



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE
ADITIVOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE MANGANESO (II)
EN MEDIO ÁCIDO”**

PRESENTADO POR:

I.Q.M. MARIA ELENA BAHENA SÁNCHEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUIMICA

NOVIEMBRE 2004.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q.M. MARIA ELENA BAHENA SANCHEZ

DIRIGIDA POR

ASESOR

DR. GABRIEL TREJO CORDOVA

CO-ASESOR

DR. LEONARDO SALGADO JUAREZ

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges
Secretario

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdoba
Vocal

Firma

Dr. Leonardo Salgado Juárez
Suplente

Firma



I.Q.M MARIA ELENA BAHENA SANCHEZ

M.C.

2004

2.5 cm.

2.5 cm.

RESUMEN

Este proyecto

ABSTRAC



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Gabriel Trejo Córdova y del Dr. Leonardo Salgado Juárez, gracias al apoyo financiero otorgado por:



CONACYT

PROYECTO 39732-U

Agradecimientos

*A mis asesores
Gabriel y Leonardo*

Por la oportunidad, por la confianza, por las enseñanzas, por la motivación, por la paciencia, por el apoyo en los momentos difíciles, y sobre todo por brindarme su amistad y cariño.

*A los miembros del jurado
Dr. Yunny Meas, Dr. Raúl Ortega*

Por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y sus invaluable comentarios.

*A mis profesores con cariño
Dr. Gabriel Trejo
Dr. Luis Godínez
Dr. Germán Orozco
Dr. Leonardo Salgado*

*Un especial agradecimiento a
Ma. Isabel Mendoza
Arturo Corona*

Su colaboración ha sido esencial para el logro de este trabajo

*A Dios
Gracias por todo*

*A Abigail Sánchez y José Bahena
Gracias por regalarme el don de la vida*

*Enrique, Jesica, Lupita, Lety y Jair
Los quiero mucho*

*Maria José, Arón, y miika Sarahi
Espero que algún día les sirva de inspiración*

Un especial agradecimiento a Victoria Sánchez

A mi maravillosa familia

A mis compañeros de generación

*Edgar B., Johan, Merith, Miguel, Natalia, Perla, Ramón, Salvador,
Sandra Ballesteros, Sandra Virginia, Ulises.*

A mis amigos

Dedicado a:

*Mis padres: Abigail Sánchez y José Bahena
con amor y admiración.*

ÍNDICE

Símbolos y Abreviaturas

Intruducción	i
Antecedentes	iv
Hipótesis	v
Objetivos	v
Metodologia.....	vi

CAPITULO I. ESTUDIO TERMODINÁMICO

I.1	Introducción	1
I.2	Diagrama de Zonas de Predominio	4
I.3	Diagrama de Existencia Predominio	6
I.4	Diagrama de Pourbaix.....	8
I.4	Conclusiones	11
	Referencias.....	12

CAPITULO II. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Cl^- , H_3BO_3 , PEG8 Y COADSORCIÓN DE PEG8 CON IONES Cl^- , POR MECC EN Pt/HClO_4 .

II.1	Introducción	13
II.2	Caracterización del Pt-mecc en ácido perclórico	
II.2.1	Estudio por voltamperometría cíclica	14
II.2.2	Estudio por MECC	17
II.2.3	Evaluación de la masa molar por el método de Uchida.....	20
II.2.4	Masograma	23
II.3	Estudio de la adsorción de iones Cl^- sobre Pt-mecc	
II.3.1	Introducción.....	25

II.3.2	Estudio por voltamperometría cíclica	26
II.3.3	Estudio por MECC	32
II.3.4	Masogramas.....	36
II.3.5	Conclusiones.....	38
II.4	Estudio de la adsorción de ácido bórico sobre Pt-mecc	
II.4.1	Introducción.....	39
II.4.2	Estudio por voltamperometría cíclica	39
II.4.3	Estudio por MECC	45
II.4.4	Masogramas.....	49
II.4.5	Conclusiones.....	51
II.5	Estudio de la adsorción de PEG8 y su coadsorción con iones Cl ⁻ sobre Pt-mecc	
II.5.1	Introducción.....	52
II.5.2	Estudio de la adsorción de PEG8 sobre Pt-mecc	
II.5.2.1	Estudio por voltamperometría cíclica.....	53
II.5.2.2	Estudio por MECC.....	55
II.5.2.3	Masogramas.....	58
II.5.2.4	Estudio por voltamperometría lineal	60
II.5.3	Estudio de la coadsorción de PEG8 con iones Cl ⁻ sobre Pt-mecc	
II.5.3.1	Estudio por voltamperometría cíclica.....	64
II.5.3.2	Estudio por MECC.....	66
II.5.3.3	Masogramas.....	68
II.5.3.4	Estudio por voltamperometría lineal	69
II.6	Conclusiones	71
Referencias		73

CAPITULO III. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ELECTRODEPÓSITO DE MANGANESO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA ACOPLADA A LA MECC.

III.1	Introducción	75
III.2	Estudio electroquímico de la oxidación de Mn(II) sobre Pt-mecc	
III.2.1	Estudio por voltamperometría cíclica	
III.2.1.a	Intervalo de potencial de -0.45 a 0.9 V/ ECS	76
III.2.1.b	Inversiones de potencial en el intervalo de -0.45 a 1.6 V/ ECS	78
III.2.2	Estudio por MECC	
III.2.2.a	Intervalo de potencial de -0.45 a 0.9 V/ ECS	81
III.2.2.b	Inversiones de potencial en el intervalo de -0.45 a 1.6 V/ ECS	84
III.2.3	Masogramas	
III.2.3.a	Intervalo de potencial de -0.45 a 0.9 V/ ECS	87
III.2.3.b	Inversiones de potencial en el intervalo de -0.45 a 1.6 V/ ECS	91
III.2.4	Conclusiones.....	96
III.3	Estudio electroquímico del electrodepósito de Mn sobre Pt-mecc	
III.3.1	Estudio por voltamperometría cíclica	97
III.3.2	Estudio por MECC	99
III.3.3	Masograma	103
III.3.4	Análisis por SEM y EDX.....	105
III.3.5	Conclusiones.....	106
III.4	Estudio electroquímico del electrodepósito de Mn sobre Fe-mecc	
III.4.1	Estudio por voltamperometría cíclica	107
III.4.2	Estudio por MECC	109
III.4.3	Masograma	115
III.4.4	Conclusiones.....	118

III.5	Influencia del aditivo PEG8 sobre el electrodepósito de Mn	
III.5.1	Antecedentes	119
III.5.2	Estudio por voltamperometría cíclica	120
III.5.3	Estudio por MECC	122
III.5.4	Masogramas	
III.5.4.a	Masograma obtenido a $[4 \times 10^{-6}]$ M de PEG8	127
III.5.4.b	Masogramas obtenidos a $[8 \times 10^{-6}]$ y $[16 \times 10^{-6}]$ M de PEG8	129
III.5.5	Conclusiones.....	130
III.5.6	Análisis por SEM y EDX	
III.5.6.a	Depósito de Mn obtenido en ausencia de aditivo PEG8.....	131
III.5.6.b	Efecto del aditivo PEG8 sobre el depósito de Mn.....	132
III.6	Conclusiones	135
	Referencias	136
	Conclusiones Generales y Perspectivas	137

Anexos

Anexo I	Constantes y Método de Construcción de los Diagramas Termodinámicos	viii
Anexo II	Materiales y Métodos Experimentales	x
Anexo III	Determinación del área real del electrodo de Pt-mecc policristalino	xiii
Anexo IV	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)	
IV.1	Calibración de la MECC	xvi
IV.2	Construcción de Masogramas.....	xix

RESUMEN

Este proyecto de investigación tiene como objetivo estudiar la influencia de los aditivos: Polietilenglicol de peso molecular 8000 (PEG8), ácido bórico, y iones Cl^- , durante el electrodepósito de manganeso.

Inicialmente, se llevó a cabo un estudio termodinámico para determinar las especies de manganeso predominantes a las condiciones de trabajo, dicho estudio se realizó utilizando métodos gráficos como los diagramas de zonas de predominio (DZP), diagramas de existencia predominio (DEP) y los diagramas tipo Pourbaix (DP). En base a este estudio se determinó que a las condiciones de trabajo, la especie predominante es el tetracloruro de manganeso (MnCl_4^{2-}) y la reacción de reducción es: $\text{MnCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Mn}^0 + 4\text{Cl}^-$, cuyo potencial condicional asociado es $E'_{\text{MnCl}_4^{2-}/\text{Mn}^0} = -1.48 \text{ V}$ ECS (Capítulo I).

El estudio de la adsorción de iones Cl^- , ácido bórico, PEG8, y la coadsorción de PEG8 con iones Cl^- en ácido perclórico, sobre un electrodo de Pt-mecc fue realizado utilizando las técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica y lineal, acopladas a Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC). Los resultados obtenidos muestran que los iones Cl^- , se adsorben en la región de carga de la doble capa desplazando moléculas de agua, inhibiendo gradualmente la formación de la película de óxido de platino (PtO) con el incremento de la concentración de iones Cl^- hasta un 53% cuando la concentración fue de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de KCl. En presencia de ácido bórico, el perfil característico de Pt no se modifica considerablemente al adicionar este aditivo, por lo que se puede proponer que en los baños electrolíticos funciona como amortiguador de pH para prevenir el incremento de pH interfacial. En soluciones libres de iones Cl^- , la adsorción de PEG8 depende fuertemente del potencial aplicado. Un proceso de adsorción-desorción parcial fue observado durante el barrido de potencial en dirección catódica. En presencia de ambos PEG8 y iones Cl^- en solución, muestra la inhibición gradual de adsorción de polímero por efecto de la adsorción específica de iones cloruro. A concentraciones suficientemente altas de iones cloruro ($>10^{-3} \text{ M}$), el aditivo PEG8 es completamente desorbido (Capítulo II).

Finalmente se realizó el estudio de la oxidación de Mn(II) a MnO₂ y el estudio del electrodepósito de manganeso en presencia de iones Cl⁻ y ácido bórico, sobre un electrodo de Pt-mecc. Para el caso del electrodepósito de manganeso se estudió la influencia del aditivo PEG8, sobre un electrodo de Fe-mecc. Para estos estudios se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica acoplada a MECC. La caracterización de los recubrimientos obtenidos se realizó por medio de SEM para observar la morfología y por EDX para identificar los elementos presentes en el depósito (Capítulo III).

El uso de Masogramas fue indispensable para determinar que la especie de manganeso depositada es el MnCl₄²⁻ y que PEG8 no forma complejos con el manganeso. El depósito de manganeso obtenido en ausencia de PEG8 sobre un electrodo de acero, muestra que el recubrimiento no es adherente ni uniforme. En presencia de PEG8, el recubrimiento obtenido fue más compacto y uniforme comparado con el obtenido en ausencia de PEG8 y al incrementar la concentración de PEG8, el recubrimiento fue más homogéneo. Los resultados obtenidos sobre el electrodo de Pt-mecc muestran que el proceso favorecido es la reacción química de formación de Mn(OH)₂ precipitado sobre la superficie de Pt, a partir de la reducción del medio.

ABSTRACT

In this research it was studied the influence of the additives: polyethyleneglycol of molecular weight 8000 (PEG8), boric acid, and Cl^- ions on electrodeposition of manganese.

First, it was carried out a thermodynamic study to determine the manganese species in our work conditions using graphical methods such as predominance zone diagrams (PZD), predominance existence diagrams (PED) and Pourbaix diagrams (PD). The results showed that the predominant specie was the manganese tetrachloride (MnCl_4^{2-}) which reduction reaction is: $\text{MnCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Mn}^0 + 4\text{Cl}^-$, with an associate conditional potential of: $E'_{\text{MnCl}_4^{2-} / \text{Mn}^0} = -1.48 \text{ V/ ECS (Chapter I)}$.

Second, it was carried out an adsorption study of Cl^- ions, boric acid, PEG8 and its coadsorption with Cl^- ions on Pt-mecc in perchloric acid solutions using electrochemicals techniques: cyclic and linear voltammetry in conjunction with electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). Results from of EQCM, shows that Cl^- ions are adsorbed in the double-layer charging region, displacing water molecules and gradually inhibiting the formation of oxide platinum (PtO) surface film until 53% as while Cl^- ions concentration increases, which occurred when the concentration was $1 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$. In boric acid presence, the characteristic profile does not changes considerably when this additive is added, thus it is possible to propose that in the electrolytic bath this additive works as an pH buffer which prevents that interfacial pH increases. In free Cl^- ions solutions, PEG8 adsorption strongly depends of the applied potential. A partial adsorption-desorption process was observed during the negative potential scan. In the presences of both PEG8 and Cl^- ions it is occurs a gradual inhibition of polymer adsorption by Cl^- ions specific adsorption. At sufficiently high Cl^- concentrations ($>10^{-3} \text{ M}$), additive PEG8 is completely desorbed (Chapter II).

