood, *International Laboratory*, March 1983 p.42
- 60.- J.H. Wang, "Radioactivity Applied to Surface Determinations", in A.C. Wahl and N.A. Bonner, ed., *Radioactivity Applied to Chemistry*, Wiley, N.Y. 1951.
- 61.- W. Visscher and M.A.V. Devanathan, *J.Electroanal. Chem.*, 8, 127 (1964).
- 62.- H.Dahms and J.O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 728 (1964).
- 63.- M.A.V.Devanathan and K.Ramakrishnaiah, *Electrochim. Acta*, 18, 259 (1973)
- 64.- L.Formaro and S.Trasatti, *Electrochim. Acta*, 12, 1457(1967)
- 65.- T.Biegler and D.F.A.Koch, *J.Electrochem.Soc.*, 114, 904(1967)
- 66.- S.Gilman, *Electrochim. Acta*, 9, 1025 (1964,

- 67.- M.R.Tarasevich, K.A.Radyushkina and Kh.Burshtein, *Electrochim.*, 3, 455(1967)
- 68.- D.Gilroy and B.E.Conway, *Can. J. Chem.*, 46, 875(1975)
- 69.- M.Breiter, in "trans.Symp.Electrode Processes", 1959 - - (E.Yeager, ed.), Wiley, New York, 1961, pp.307
- 70.- M.Breiter, H.Kammermaier and C.A.Knorr, *Z.Elektrochem.*, 60 37(1956)
- 71.- J.Honz and L.Némec, *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 34, 2030(1969)
- 72.- B.E.Conway, *J.Electroanal.Chem.*, 8, 486 (1964)
- 73.- R.Payne, *J.Electroanal.Chem.*, 19, 1(1968)
- 74.- R.Woods, Chemisorption at electrodes, in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 9, A.J.Bard Ed. Marcel Dekker, 1976
- 75.- S.Gilman, in "Electroanalytical Chemistry", Vol.2, A.J.Bard Ed., Arnold Press, London, 1967, pp111-192
- 76.- T.Biegler, D.A.J.Rand and R.Woods, *J.Electroanal.Chem.*, 29 269(1971)
- 77.- S.Gilman, *J.Electroanal.Chem.*, 7, 382 (1964)
- 78.- R.Woods, *J.Electroanal.Chem.*, 49, 217 (1974)
- 79.- J.F.Nicholas, *An Atlas of Models of Crystal Surfaces*, --- Gordon and Breach, N.Y. 1965
- 80.- J.E.Benson and Boudart, *J.Catal.*, 4, 704 (1965)

- 81.- J.F.Connolly, R.J.Flannery and G.Aronovitz, J.Electro-
Chem.Soc., 113, 577 (1966)
- 82.- S.B.Brummer, J.Phys.Chem., 69, 562 (1965)
- 83.- D.A.J.Rand and R.Woods, J.Electroanal.Chem., 35,209(1972)
- 84.- H.A.Laitinen and M.S.Chao, J.Electrochem.Soc.,108,726(1961)
- 85.- S.Schuldiner and T.B.Warner, J.Electrochem.Soc.,112,212(1965)
- 86.- J.P.Hoare, in "The Electrochemistry of Oxygen", Interscience,
New York, 1968, Chap. II
- 87.- R.S.Sirohi and M.A.Genshaw, J.Electrochem.Soc.,116,910(1969)
- 88.- M.Peuckert, F.P.Coenen and H.P.Bonzel, Electrochim.Acta,
29, 1305 (1984)
- 89.- F.G.Will and C.A.Knorr, Z.Elektrochem.,64,258(1960)
- 90.- S.Schuldiner and R.M.Roe, J.Electrochem.Soc.,110,332(1963)
- 91.- H.A.Laitinen and C.G.Enke, J.Electrochem.Soc.,107,773(1960)
- 92.- M.Rosen and S.Schuldiner, J.Electrochem.Soc.,117,35(1970);
119,412(1972); and D.R.Flinn, Electrochim. Acta,18,19(1973)
- 93.- T.B.Warner and S.Schuldiner, J.Electrochem.Soc.,112,853
(1965); 111,992(1964)
- 94.- T.Biegler and R.Woods, J.Electroanal.Chem.,20,73(1969)
- 95.- D.A.J.Rand and R.Woods, J.Electroanal.Chem.,31,29(1971);
44,83(1973)