Finally, it was realized the study of oxidation of Mn (II) to MnO_2 and manganese electrodeposition study in presence of Cl^- ions and boric acid on Pt-mecc electrode by cyclic voltammetry in conjunction with EQCM. For the case of manganese electrodeposition it was determinate the influence of PEG8 additive on Fe-mecc electrode. Morphological characterization of manganese coatings was determined by SEM and EDX techniques (Chapter III).

The use of Massograms was indispensable to determine that the manganese species deposited was MnCl_4^{2-} and that PEG8 does not form manganese complexes. The manganese deposit obtained in absence of the additive on steel electrode, shows that the coating is neither adherent nor uniform. In PEG8 presence, the coating obtained was more compact and greater size than that obtained in PEG8 absence. As PEG8 concentration increases the coating was more homogenous. Results obtained on Pt-mecc electrode, shows that favoured process is the chemistry reaction of $\text{Mn}(\text{OH})_2$ precipitation on Pt surface from the medium reduction.

SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Valor	Unidades
Ar	Área real		cm ²
C _f	Constante de sensibilidad del cristal de cuarzo		Hz cm ⁻² ng ⁻¹
Δf	Cambio de frecuencia		Hz
Δm	Cambio de masa		ng
E	Potencial		V
E°	Potencial estándar		V
E _{co}	Potencial de sobrecruce		V
E _f	Potencial final		V
E _λ	Potencial de inversión		V
E _n	Potencial de nucleación		V
E _{rep}	Potencial de reposo		V
F	Constante de Faraday	96484.5	C mol ⁻¹
f _r	Factor de rugosidad		
i	Corriente		μA
j	Densidad de corriente		μA cm ⁻²
M	Masa molar		g mol ⁻¹
N _A	Número de Avogadro	6.023x10 ²³	átomo mol ⁻¹
N _{SA}	Número de sitios activos		átomos cm ⁻²
Θ	Grado de recubrimiento		
Q	Carga		C
Q _a	Carga anódica		C
Q _c	Carga catódica		C
ΔQ	Cambio de carga		C

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AT	Corte del cristal de cuarzo en un ángulo de 35°15' con respecto al eje x.
DEP	Diagrama de Existencia Predominio
DP	Diagrama de Pourbaix
DZP	Diagrama de Zonas de Predominio
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
EDX	Espectrometría de Energía Dispersiva de rayos-x.
Fe-mecc	Electrodo de Fe/Au/Cr (pulido) soportado en un cristal de cuarzo con una frecuencia fundamental de 5 MHz, corte AT.
Masograma	($d\Delta m/dt-E$), es el flujo de masa o variación de masa sobre la superficie del electrodo en función del potencial.
MECC	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo
PEG	Polietilenglicol
PEG8	Polietilenglicol de peso molecular 8000
pH	($pH = -\log [H^+]$); es el logaritmo decimal negativo de la concentración de los iones H^+ .
Pt-mecc	Electrodo de Pt/Ti (policristalino pulido) soportado en un cristal de cuarzo con una frecuencia fundamental de 5MHz, corte AT.
PtO	Película de óxido de platino.
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanner Electronic Microscopy).
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy).
VC	Voltamperometría Cíclica.
VL	Voltamperometría Lineal.

Introducción

El manganeso es el duodécimo elemento en orden de abundancia sobre la corteza terrestre, y el cuarto metal utilizado después del hierro, aluminio y cobre [1]. El manganeso se presenta frecuentemente en la naturaleza como dióxido (pirolusita), hidróxido (manganita), carbonato (rodocrosita) y como silicato (rodonita) [2]. Una de las características de este elemento es que puede existir en varios estados de oxidación (II, III, IV, VI y VII).

Se utiliza principalmente en la industria del acero, ya sea en aleaciones o como desoxidante (o como desulfurante), en la industria de la cerámica y el vidrio, confiriendo color, como fertilizante, en baterías secas, y como recubrimiento metálico protector en la industria automotriz, que es el caso que nos interesa.

Los recubrimientos de manganeso protegen al acero contra la corrosión y pueden encontrar usos donde se necesita protección y dureza. Estudios recientes muestran que este elemento al ser aleado con el cinc, incrementa a más del doble la capacidad protectora del recubrimiento [3]. Por otra parte la “Environmental Protection Agency” (EPA) clasifica al manganeso como uno de los metales menos tóxicos, por lo que ésta es una opción de carácter ecológico para sustituir al níquel en la aleación Zn-Ni, ya que presenta el inconveniente de que el producto de oxidación (Ni^{2+}), permanece expuesto al medio ambiente, representando un grave riesgo para la salud humana [4]. Es por esta razón el interés de estudiar el comportamiento del electrodeposición de manganeso.

Uno de los principales problemas para llevar a cabo el electrodeposición de metales, radica en comprender la forma en que las diferentes variables como: corriente, potencial, concentración y aditivos modifican el mecanismo de formación de los primeros cristales y, con esto, las características finales de los recubrimientos (morfología y resistencia a la corrosión).

Los aditivos juegan un rol muy importante durante los procesos de electrodeposición de metales y son componentes indispensables en los baños electrolíticos modernos para obtener recubrimientos de calidad. Algunos aditivos actúan disminuyendo la velocidad de nucleación para obtener cristales de tamaño uniforme, eliminando de esta manera la formación de dendritas. Otro tipo de aditivos se adsorbe sobre la superficie del sustrato, induciendo el crecimiento orientado de los cristales. La combinación adecuada de aditivos produce un efecto sinérgico que permite obtener recubrimientos compactos, con brillo y resistentes a la corrosión.

Los aditivos comúnmente empleados en los baños electrolíticos en medio ácido para el depósito de metales son el ácido bórico, iones cloruro, y compuestos polietoxilados, tales como el polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular. Una de las funciones del ácido bórico es actuar como amortiguador de pH, y por tanto previene variaciones de pH interfacial. Estudios recientes sobre la influencia del ácido bórico en el electrodeposición de cinc, muestran que el ácido bórico bloquea sitios activos sobre la superficie del sustrato ocasionando un incremento en el tamaño de grano del depósito, modificando la morfología final del recubrimiento [5].

Los iones cloruro forman complejos estables con el metal. Vijn [6] estudió el efecto de los iones cloruro durante la electrodeposición de cadmio sobre cobre, observando que el sobrepotencial catódico de polarización, se incrementa con la presencia de iones cloruro, y provoca una disminución en el tamaño de grano de los cristales. Asimismo, J. Mostany y col. [7] observaron que los iones cloruro incrementan la densidad de sitios activos formados durante el proceso de nucleación.

Los compuestos polietoxilados han mostrado su utilidad como aditivos para el electrodeposición de cobre [8], estaño [9], cinc [10] y aleaciones de Zn-Co permitiendo obtener depósitos más lisos y compactos [11]. Stoychev y col. [8] observaron que los aditivos polietoxilados incrementan el sobrepotencial de electrodeposición de cobre. Aragón y col. [9] obtuvieron resultados similares en la electrodeposición de estaño. Cuando el PEG es utilizado como aditivo durante el proceso de electrodeposición de cinc, se ha mostrado que el PEG no forman complejos con el metal y su acción es sobre la superficie del electrodo, provocando un incremento en el sobrepotencial de

descarga del metal y una modificación en el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales [10].

En este trabajo de investigación se realizó el estudio de la oxidación de Mn(II) a MnO₂ y el estudio del electrodeposición de manganeso en presencia de iones cloruro, y ácido bórico, sobre un electrodo de Pt/Ti (policristalino pulido) soportado en un cristal de cuarzo con una frecuencia fundamental de 5 MHz, corte AT (Pt-mecc). Para el caso del electrodeposición de manganeso se estudió la influencia del polietilenglicol de peso molecular 8000 (PEG8), sobre un electrodo de Fe/Au/Cr (pulido) soportado en un cristal de cuarzo de 5MHz, corte AT (Fe-mecc). En estos estudios se utilizó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC) acoplada a la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC). La morfología del depósito de manganeso fue analizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), y con la finalidad de identificar los elementos presentes en el depósito, se realizó un análisis cualitativo por espectrometría de energía dispersiva de rayos-x (EDX, por sus siglas en inglés).

Antes de realizar el estudio experimental se llevo a cabo el estudio termodinámico del baño electrolítico de manganeso en medio ácido, a base de cloruros (Mn(II)Cl⁻/H₂O), obteniendo las condiciones termodinámicas de la reducción de manganeso. Asimismo se realizó el estudio de adsorción de los iones cloruro, ácido bórico, PEG8 y la coadsorción de PEG8 con iones cloruro en medio ácido, sobre un electrodo de Pt-mecc. Para este estudio se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría lineal (VL), acopladas a la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC). Con la finalidad de conocer la manera en la que se adsorben sobre la superficie del electrodo.

Los masogramas obtenidos a partir de la MECC, permiten obtener valiosa información sobre los procesos que ocurren en la interfase metal/solución en términos de flujo de masa. De esta forma los masogramas en conjunto con los voltamperogramas permiten distinguir procesos faradaicos (por ejemplo en el electrodeposición de metales), y procesos no faradaicos como es el caso de la adsorción y de las reacciones químicas [12].

Antecedentes

En términos generales, los baños electrolíticos utilizados en los procesos de tratamiento de superficie están compuestos de un electrolito soporte, la especie electroactiva y un sistema de aditivos. Comúnmente se denominan baños alcalinos a los que contienen NaOH como electrolito soporte y baños ácidos a los que contienen iones sulfatos o cloruros. Los aditivos son generalmente compuestos orgánicos que se encuentran presentes en muy pequeñas concentraciones en la formulación de los baños. A pesar de su baja concentración, los aditivos son parte fundamental en la composición de los baños actuales; cada aditivo tiene una función específica durante el proceso de electrodeposición de metales. Entre sus efectos más importantes podemos mencionar por ejemplo: nivelación del depósito, refinamiento del tamaño de grano, y brillo [13].

En la actualidad es preocupante la contaminación ambiental que producen estos baños, ya que las aguas de desecho son difíciles de tratar, adicionalmente a la contaminación del ambiente laboral ya que algunas sustancias químicas utilizadas en estos baños, son perjudiciales para la salud humana.

En estudios previos se ha encontrado que el uso de baño electrolíticos a base de cloruros se presenta como una alternativa eficaz y no contaminante para obtener recubrimientos de cinc y sus aleaciones, protectores contra la corrosión [14].

El estudio termodinámico de complejos de la forma Mn-Cl, muestra que el manganeso forma complejos estables con cloruros. Por otra parte el CIDETEQ ha probado con éxito que los compuestos polietoxilados y los iones cloruro, son una buena alternativa como aditivos para electrodepositar cinc y aleaciones cinc-cobalto [5, 10].

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se propone como:

Hipótesis

Dado que el manganeso forma complejos estables con cloruros es posible depositarlo a partir de baños electrolíticos ácidos con la misma composición base usada para el depósito de zinc (polietilenglicol de peso molecular 8000, ácido bórico y iones cloruro). Por otra parte se verifica que el manganeso II no produzca un depósito en el ánodo como óxido en las condiciones de trabajo.

Objetivos

Objetivo General

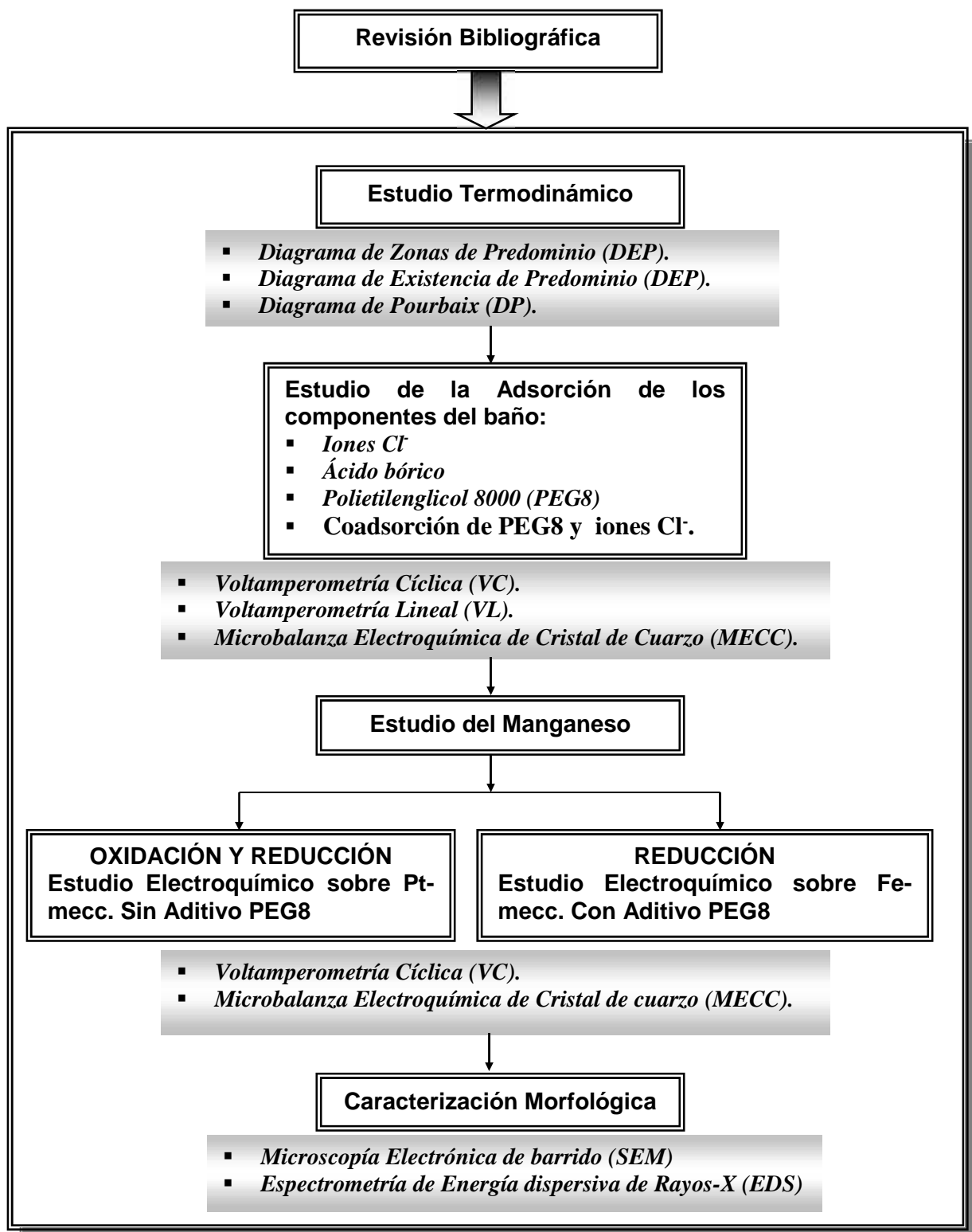
- Estudiar la influencia de la composición del baño de depósito (concentración de PEG8, ácido bórico y iones cloruro), en el electrodeposición de manganeso.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones termodinámicas para obtener depósitos de manganeso en medio ácido a base de cloruros.
- Estudiar los efectos químicos interfaciales del manganeso en medio ácido a base de cloruros sobre Pt-mecc, utilizando VC acoplada a la MECC.
- Estudiar la influencia de PEG8 sobre Fe-mecc, en el electrodeposición de manganeso, utilizando VC acoplada a la MECC.
- Estudiar la adsorción de los iones Cl^- , ácido bórico, PEG8 y la coadsorción de PEG8 con iones Cl^- , a partir de una solución base de ácido perclórico, utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría lineal (VL) acopladas a la MECC.
- Caracterizar la morfología del depósito de manganeso en ausencia y presencia de aditivo PEG8, mediante SEM, así como un análisis cualitativo de los elementos presentes en el depósito, mediante EDS.

Metodología

El estudio se llevó a cabo de acuerdo con la metodología que se describe en el



siguiente diagrama de flujo:

Referencias Bibliográficas

- [1] DIALOG CORP. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4ta. ed. [CD version 4.0]. c 1991-1998, John Wiley & Sons. Inc. c 2000.
- [2] Atlas de Mineralogía, 'Enciclopedia Visual Temática', (Programa Educativo Visual, Colombia, 1995).
- [3] B. Bozzini, V. Accardi, P.L. Cavalloti, F. Pavan, *Automotive Finish*. May (1999)33.
- [4] <http://www.calgarihealthregion.ca/hlthconn/items/drinickel.htm>
- [5] H. Ruiz. 'Estudio Electroquímico de depósitos de zinc y cobalto' (Tesis, CIDETEQ, 1998).
- [6] K. Vijn, *Surface Technol.*, 20 (1983)193.
- [7] J. Monstany, J. Parra, B.R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.*, 16(1986)333.
- [8] D. Stoychev, C. Tsvetanov, *J. Appl. Electrochem.* 26(1996)741.
- [9] A. Aragón, M.G. Figueroa, R.E. Gana, *J. Appl. Electrochem.* 22(1992)558.
- [10] G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega Borges, Y. Meas, *J. Appl. Electrochem.* 31(2001)685.
- [11] G. Trejo Córdova, 'Desarrollo de depósitos anti-corrosivos de aleaciones Zinc-Cobalto', (Tesis doctoral, UNAM, 2001).
- [12] G.A. Snook, A.M. Bond, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 526(2002)1.
- [13] L. Oniciu and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21(1991)565.
- [14] G. Trejo., R. Ortega, Y. Meas., P. Ozil., E. Chainet., and B. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998)4090.

Capítulo I.

ESTUDIO TERMODINÁMICO

del sistema Mn(II)/Cl⁻/H₂O

I.1 INTRODUCCION

Los baños electrolíticos son sistemas en los cuales están presentes diferentes especies químicas susceptibles de participar en múltiples reacciones. Las bases termodinámicas para el estudio de sistemas multirreaccionantes en medio acuoso, fueron establecidas por Gibbs en el siglo XIX [1] y en la actualidad diversos métodos de cálculo han quedado formalizados para identificar las reacciones principales o predominantes que ocurren o susceptibles de ocurrir. Estos métodos se basan en el concepto de minimización de la energía libre y en el uso de ecuaciones simultáneas a partir de constantes de equilibrio [2]. Para expresar las condiciones de equilibrio de un sistema acuoso dado, se ha propuesto el uso de métodos gráficos [3], por ejemplo, los diagramas logarítmicos y de zonas de predominio [4]. La principal ventaja de estos métodos es que permiten analizar los equilibrios químicos de manera rápida y clara.

En este capítulo, se presenta la metodología y los resultados del estudio termodinámico del baño electrolítico de manganeso en medio ácido a base de cloruros ($\text{Mn(II)/Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$); con la finalidad de determinar las condiciones de equilibrio de las especies químicas que se encuentran presentes en solución, así como predecir las reacciones que pueden llevarse a cabo. Para ello se construye el diagrama de zonas de predominio (DZP) de las especies solubles y los equilibrios en que participan. Posteriormente, con base en el DZP se traza el diagrama de existencia predominio (DEP) con amortiguamiento simple para analizar los equilibrios de solubilidad e identificar las zonas de existencia de las especies solubles e insolubles. Por último fue construido el diagrama tipo Pourbaix (DP) con doble amortiguamiento del sistema $\text{Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(III)/Mn(II)/Mn(0)}$, para determinar los equilibrios redox en que participan las especies de manganeso en medio ácido a base de cloruros y sus constantes termodinámicas asociadas (i.e. potencial condicional).

Los gráficos fueron construidos utilizando el método propuesto por A. Rojas et al. [5,6,7,8] y considerando las constantes termodinámicas [9,10] reportadas en la literatura. Este método se describe con mayor detalle en el Anexo I.

El baño electrolítico de manganeso en medio ácido a base de cloruros, objeto de este estudio, está compuesto por una solución de 2.8 M KCl + 0.6 M MnCl₂ en medio acuoso. Las diferentes especies químicas que pueden existir (Mn²⁺, Cl⁻, K⁺), tienen la posibilidad de reaccionar entre sí, dando lugar a la formación de especies diferentes. De acuerdo con las condiciones presentes en la solución, se observa la predominancia de una de estas especies formadas al alcanzar el equilibrio termodinámico.

La especiación del ión metálico, fue analizada en función del pCl', pMn', pH y E, con base en la construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP), de existencia de predominio (DEP), y de Pourbaix (DP). Donde pX es el cologaritmo decimal de la concentración de la especie X (pX= -log [X]) en solución. El símbolo (') denota que son especies generalizadas. La definición formal de una especie generalizada M' es la siguiente:

Para un sistema polidonador de una partícula X, la especie generalizada M', puede definirse como una combinación lineal simple de las especies que forman M y X. De este modo, para el sistema MX_n/MX_(n-1)/.../MX/M/X [3]:



En el DZP se grafica el pCl' en función del pH. En este diagrama es posible expresar el equilibrio termodinámico de las especies solubles de manganeso con diferente estequiometría que se forman en presencia de cloruros a diferentes valores de pH en la solución.

A partir del DZP, es posible construir un DEP, para analizar el equilibrio entre las especies solubles y las especies insolubles que puedan formarse al saturar la solución. El DEP es un gráfico en dos dimensiones; pMn' vs. pH (con amortiguamiento de la concentración de cloruros), que permite visualizar en forma simple estos equilibrios de saturación.

El diagrama tipo Pourbaix es un gráfico de E vs. pH, que muestra las condiciones a las cuales se llevan a cabo reacciones redox entre las especies. Su construcción se realiza a partir del DEP, bajo condiciones de amortiguamiento de pMn'. Con base a las especies de Mn predominantes en los diferentes intervalos de pH, y los equilibrios existentes al cambiar su estado de oxidación, se obtiene el diagrama de Pourbaix.

Lo anterior se puede resumir en la Fig.1, donde se muestra la metodología que se ha seguido para construir estos diagramas.

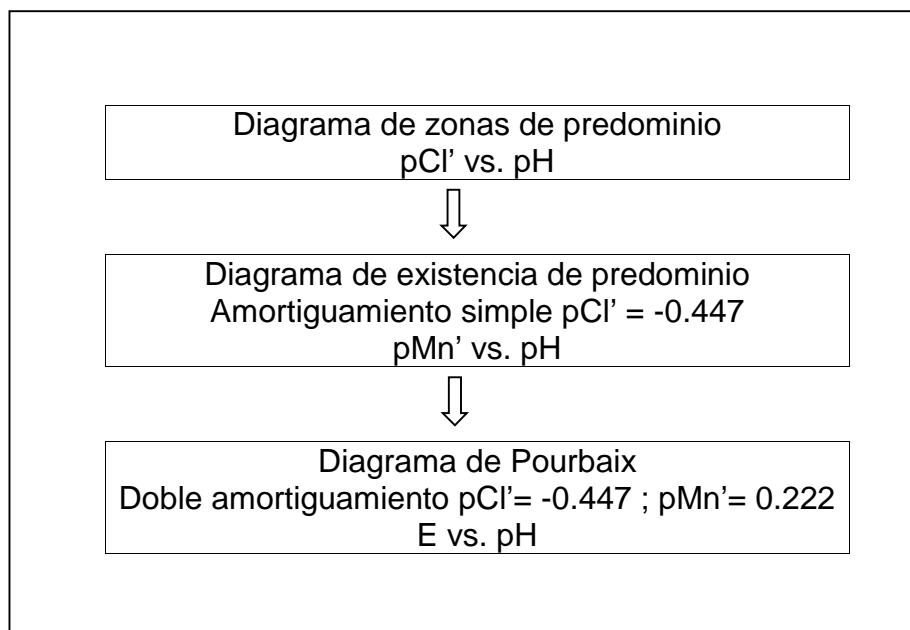


Fig. 1 Metodología para realizar el estudio termodinámico del baño de manganeso en medio ácido a base de cloruros de composición 2.8 M KCl + 0.6 M MnCl₂.

Los diagramas fueron construidos considerando los valores de amortiguamiento de pMn'=0.222 y pCl'=-0.447. Estos valores corresponden a la concentración de los iones Mn²⁺ y Cl⁻ en el baño electrolítico (2.8 M KCl + 0.6 M MnCl₂).

El método de construcción de los diagramas se presenta en el Anexo I.

I.2 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP)

En el diagrama de zonas de predominio (DZP), se representa el equilibrio entre las especies solubles de Mn(II) en presencia de cloruros, a partir de las constantes termodinámicas reportadas en la literatura [9,10] (ver Anexo I).

Para construir el DZP, se parte de los diagramas unidimensionales de las especies de Mn(II) predominantes en todo el intervalo de pH (Fig.2) y los complejos de diferente estequiometría que forma el Mn(II) con iones Cl⁻.