- 96.- J.Besson et J.Guitton, en "Manipulations d'Electrochimie",
Ed. Masson, Paris, (1972)
- 97.- H.Angerstein-Kozlowska, B.E.Conway and W.B.A.Sharp,
J. Electroanal. Chem., 43, 9 (1973)
- 98.-B.E.Conway, H.Angerstein-Kozlowska and W.B.ASharp, Analytical
Chemistry, 45, 1331 (1973)
- 99.- M.A.V.Devanathan and B.V.K.S.R.Tilak, Chem.Rev.,65,635(1965)
- 100.- D.A.J.Rand and R.Woods, J.Electroanal.Chem.,36,57(1972)
- 101.- C.L.Scortichini and C.N.Reilley, J.Electroanal.Chem.,
139, 233, 247 (1982)
- 102.- K.Christmann, G.Ertl and H.Shimizu, J.Catal.,61,397(1980)
- 103.- H.Shimizu, H.Christmann and G.Ertl, J.Catal.,61,412(1980)
- 104.- J.G.Vickerman, KChristmann and G.Ertl, J.Catal.,71,175(1981)
- 105.- C.L.Scortichini and C.N.Reilley, J.Catal.,79,138(1983)
- 106.- D.M.Kolb, "Physical and Electrochemical Properties of
Metallic Substrates", in: Advances in Electrochemistry
an Electrochemical Engineering, edited by H.Gerischer
and C.W.Tobias, Vol 11, p125, John Wiley, New York, 1978
- 107.- H.Kubicka, J. Catal., 12, 223 (1968)
- 108.- G.V.Hevesy, Physik. Z., 13, 715 (1912)
- 109.- L.B.Rogers, D.P.Krause, J.C.Griess,Jr., and D.B.Ehrlinger,
J. Electrochem. Soc., 95, 33 (1949)

- 110.- R.C.De Geiso and L.B.Rogers, J.Electrochem.Soc.,106,433(1959)
- 111.- J.T.Byrne, L.B.Rogers and J.C.Griess,Jr., J.Electrochem. Soc., 98, 452 (1951)
- 112.- M.M.Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 79, 7 (1957)
- 113.- T.Mills and G.M.Willis, J.Electrochem.Soc.,100,452(1953)
- 114.- G.I.Finch, H.Wilman and L.Yang, Disc.Faraday Soc.,1,144(1947)
- 115.- K.Kinoshita and P.Stonehart, in "Modern Aspects of - - Electrochemistry" (J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Eds.) N^o12, p183, Plenum, New York, 1977
- 116.- G.L.Scortichini and C.N.Reilley, J.Catal.,79,138(1983); J.Electroanal.Chem.,139,233, 265(1982)
- 117.- B.J.Bowles, Electrochim. Acta,15,589(1970); 10,717,731 (1965); 15, 737(1970)
- 118.- S.H.Cadle and S.Bruckenstein, Anal.Chem.,43,1858(1971)
- 119.- M.Z.Hassan, D.F.Untereker and S.Bruckenstein, J.Electroanal.Chem., 42, 161 (1973)
- 120.- H.Gerischer, D.M.Kolb and M.Przasnyski, Surface Sci., 43, 662 (1974)
- 121.-H.Bort, K.Jüttner, W.J.Lorenz and E.Schmidt, J.Electroanal.Chem., 90, 413 (1978)
- 122.- W.J.Lorenz, E.Schmidt, G.Staikov and H.Bort, Faraday Symp. Chem. Soc., 12, 14 (1977)