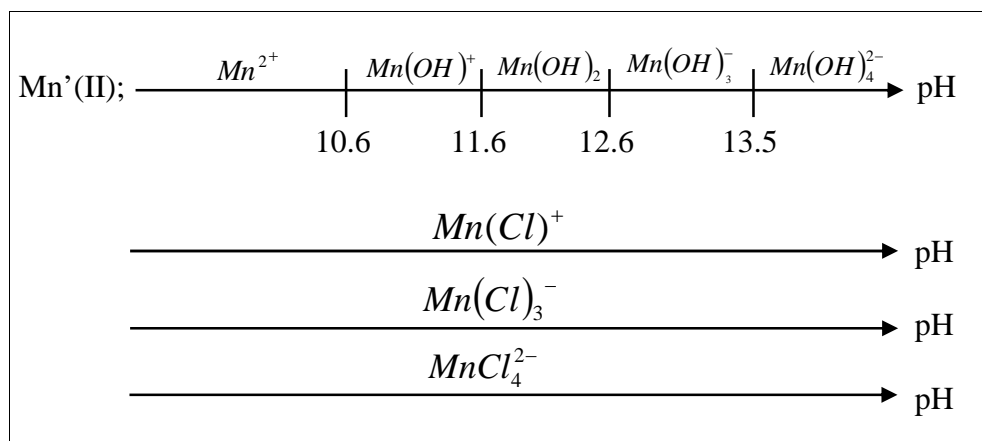


Fig.2 Diagramas unidimensionales para construir el DZP del sistema Mn (II)/Cl⁻/H₂O

Tabla I. Equilibrios representativos en función del pH

pH	Equilibrio Representativo Mn'(II) + Cl' = MnCl'	
$0 \leq pH \leq 10.6$	$Mn^{2+} + Cl^{-} = Mn(Cl)^{+}$	$K_1 = 10^{0.81}$
$0 \leq pH \leq 11.6$	$MnCl_2 + Cl^{-} = MnCl_3^{-}$	$K_2 = 10^{-0.29}$
$0 \leq pH \leq 11.7$	$MnCl_3^{-} + Cl^{-} = MnCl_4^{2-}$	$K_3 = 10^{-0.32}$
$10.6 \leq pH \leq 11.6$	$Mn(OH)^{+} + H^{+} + Cl^{-} = Mn(Cl)^{+} + H_2O$	$K_4 = 10^{11.41}$
$11.6 \leq pH \leq 11.65$	$Mn(OH)_2 + 2H^{+} + Cl^{-} = Mn(Cl)^{+} + 2H_2O$	$K_5 = 10^{23.01}$
$11.65 \leq pH \leq 11.69$	$Mn(OH)_2 + 2H^{+} + 3Cl^{-} = Mn(Cl)_3^{-} + 2H_2O$	$K_6 = 10^{22.43}$
$11.69 \leq pH \leq 12.6$	$Mn(OH)_2 + 2H^{+} + 4Cl^{-} = Mn(Cl)_4^{-} + 2H_2O$	$K_7 = 10^{22.11}$
$12.6 \leq pH \leq 13.5$	$Mn(OH)_3^{-} + 3H^{+} + 4Cl^{-} = MnCl_4^{2-} + 3H_2O$	$K_8 = 10^{34.71}$
$13.5 \leq pH \leq 14.0$	$Mn(OH)_4^{2-} + 4H^{+} + 4Cl^{-} = MnCl_4^{2-} + 4H_2O$	$K_9 = 10^{48.21}$

A partir de los diagramas unidimensionales se determinan los equilibrios representativos que existen entre cada especie de Mn(II) para formar los complejos $Mn'-Cl'$, como se muestra en la tabla I.

El DZP para el sistema Mn(II)/Cl⁻/H₂O es el gráfico pCl' vs. pH que se muestra en la Fig.3. Las líneas verticales punteadas, indican las zonas de predominio de las especies de manganeso que no forman complejos con iones Cl⁻. Las líneas sólidas indican la zona de predominio de las diferentes especies de $Mn'-Cl'$ de diferente estequiometría. La línea horizontal punteada representa el amortiguamiento en cloruros (pCl' = -0.447). Se puede observar que al incrementar la concentración de ión Cl⁻, la estequiometría del complejo se incrementa. La zona de predominio para el ión Mn(OH)⁺, Mn(OH)₂, Mn(OH)₃⁻ y Mn(OH)₄²⁻ dependen tanto del pH como de la concentración de Cl⁻.

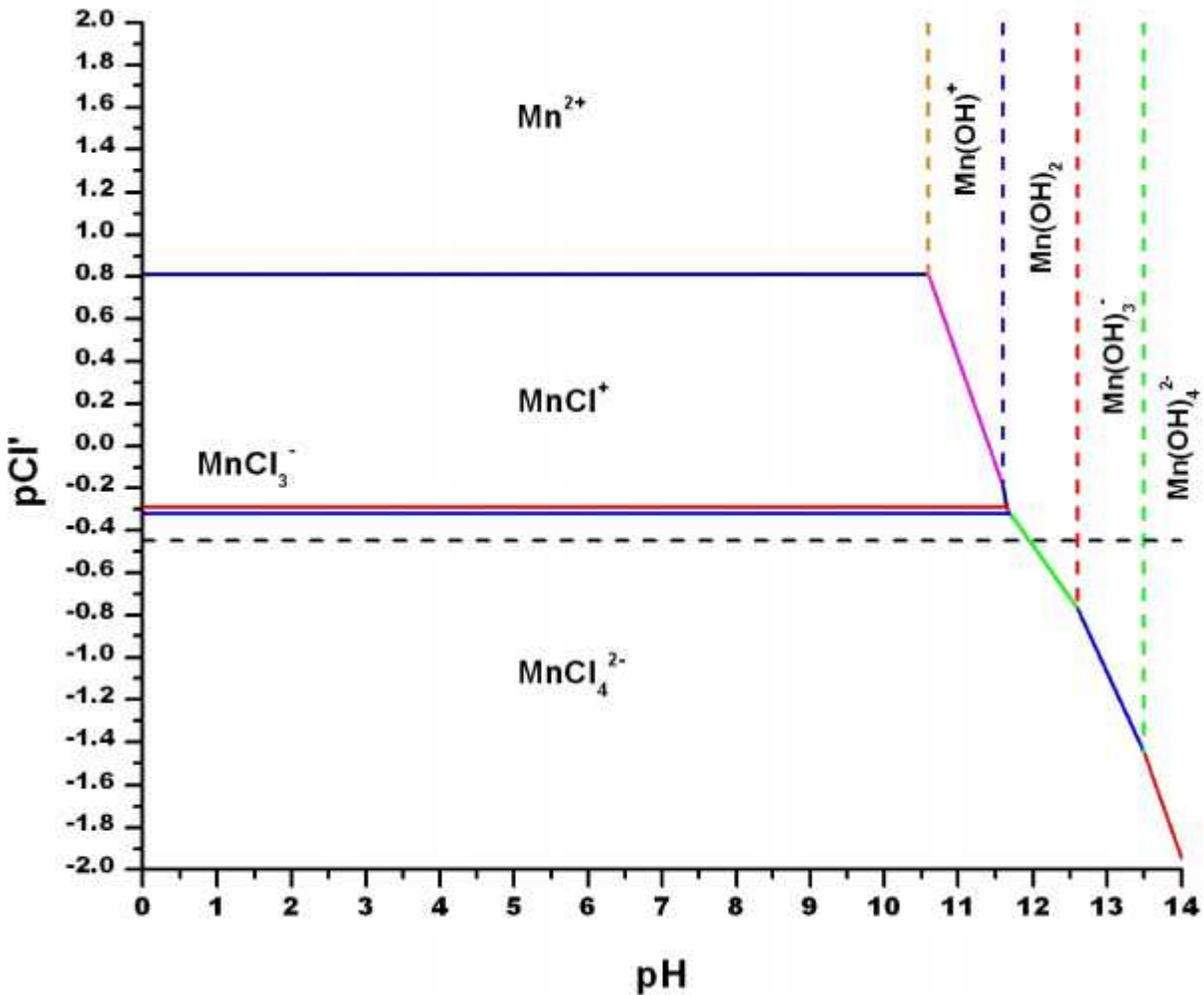


Fig.3 DZP para el sistema Mn (II)/Cl⁻/H₂O

Con base en este diagrama, es posible conocer los equilibrios de solubilidad que pueden establecerse a diferentes condiciones de trabajo, para esto se requiere un corte de amortiguamiento ($pCl' = -0.447$) en la gráfica anterior (Fig. 3) y junto con las constantes de los equilibrios de solubilidad de Mn(II) con H₂O, es posible construir un diagrama bidimensional pMn' vs. pH conocido como Diagrama de Existencia de Predominio (DEP).

I.3 DIAGRAMA DE EXISTENCIA PREDOMINIO (DEP)

El DEP es un diagrama que considera el equilibrio termodinámico entre especies solubles e insolubles, permitiendo identificar las especies solubles e insolubles que pueden existir en las condiciones de trabajo. Para construir el DEP del sistema Mn(II)/Cl⁻/H₂O, se ha amortiguado la concentración de ión Cl⁻ ($pCl' = -0.447$), que corresponde a una concentración de KCl 2.8 M, (línea punteada horizontal del gráfico DZP de la Fig. 3).

Bajo estas condiciones de amortiguamiento simple, se obtiene un diagrama unidimensional del sistema Mn(II)/Cl⁻/H₂O de especies solubles a partir del DZP (Fig. 4). Asimismo, se presenta la única especie insoluble de manganeso que puede formarse.

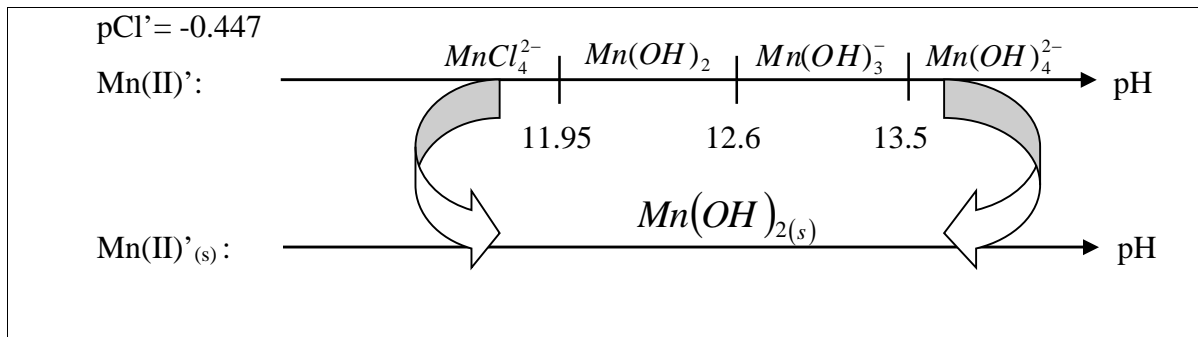


Fig.4 Diagramas unidimensionales para construir el DEP del sistema Mn (II)/Cl⁻/H₂O

Al igual que en el caso de los diagramas de zonas de predominio, se determinan los equilibrios que pueden establecerse entre las especies solubles de Mn (II) y la especie insoluble Mn(OH)_{2(s)}, como se muestra en la tabla II.

Tabla II. Equilibrios representativos de la formación de $Mn(OH)_{2(s)}$ en función del pH.

pH	Equilibrio	
$0 \leq pH \leq 11.95$	$MnCl_4^{2-} + 2H_2O = 4Cl^- + Mn(OH)_{2(s)} + 2H^+$	$K_{10} = 10^{-15.61}$
$11.95 \leq pH \leq 12.6$	$Mn(OH)_2 = Mn(OH)_{2(s)}$	$K_{11} = 10^{6.5}$
$12.6 \leq pH \leq 13.5$	$Mn(OH)_3^- + H^+ = Mn(OH)_{2(s)} + H_2O$	$K_{12} = 10^{19.1}$
$13.5 \leq pH \leq 14.0$	$Mn(OH)_4^{2-} + 2H^+ = Mn(OH)_{2(s)} + 2H_2O$	$K_{13} = 10^{32.6}$

En la Fig.5 se muestra el DEP del sistema Mn (II)/Cl⁻/H₂O con amortiguamiento en cloruros. Como se puede observar, la línea continua representa el equilibrio de saturación en $Mn(OH)_{2(s)}$ del sistema.

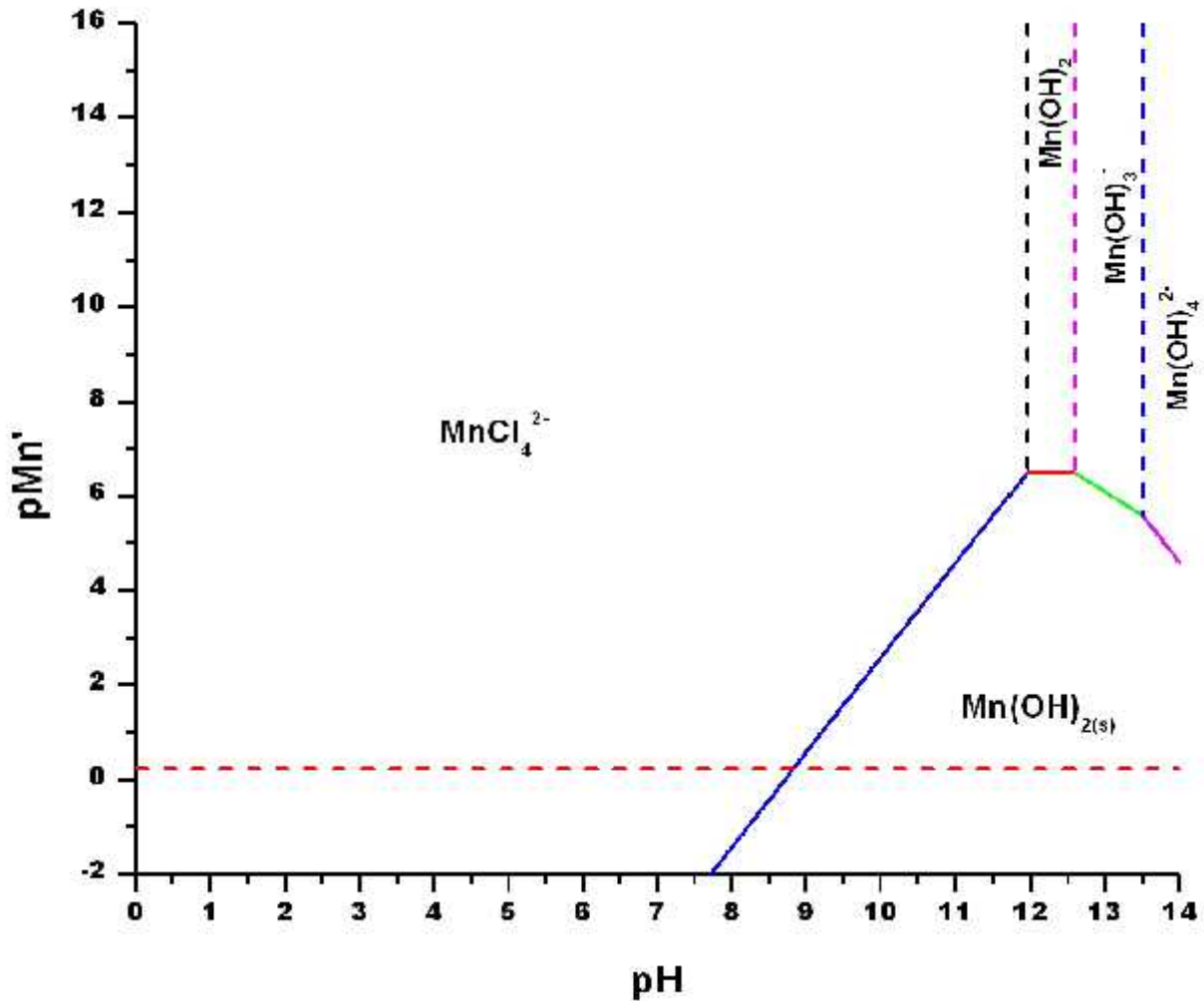


Fig.5 DEP para el sistema Mn (II)/Cl⁻/H₂O con amortiguamiento simple (pCl⁻ = -0.447)

Por debajo de la línea sólida, la solución está saturada y existe la especie $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$. Por encima de la línea sólida, la solución no está saturada y predominan las especies solubles Mn(II) . Las líneas verticales punteadas corresponden a los límites de predominio de las especies solubles Mn(II) . La línea punteada horizontal representa el amortiguamiento en $\text{pMn}' = 0.222$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, y conociendo la concentración de las especies en el baño electrolítico de manganeso en medio ácido, es posible establecer que la especie predominante en solución para un $\text{pCl}' = -0.447$, $\text{pMn}' = 0.222$ y $\text{pH} = 4$, es la especie MnCl_4^{2-} .

I.4 DIAGRAMA DE POURBAIX (DP)

El uso de los diagramas E vs. pH, fue propuesto en 1945 por Marcel Pourbaix en su disertación "Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel" [11]. Los diagramas son representaciones gráficas de la termodinámica electroquímica del sistema [12].

Para los procesos de electrodeposición, la información que proporcionan es muy útil porque permiten identificar la reacción catódica de reducción y el potencial al que se lleva a cabo. Asimismo, permiten definir los límites termodinámicos de electroactividad del medio.

El diagrama de Pourbaix puede ser construido a partir del DEP. Al mantener constante la concentración de Mn(II) ($\text{pMn}' = 0.222$), se hace un corte en el DEP (ver Fig. 5). De esta manera se obtiene un diagrama unidimensional de las especies de Mn(II) con doble amortiguamiento. De acuerdo con la literatura [9-10] los estados de oxidación de manganeso (VII, IV y III) no forman complejos con los iones cloruro, excepto el estado de oxidación de manganeso (II). Los estados de oxidación de manganeso se expresan en el siguiente diagrama unidimensional (Fig.6). Los equilibrios son definidos en la tabla III.

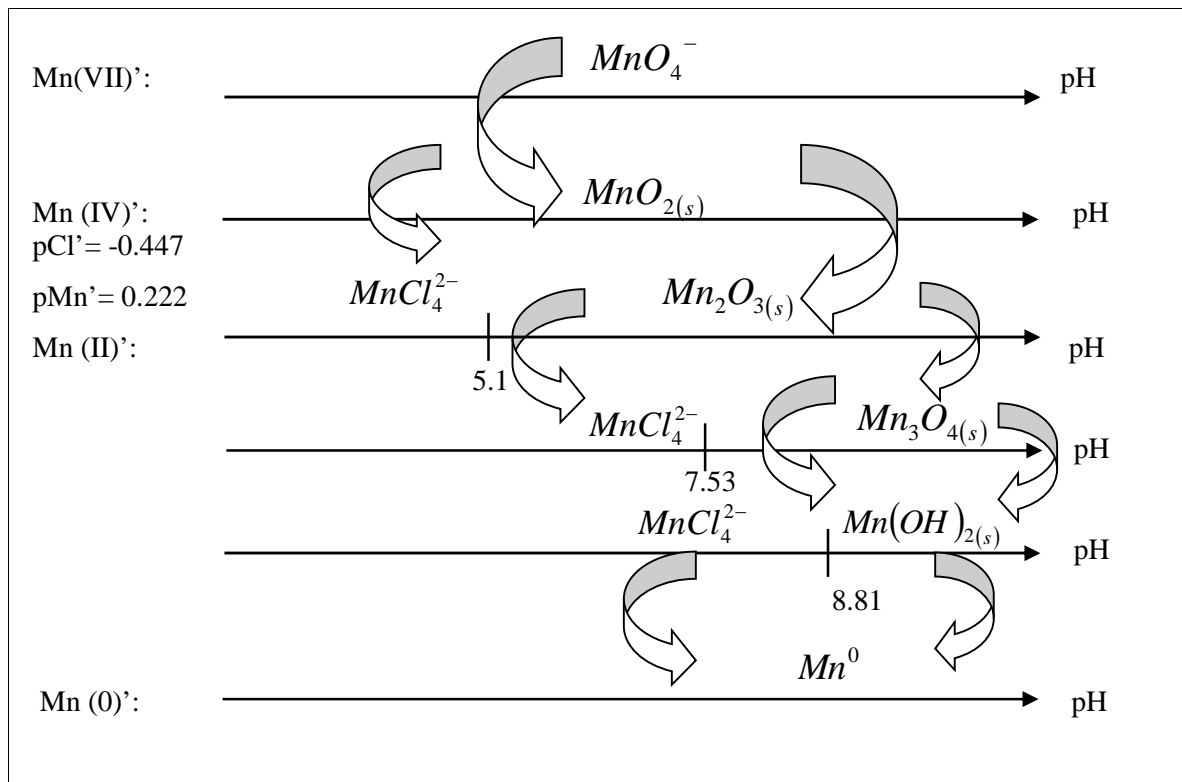


Fig.6 Diagramas unidimensionales para construir el Diagrama de Pourbaix del sistema Mn (II)/Cl/H₂O

Tabla III. Equilibrios representativos en función del pH

pH	Equilibrio Representativo $Mn' + Cl' = MnCl'$
$0 \leq pH \leq 14$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_{2(s)} + 2H_2O$
$0 \leq pH \leq 5.1$	$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- + 4Cl^- = MnCl_4^{2-} + 2H_2O$
$5.1 \leq pH \leq 14$	$2MnO_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_{3(s)} + H_2O$
$5.1 \leq pH \leq 7.53$	$Mn_2O_{3(s)} + 6H^+ + 8Cl^- + 2e^- = 2MnCl_4^{2-} + 3H_2O$
$7.53 \leq pH \leq 8.81$	$Mn_3O_{4(s)} + 8H^+ + 12Cl^- + 2e^- = 3MnCl_4^{2-} + 4H_2O$
$7.53 \leq pH \leq 8.81$	$3Mn_2O_{3(s)} + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_{4(s)} + H_2O$
$8.81 \leq pH \leq 14$	$Mn_3O_{4(s)} + 2H_2O + 2H^+ + 2e^- = 3Mn(OH)_2$
$8.81 \leq pH \leq 14$	$Mn(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Mn^0 + 2H_2O$
$0 \leq pH \leq 8.81$	$MnCl_4^{2-} + 2e^- = Mn^0 + 4Cl^-$

La figura 7 muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(III)/Mn(II)/Mn(0) con doble amortiguamiento ($pCl' = -0.447$, $pMn' = 0.222$). Las líneas sólidas representan los equilibrios redox de los diferentes estados de oxidación de

Manganeso. La línea vertical punteada representa la zona de predominio de las diferentes especies de Mn(II). Las líneas inclinadas punteadas representan la reacción de evolución de hidrógeno y de evolución de oxígeno; y a un pH dado el potencial involucrado define el límite de electroactividad del medio.

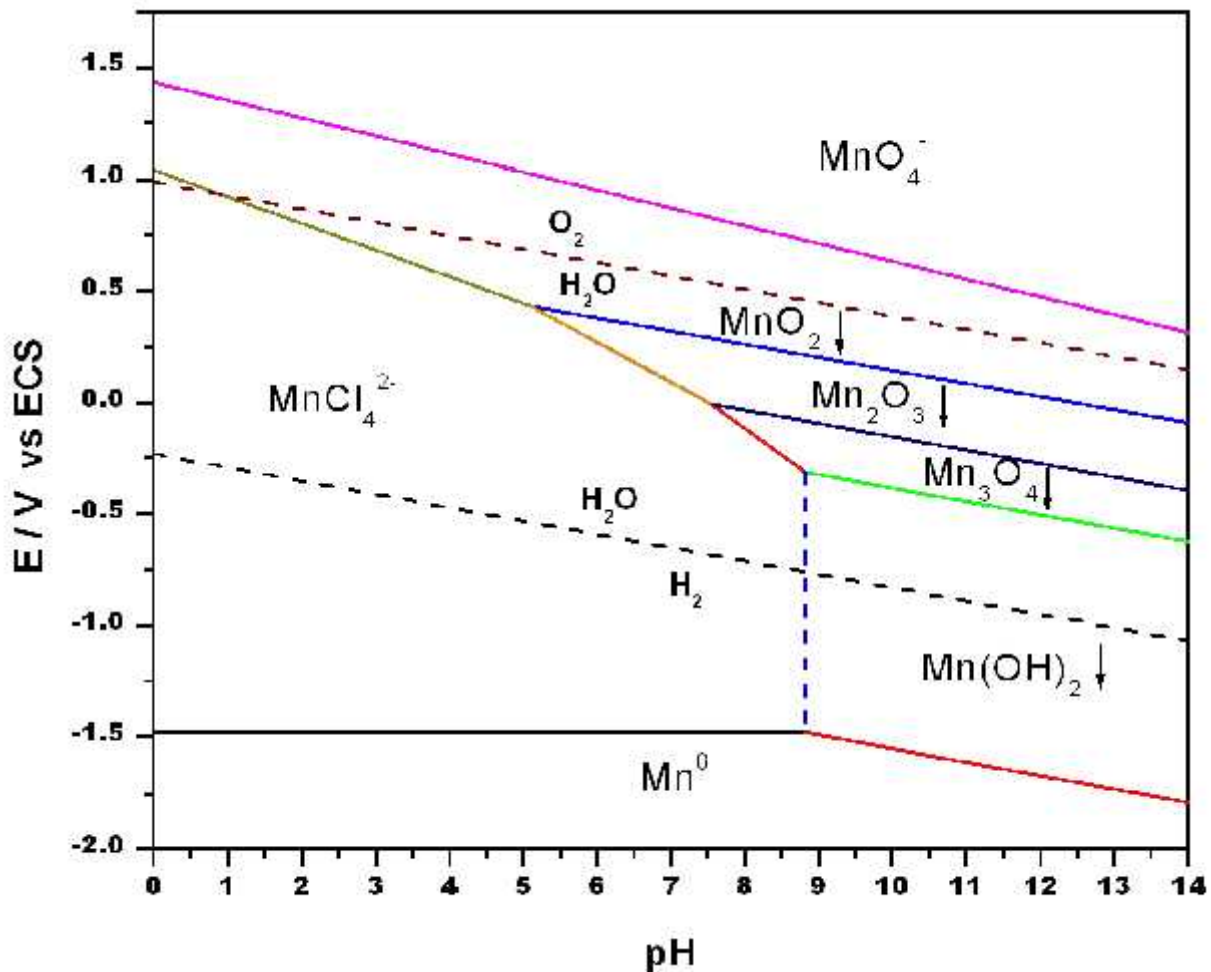


Fig.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Mn(II)/Cl-/H₂O con doble amortiguamiento ($pCl' = -0.447$, $pMn' = 0.222$).

El diagrama de Pourbaix permite conocer los potenciales a los que es posible llevar a cabo la reacción electroquímica de reducción de Mn(II) en las condiciones de trabajo. A $pH < 8.81$, es posible proponer que la reacción que se lleva a cabo es:



El potencial condicional E' asociado a esta reacción puede ser evaluado a partir de la siguiente ecuación, que depende de la concentración de manganeso y de iones cloruro: (válida en el intervalo de pH de 0 a 8.81)

$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.42 - 0.03pMn' + 0.12pCl' \quad \text{V vs. ECS} \quad (2)$$

En las condiciones de trabajo, $pMn' = 0.222$, $pCl' = -0.447$ y $pH = 4.0$, el valor de $E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0}$ vs. ECS es de -1.48 V. Como se puede observar, en las condiciones de trabajo, el estudio termodinámico predice que no es termodinámicamente posible depositar manganeso sin la presencia de la evolución de hidrógeno.