- 123.- J.W.Schultze and K.J.Vetter, J.Electroanal.Chem.,44,
63 (1973)
- 124.- H.Siegenthaler, K.Jüttner, E.Schmidt and W.J.Lorenz,
Electrochim. Acta, 23, 1009 (1978)
- 125.- K.Engelsmann, W.J.Lorenz and E.Schmidt, J.Electroanal.
Chem., (in press)
- 126.- K.H.Herzfeld, Phys. Z., 14, 29 (1913)
- 127.- L.B.Rogers and A.F.Stehney, J.Electrochem.Soc., 95,
25 (1949); J.T.Byrne, J.Electrochem.Soc.,98,457(1951)
- 128.- E.Schmidt and N.Wüthrich, J.Electroanal.Chem.,28,349(1970)
- 129.- A.Bewick and B.Thomas, J.Electroanal.Chem.,65,911(1975);
85,329(1977); 84,127(1977); 70,329(1976)
- 130.- H.Bort, K.Jüttner, WJ.Lorenz and G.Staikov, Electrochim.
Acta, 28, 993 (1983)
- 131.- K.Jüttner, W.J.Lorenz, G.Staikov and E.Büdevski, Electro
chim. Acta, 23, 741 (1978)
- 132.- J.P.van der Eerden, G.Staikov, D.Kashchiev, W.J.Lorenz
and E.Büdevski, Surface Sci., 82, 364 (1979)
- 133.- J.W.Schultze and D.Dickertmann, Faraday Symp.Chem.Soc.,
12, 36 (1977)
- 134.- J.W.Schultze and K.J.Vetter, J.Electroanal.Chem.,44,
63 (1973)

- 135.- K.Jüttner, G.Staikov, W.J.Lorenz and E.Schmidt, J.Electroanal.Chem., 80,67(1977)
- 136.- A.Bewick, J.Jovicevic and B.Thomas, Faraday Symp. Chem. Soc., 12, 24 (1977)
- 137.- F.Hilbert, C.Mayer and W.J.Lorenz, J.Electroanal.Chem., 47, 167 (1973)
- 138.- F.C.Anson, Anal. Chem., 38, 54 (1966)
- 139.- L.A.Matheson and N.Nichols, Trans.Electrochem.Soc.,73, 193 (1938)
- 140.- J.E.B.Randles, Trans. Faraday Soc., 44, 327 (1948)
- 141.- A.Sevcik, Coll. Czech. Chem. Commun., 13, 349 (1948)
- 142.- R.N.Adams "Electrochemistry at Solid Electrode", p160, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1969
- 143.- T.Berzins and P.Delahay, J.Am.Chem.Soc.,75,555(1953)
- 144.- W.L.Miller and A.R.Gordon, J.Phys.Chem.,35,2875(1931)
- 145.- G.Mamantov, D.L.Manning and J.M.Dale, J.Electroanal. Chem., 21, 311 (1969)
- 146.- R.H.Wopschall and I.Shain, Anal.Chem.,39,1514,1535(1967)
- 147.- S.Gilman, J. Electroanal. Chem., 2, 111 (1967)
- 148.- R.Woods, J. Electroanal. Chem., 9, 1 (1976)

- 149.- J.A.Harrison and H.R.Thirsk, J.Electroanal.Chem., 5,
67, 148 (1971)
- 150.- F.A.Lowenheim, "Modern Electroplating", 3rd. ed., Wiley,
New York, 1974; "Electroplating", McGraw-Hill, N.Y., 1978
- 151.- A.Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol., 1 y 2,
Academic Press, New York, 1963
- 152.- M.Pourbaix, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques",
Gauthiers-Villars et Cie., Paris 1963
- 153.- H.Gobrecht, H.D.Liess and A.Tausend, Ber,Dtsch.Bunsenges.
Phys.Chem., 67, 930 (1973)
- 154.- A.Brenner, D.E.Couch and E.K.Williams, J.Res.Natt.Bur.
Std., 44, 109 (1950)
- 155.- J.Dewalens, L.Heerman and L.van Simaey, J.Electrochem.
Soc., 122, 477 (1975)
- 156.- A.Brenner, "Electrodepositions of Alloys", Vol.1, p78,
Vol.2, p345, Academic Press, New York, 1963
- 157.- J.W.Cuthbertson, N.Parkinson and H.P.Rooksby, J.Electro-
chem. Soc., 100, 107 (1953)
- 158.- A.Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol.1 p349,
Academic Press, New York, 1963
- 159.- F.A.Kröger, J. Electrochem. Soc., 125, 2028 (1978)