I.5 CONCLUSIONES

Con base en los diagramas de zonas de predominio, de existencia de predominio y de Pourbaix es posible determinar las especies presentes en la solución en condiciones de equilibrio termodinámico.

A las condiciones de trabajo: $[Cl^-] = 2.8M$ ($pCl' = -0.447$) y $[Mn] = 0.6M$ ($pMn' = 0.222$), como lo muestra el diagrama de existencia de predominio, la especie de manganeso (II) predominante es el tetracloruro de manganeso ($MnCl_4^{2-}$). La reacción de reducción para esa especie es la que se presenta en la ec. (1), obtenida a partir del diagrama tipo Pourbaix y su potencial condicional asociado es $E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.48$ V vs. ECS.

Esta información permite establecer las condiciones experimentales para llevar a cabo el estudio electroquímico. A partir del diagrama tipo Pourbaix también es posible observar que debido a que la línea horizontal de reducción del ión $MnCl_4^{2-}$ está por debajo de la línea de reducción del agua; la electrodeposición del metal será acompañada por la evolución de hidrógeno y en consecuencia la eficiencia de corriente será abajo del 100% [11].

Referencias Bibliográficas

- [1] W. R. Smith and R. W. Missen, 'Análisis del Equilibrio en Reacciones Químicas: Teoría y Algoritmos'. (Limusa, México, 1987).
- [2] M. C. Nila Méndez, 'Influencia del Entorno Químico en la Reducción de Cu(II) en soluciones de H₂SO₄ y NH₄Cl'. (Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa, 1992).
- [3] G. Trejo, A. Rojas y M. T. Ramírez, 'Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico'. (Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, 1993).
- [4] V. S. Pérez, 'Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos', (Alambra, S.A., España, 1985).
- [5] A. Rojas and I. González, Anal. Chim. Acta. 187(1986)279.
- [6] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, J. Electrochem. Soc. 138(1991)365.
- [7] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, Anal. Chim. Acta, 246(1991)435.
- [8] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, Anal. Chim. Acta, 259(1992)95.
- [9] R. M. Smith and A. E. Martell, 'Critical Stability Constants'. (Plenum Press, USA, 1989).
- [10] A. Ringbom, 'Formación de Complejos en Química Analítica'. (Alambra, España, 1979).
- [11] M. Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions'. (NACE, USA, 1996).
- [12] R.G. Kelly, J.R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit, 'Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering'. (Marcel Dekker, New York, 2003).

Capítulo II.

Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC), del proceso de adsorción en la interfase Pt/HClO₄ de iones Cl⁻, H₃BO₃, Polietilenglicol 8000 (PEG8) y coadsorción de PEG8 con iones Cl⁻.

II.1 INTRODUCCION

Los aditivos son empleados en los baños de recubrimientos metálicos en concentraciones del orden de ppm y sirven para incrementar la calidad del metal depositado, obteniendo depósitos lisos y con brillo. Estos efectos sobre la morfología de los depósitos son atribuidos en gran parte a la adsorción del aditivo sobre la superficie del electrodo durante el proceso de electrodeposición. La incorporación o inclusión de aditivos en la matriz del metal durante el depósito, es un proceso común que puede ir acompañado por el consumo del aditivo. Los aditivos pueden ser incluidos en la matriz del metal de varias maneras: como moléculas individuales, como agregados de moléculas, o como especies provenientes de la descomposición del aditivo.

Los aditivos pueden ser compuestos orgánicos, iónicos o no iónicos. Recientes estudios [1-2], han clasificado a los aditivos de acuerdo a su efecto sobre el depósito: Agentes niveladores (son adsorbidos preferencialmente sobre picos del sustrato e inhiben la deposición), agentes abrillantadores (tienen la habilidad de producir depósitos de tamaño de grano fino, y de orientar los cristales en un plano preferencialmente, lo que permite obtener depósitos brillantes), agentes surfactantes o humectantes (previenen la formación de picaduras o poros en el depósito).

A pesar de la importancia que ofrecen los aditivos para obtener recubrimientos de buena calidad, la forma en la que se adsorben sobre la superficie del electrodo es poco clara. En esta sección se presentan resultados del estudio de la adsorción de los iones cloruro, ácido bórico, PEG8, así como la coadsorción de PEG8 y iones cloruro en medio ácido, que son componentes indispensables en los baños ácidos para electrodepositar manganeso. Este estudio se realizó utilizando las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Lineal (VL) acopladas a la MECC. Asimismo, a partir de los resultados por MECC, se construyeron gráficos de $d\Delta m dt^{-1}$ vs. E conocidos como Masogramas (ver Anexo IV) para identificar los cambios de masa debidos a procesos faradaicos y no faradaicos.

II.2 Caracterización del perfil de Pt-mecc en ácido perclórico.

Antes del estudio de la adsorción de iones Cl^- , ácido bórico y polietilenglicol 8000, sobre Pt en HClO_4 se realizó la caracterización del electrodo de Pt/Ti pulido sobre el cristal de cuarzo de 5 MHz corte AT (Pt-mecc). La caracterización se realizó en una solución de HClO_4 1.0 M. El barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica a partir del potencial $E = -0.2$ V/ ECS. Los detalles experimentales se presentan en el Anexo II.

II.2.1 Estudio por Voltamperometría cíclica (VC).

La figura 1 muestra una curva típica corriente-potencial (i - E) obtenida de un electrodo de Pt-mecc en una solución 1.0 M de HClO_4 . El área real del electrodo se obtuvo a partir de la cantidad de carga de hidrógeno adsorbido, obteniendo un área electroactiva de 11.31 cm^2 y un factor de rugosidad de 8.25 [ver detalles en Anexo III].

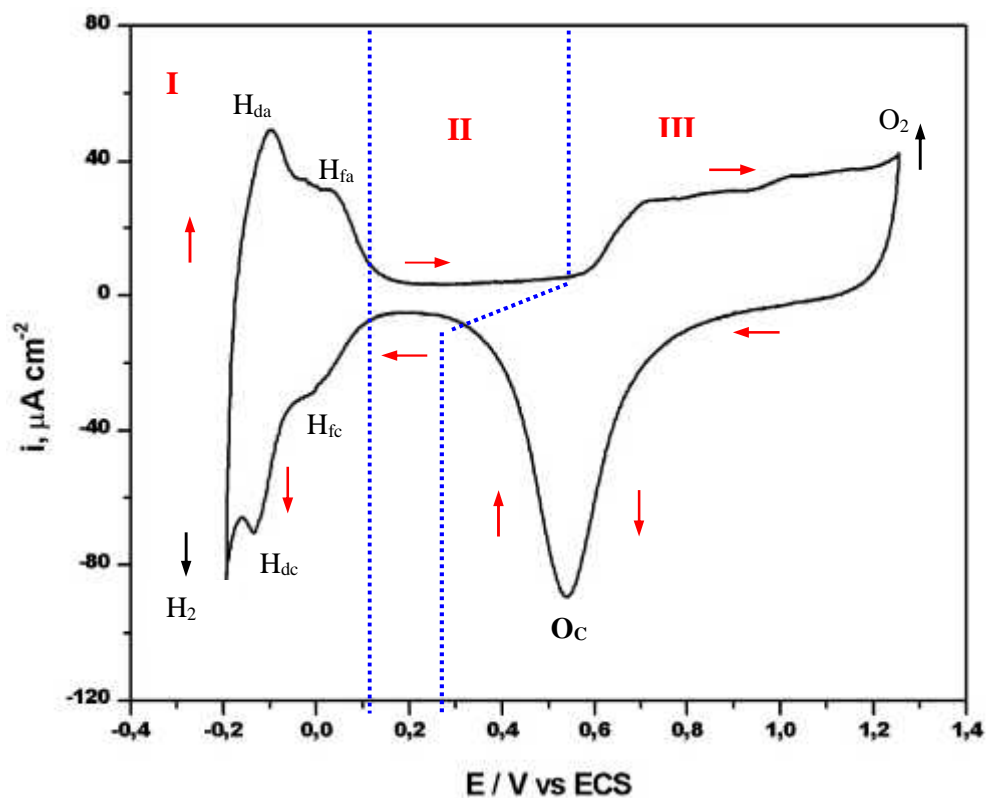


Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución 1.0 M de HClO_4 sobre Pt-mecc a 50 mV s^{-1} .

Para su estudio, el voltamperograma se divide en tres regiones: la **región I**, de -0.2 a 0.15 V/ ECS, corresponde a la electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, la **región II**, de 0.15 a 0.6 V/ ECS, corresponde a la carga de la doble capa. La **región III**, de 0.6 a 1.26 V/ ECS, corresponde a la formación de la película de óxido de platino (PtO).

En la **región I**, en dirección anódica, se produce el proceso de electrodesorción de hidrógeno y se caracterizan por la presencia de dos picos anódicos. El pico anódico H_{da} , corresponde a la electrodesorción de hidrógeno sobre sitios de menor energía. El pico H_{fa} , corresponde a la electrodesorción de hidrógeno sobre sitios de mayor energía [3]. La reacción electroquímica sugerida por la literatura [4-5] para la electrodesorción de hidrógeno (1) es la siguiente:



En la **región II**, en dirección anódica, no ocurren procesos faradaicos, y en ella ocurre la adsorción específica de aniones y moléculas de agua.

En la **región III**, en dirección anódica, se observa un incremento de corriente debido a la electroadsorción de oxígeno u oxidación superficial del electrodo de platino. Recientemente A. Zolfaghari [6] ha propuesto que la película de óxido de platino (PtO), se forma a partir de la siguiente reacción:



A potenciales más anódicos, a partir de 1.2 V/ ECS, ocurre la evolución de oxígeno.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, en el intervalo de 1.26 a 0.3 V/ ECS, se observa un incremento de la corriente catódica formando un solo pico O_c , asociado a la reducción de la película de PtO que se formó durante el barrido anódico. En el intervalo de 0.3 a 0.15 V/ ECS, no ocurren procesos faradaicos, y se lleva a cabo la desorción específica de aniones y moléculas de agua.

En la **región I**, en dirección catódica, se produce la electroadsorción de hidrógeno y los picos en corriente anódica (H_{fa} , H_{da}), están asociados a los picos catódicos (H_{fc} , H_{dc}). El pico catódico H_{fc} corresponde a la electroadsorción de hidrógeno sobre sitios de mayor energía, generando por tanto el enlace Pt- H_{ads} más fuerte. El pico H_{dc} corresponde a la electroadsorción de hidrógeno sobre sitios de menor energía, generando el enlace Pt- H_{ads} más débil [3]. La reacción electroquímica sugerida por la literatura [4-5], para la electroadsorción de hidrógeno (3) es la siguiente:



A potenciales más catódicos, a partir de -0.2 V /ECS, se observa una contribución de corriente por la evolución de hidrógeno.

La figura 2 muestra la curva carga-potencial (Q-E) generada por integración del voltamperograma cíclico de la figura 1 en ambos barridos (anódico y catódico), en el intervalo de -0.2 V a 1.26 V/ ECS.

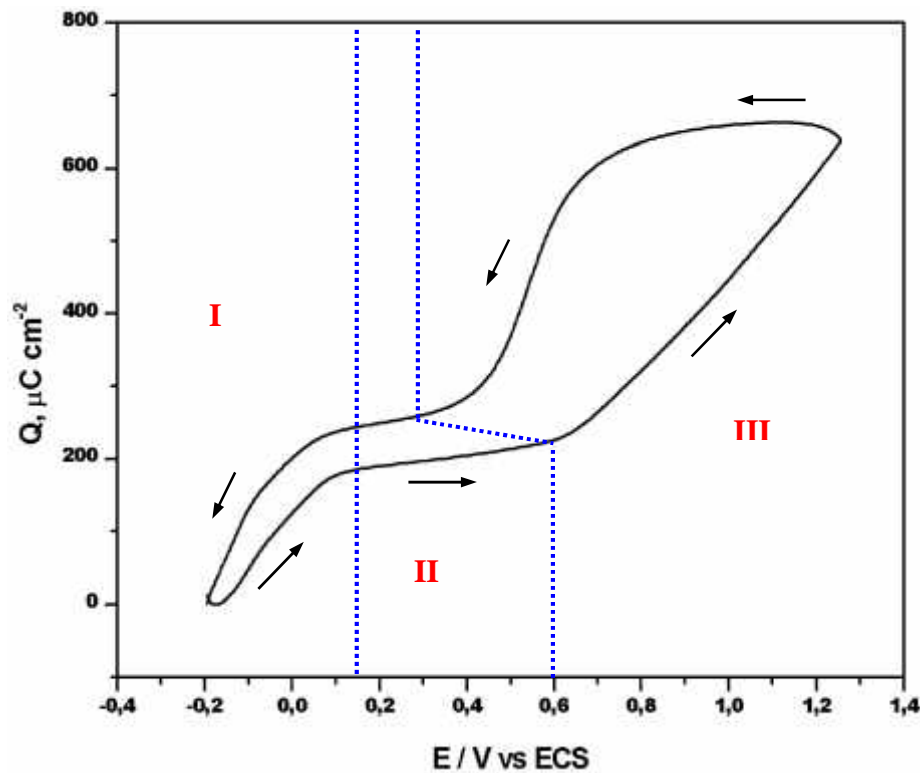


Figura 2. Carga vs potencial, generada por integración del voltamperograma de la figura 1.

Para su estudio, la curva se divide con los intervalos de potencial marcados, para el voltamperograma de la figura 1.

En la **región I**, en dirección anódica, se observa un incremento de carga anódica (Q_a), debido a la electrodesorción de hidrógeno. En la **región II**, se observa un ligero incremento de Q_a , debido a la adsorción específica de aniones y moléculas de agua [5-6]. En la **región III**, se observa un incremento mayor de Q_a , asociado a la electroadsorción de oxígeno u oxidación superficial del electrodo de platino.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa que la carga catódica (Q_c), permanece prácticamente constante en el intervalo de potencial de 1.26 a 0.8 V/ ECS, observándose un fenómeno de histéresis, lo que demuestra la irreversibilidad del proceso de formación de PtO [6] Posteriormente en el intervalo 0.8 a 0.4 V/ ECS, se observa que la Q_c , aumenta rápidamente debido a la reducción de la película de PtO, que se formó previamente en la **región III**, durante el barrido anódico.

En el intervalo de 0.3 a 0.15 V/ ECS, en dirección catódica, se observa que la Q_c aumenta ligeramente, debido a la desorción específica de aniones y moléculas de agua.

En la **región I**, en dirección catódica, se observa que la Q_c aumenta, debido a la electroadsorción de hidrógeno. Al final del barrido de potencial, la carga regresa al valor inicial. El hecho de que la carga final sea la misma que la carga inicial, demuestra que el proceso global es reversible.

II.2.2 Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

La MECC ha sido empleada simultáneamente con la voltamperometría cíclica, para obtener información sobre los procesos electroquímicos, químicos y fenómenos de adsorción que ocurren en la interfase metal/solución, ya que permite monitorear cambios de masa, debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos.

El estudio por MECC se realizó en una microbalanza de cristal de cuarzo Maxtek, inc. serie PM-710 interfaciada con un potencióstato/galvanostato PAR 273A y una computadora para obtener las mediciones electroquímicas y también para mediciones simultáneas de frecuencias de resonancia del cristal de cuarzo. La señal de la MECC fue registrada con $\Delta f = (f - f_0)$ contra el potencial de electrodo. La relación entre cambio de masa superficial y la frecuencia de resonancia para un electrodo MECC, está dado por la ecuación de Sauerbray [4]:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad \text{ecuación (4)}$$

Donde Δf es el cambio de frecuencia en Hz, Δm , es el cambio de masa por unidad de área, y C_f es el factor de sensibilidad del cristal de cuarzo empleado en la medición. Una calibración directa masa-respuesta fue hecha por deposición faradaica de Ag en la superficie electroactiva de la película Pt-mecc en experimentos independientes, la constante de calibración C_f determinada fue de $0.0488 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Los detalles experimentales se presentan en el Anexo IV.

La figura 3 muestra el cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial sobre Pt-mecc. Estos cambios de masa fueron medidos simultáneamente durante el barrido de potencial del voltamperograma de la figura 1. El offset de masa se fijó en $E = -0.2 \text{ V/ ECS}$. Al comparar la figura 2 y 3 se observa que las variaciones de carga y masa en función del potencial presentan una tendencia similar.

De la misma manera que en el caso anterior, la gráfica Δm -E se divide en tres regiones, con los intervalos de potencial marcados, para el voltamperograma de la figura 1.

En el barrido de potencial anódico, el aumento de masa es continuo en el intervalo de -0.2 a 1.26 V/ECS . En la **región I**, en dirección anódica, se observa un incremento de masa en la superficie de platino. Este fenómeno ha sido interpretado por diversos autores como el remplazamiento de moléculas de agua durante la desorción de H_{ads} (ver ec.1) [5-6].

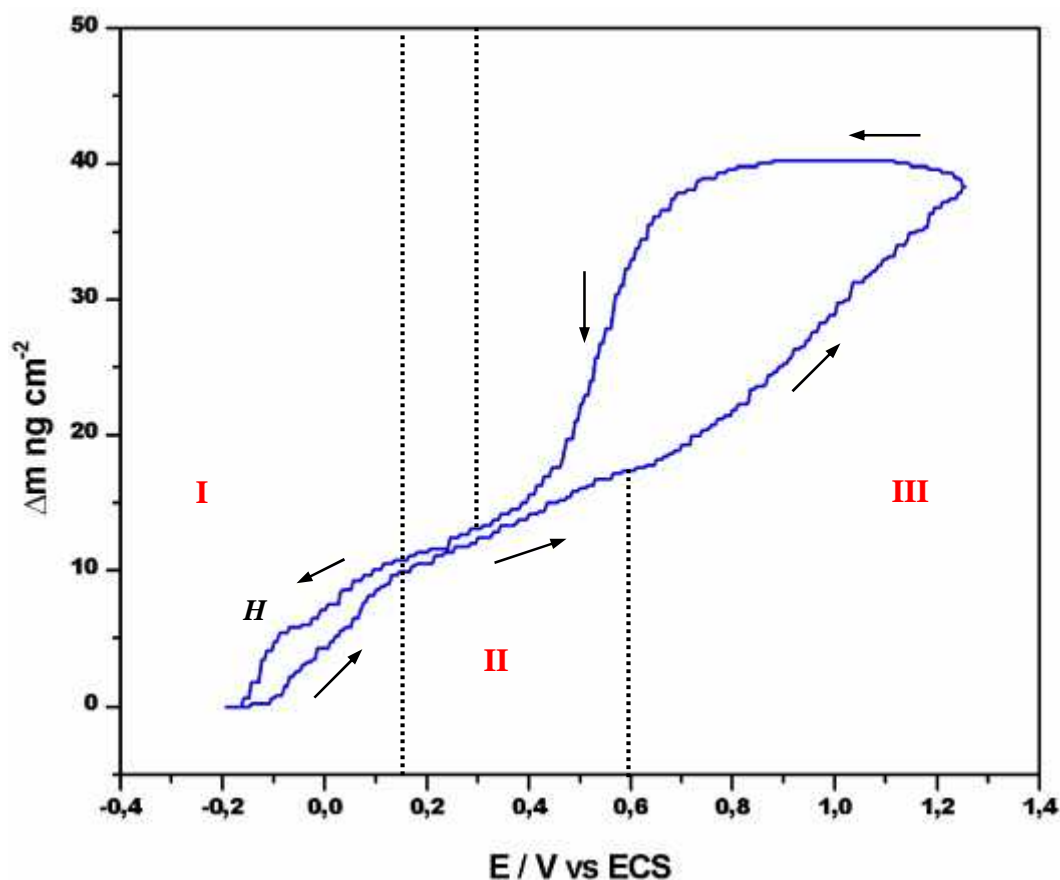


Figura 3. Datos de la MECC registrados simultáneamente con el voltamperograma de la figura 1.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa un incremento de masa en la superficie de platino, asociado a la adsorción específica de aniones y moléculas de agua [6-7]. En la **región III**, se observa un mayor incremento de masa en función del potencial, asociado a la formación de PtO en la superficie [7].

Cuando se invierte el barrido de potencial, en dirección catódica, el cambio de masa (Δm) permanece prácticamente constante, en el intervalo de 1.26 a 0.8 V/ECS, produciéndose un fenómeno de histéresis, lo que demuestra la irreversibilidad del proceso de formación de PtO [7]. Posteriormente en el intervalo 0.8 a 0.3V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de PtO. En el intervalo de 0.3 a 0.15 V/ ECS, en dirección catódica, los valores de Δm se aproximan con aquellos obtenidos durante el barrido anódico. Estos valores de Δm son asociados a la desorción de aniones y moléculas de agua.

En la **región I**, en dirección catódica, los valores de Δm obtenidos durante el barrido anódico, difieren de los obtenidos en el barrido catódico, observándose un fenómeno de histéresis (onda **H**).

Al final del barrido de potencial, el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial, demuestra que en el proceso global no hay pérdida neta de masa sobre la superficie en el electrodo de Pt.

II.2.3 Evaluación de la masa molar por el Método de Uchida.

Para analizar los cambios de masa de una manera cuantitativa se gráfica a partir de las dos gráficas anteriores (Fig. 2 y 3), el cambio de masa durante el barrido anódico contra su carga en las correspondientes regiones de potencial. Este tipo de gráfico es un Método propuesto por Uchida [8], y se utiliza para identificar las especies adsorbidas durante el barrido anódico.

Con este método se puede evaluar experimentalmente la masa molar (M) de los aniones adsorbidos. El método se fundamenta en la ecuación (5), la cual relaciona Δm y ΔQ a través de la ecuación de Sauerbray y la Ley de Faraday (ver Anexo IV).

$$\Delta m = \frac{M}{nF} \Delta Q \quad \text{ecuación (5)}$$

donde :

Δm es el cambio en masa (ng cm^{-2}).

ΔQ es el cambio de carga durante el proceso electroquímico ($\mu\text{C cm}^{-2}$).

M es la masa molar (g mol^{-1}).

n es el valor absoluto de la valencia del anión adsorbido.

F es la Constante de Faraday ($96484.5 \text{ C mol}^{-1}$).

En la ecuación (5), se observa la dependencia lineal de Δm con ΔQ , cuya pendiente ($M / n F$), involucra la masa molar (M). A partir de esta relación, si se conoce n , se puede evaluar M , en las diferentes regiones durante el barrido anódico, obteniendo la masa molar de la especie adsorbida en cada región.

La figura 4 muestra la gráfica de Δm vs. ΔQ obtenida a partir de la figura 2 y 3, en el intervalo de -0.2 a 1.26 V/ ECS, en dirección anódica, para la interfase Pt/HClO₄ 1.0 M.

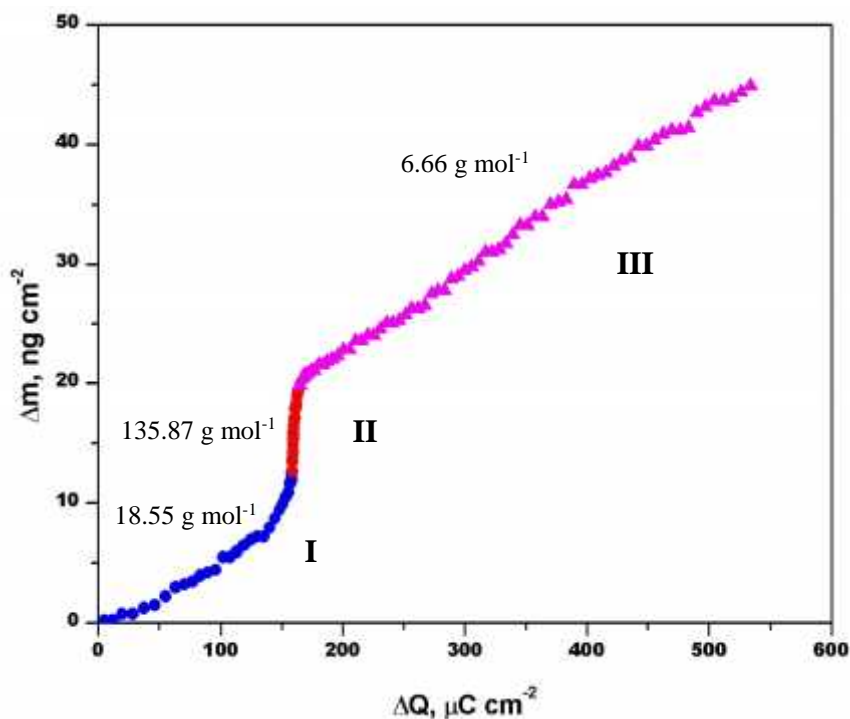


Figura 4. Δm vs. ΔQ . Valores obtenidos a partir de la figura 2 y 3, durante el barrido anódico para 1.0 M HClO₄. (● -0.2 a 0.15 V/ ECS), (♦ 0.15 a 0.6 V/ ECS), (○ 0.6 a 1.26 V/ ECS).

En la figura 4, se observa claramente tres pendientes, que corresponden a la masa molar de la especie adsorbida en la **región I** (región de electrodesorción de hidrógeno), en la **región II** (región de carga de la doble capa), y en la **región III** (región de formación de PtO). La Tabla I muestra los valores de la masa molar obtenidos para cada región. Las unidades de M están dadas en g mol^{-1} .

Región I, <i>M</i>	Región II, <i>M</i>	Reacción propuesta ClO ₄ ⁻ , H ₂ O, Cl ⁻ , <i>M</i>	Región III, <i>M</i>
18.55	135.87	ClO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O = 135.48	13.32

Tabla I. Valores de la *M*, para la **región I, II, y III** durante el barrido anódico.

En la **región I**, el valor obtenido de la *M* fue de 18.55 g mol⁻¹, muy cercano a la masa molar del agua 18 g mol⁻¹. Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura [5], que sugiere la sustitución de H_{ads} por molécula de agua, de acuerdo a la reacción electroquímica (1).



En la **región II**, el valor obtenido de la *M* fue de 135.87 g mol⁻¹, considerando que la valencia del anión adsorbido es *n* = 1, y se propone que el anión adsorbido es el ClO₄⁻ + 2 H₂O con una masa molar de 135.48 g mol⁻¹, un valor muy cercano con respecto al experimental. Este resultado concuerda con lo reportado por Santos [6] y Uchida [8], que sugieren la adsorción del anión perclorato hidratado con dos moléculas de agua, en la región de carga de la doble capa.

En la **región III**, el valor obtenido de (*M* / *n*) fue de 6.66 g mol⁻¹, la proximidad de este valor a 8 g mol⁻¹, corresponde a la masa molar de un átomo de oxígeno con un intercambio de dos electrones (*n* = 2), para formar la película de PtO, de acuerdo a la siguiente reacción propuesta por Zolfaghari, y col. [7].



Considerando *n* = 2, la masa molar obtenida (*M*) en la **región III**, es de 13.32 g mol⁻¹ (*M* = 6.66 * *n*), muy cercana a la masa molar del oxígeno (16 g mol⁻¹). La desviación puede ser justificada considerando la participación de desorción de aniones hidratados. Por otra parte Jerkiewicz [9], reporta un valor de 12.3 g mol⁻¹ empleando MECC para determinar el óxido de platino.

II.2.3 Masograma.

A partir de los datos de la MECC se construyó el masograma correspondiente al voltamperograma cíclico (ver Anexo IV.2). Comparando el voltamperograma con el masograma es posible distinguir cambios de masa debido tanto a procesos faradaicos y no faradaicos, como es el caso de la adsorción [10].

La figura 5 muestra una curva típica i - E obtenida a partir de una solución 1.0 M de HClO_4 sobre Pt-mecc y su correspondiente masograma ($d\Delta m/dt$ - E), donde $d\Delta m/dt$ - E es el flujo de masa o variación de masa sobre la superficie del electrodo en función del potencial. El comportamiento de la curva i - E ha sido descrito en la sección II.2.1.

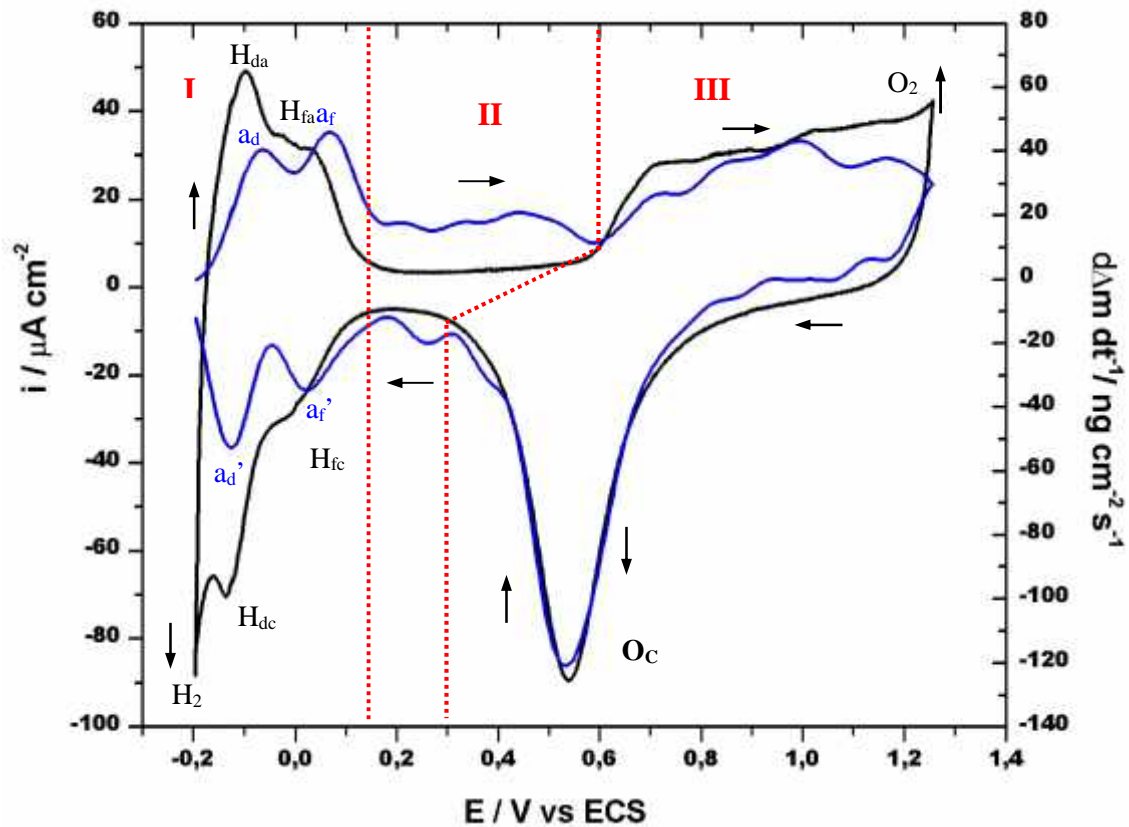


Figura 5. Voltamperograma cíclico (—) y su correspondiente Masograma (—) a partir de una solución 1.0 M de HClO_4 sobre Pt-mecc a 50 mV s^{-1} .

En el masograma, (**región I**, dirección anódica) se observa una variación del flujo de masa formando dos picos a_d y a_f , que corresponden a los picos H_{da} y H_{fa} del voltamperograma, los cuales caracterizan la adsorción de moléculas de agua sobre sitios de diferente de energía. El pico a_d corresponde a la adsorción de moléculas de agua sobre sitios de baja energía y el pico a_f sobre sitios de alta energía.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa una variación del flujo de masa asociado a la adsorción de especies en solución [5-6]. En este caso de iones perclorato y moléculas de agua. En la **región III**, se observa una variación de masa proporcional al flujo de corriente que corresponde al proceso faradáico de formación de la película de PtO. A potenciales más anódicos, a partir de 1.2 V/ ECS, el proceso faradáico de formación de gas oxígeno no es detectado por MECC, debido a esto, el flujo de masa asociado a este proceso es nulo. Por lo tanto el flujo de masa observado en esta región, corresponde únicamente a la formación de PtO sobre la superficie del electrodo.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una variación de masa proporcional al flujo de corriente que corresponde al proceso faradáico de reducción de la película de PtO. Así, el voltamperograma y el masograma exhiben el mismo pico O_c , de la reducción del óxido superficial (ver Fig. 5).

En la **región II**, en dirección catódica, se observa un flujo de masa, asociado a la desorción de aniones y moléculas de agua [6-7] de la superficie del electrodo de Pt-mecc. En la **región I**, se observa una variación de flujo de masa formando dos picos a_f' y a_d' , y que corresponden a las picos H_{fc} y H_{dc} del voltamperograma. Este flujo de masa es asociado a la desorción de moléculas durante la electroadsorción de hidrógeno sobre sitios de diferente energía. El pico a_f' corresponde a la desorción de moléculas de agua a partir de sitios de alta energía y el pico a_d' a partir de sitios de baja energía.

A potenciales más catódicos, a partir de -0.2 V/ ECS, el proceso faradáico de evolución de hidrógeno, no es detectado por MECC, y el flujo de masa asociado a este proceso es nulo.

II.3.1 INTRODUCCIÓN

Los iones cloruro son parte fundamental de muchos baños electrolíticos ácidos para electrodeposición de metales ya que, además de proporcionar conductividad al baño, tienen influencia sobre la velocidad de nucleación, lo que provoca una modificación en la morfología del recubrimiento. A pesar de la importancia que tienen los cloruros, el mecanismo por el cual actúan durante el proceso de electrodeposición no es bien conocido. Algunos autores [11] han propuesto que la presencia de iones cloruro en la solución electrolítica incrementa la velocidad de depósito del metal.

A. Zolfaghari, y col. [7] estudiaron el efecto de los iones cloruro y bromuro sobre un electrodo de platino en 0.5 M H_2SO_4 por MECC, observando que la adsorción de iones cloruro bloquea selectiva y progresivamente la formación de la película de óxido de platino al incrementar la concentración de iones cloruro en solución. M.C. Santos y col. [6] estudiaron la adsorción de aniones ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , y iones Cl^- sobre un electrodo de platino policristalino en diferentes medios por MECC, los resultados reportados muestran que en la región de electrodesorción de hidrógeno se adsorbe agua, y en la región de la doble capa se adsorbe el anión del electrolito soporte hidratado. Un estudio similar al anterior fue realizado por K. Shimazu y col. [12] encontrando que el incremento de masa observado en la región de hidrógeno y la región de la doble capa durante el barrido de potencial anódico, es debido a la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de platino, sin embargo otros autores [6-7] reportan que en la región de la doble capa se adsorbe el anión del electrolito soporte hidratado.

En esta sección se estudió la adsorción de iones cloruro sobre un electrodo policristalino de Platino. El efecto de la variación de la concentración de ión Cl^- fue analizado en 1.0 M de HClO_4 por voltamperometría cíclica y por MECC. La MECC, es de gran utilidad para el estudio de especies adsorbidas sobre el electrodo, debido a que tiene una alta sensibilidad a los cambios de masa.

II.3.2 Estudio por Voltamperometría Cíclica (VC).

El estudio de la adsorción de iones cloruro fue realizado en una solución 1.0 M de HClO_4 con diferentes concentraciones de KCl (1×10^{-6} a 1×10^{-2} M). El barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica a partir del potencial $E = -0.2$ V/ ECS, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Ver detalles experimentales en el Anexo II.

La figura 6 muestra las curvas corriente-potencial (i - E) con diferente concentración de ión cloruro; el comportamiento de estas curvas es similar al reportado por Breiter [13]. Para su estudio, las curvas se dividen en los intervalos de potencial descritos en la sección II.2.1: **región I** (electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno), **región II** (carga de la doble capa) y **región III** (formación de PtO); y se analizan bajo el efecto de iones cloruro en ambos barridos (catódico y anódico).

En ausencia de iones Cl^- , el electrodo de Pt-mecc presenta el perfil característico en este medio y ha sido descrito en detalle en la sección II.2.1.

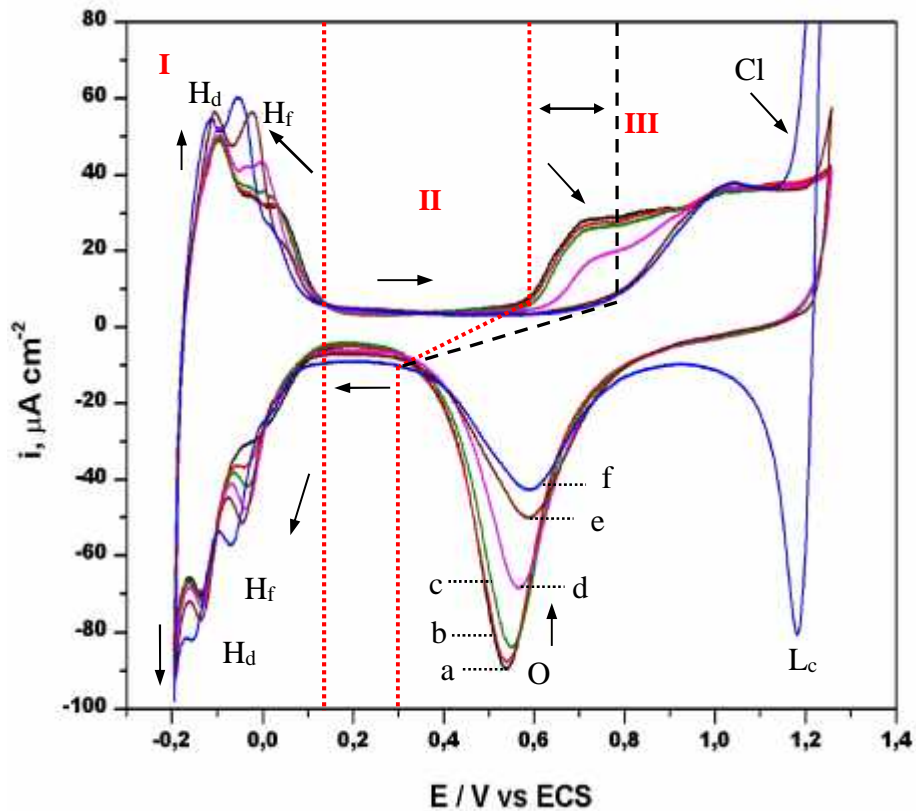


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de Pt/ HClO_4 con diferente $[\text{Cl}^-]$. a) (—) 0.0 M, b) (—) 1×10^{-6} M, c) (—) 1×10^{-5} M, d) (—) 1×10^{-4} M, e) (—) 1×10^{-3} M, f) (—) 1×10^{-2} M KCl .

En presencia de iones Cl^- , los voltamperogramas de Pt/HClO_4 muestran las siguientes características. **Región I**, en dirección anódica, la densidad de corriente se modifica al incrementar la concentración de iones Cl^- en solución. Se observa que la corriente del pico H_{fa} y H_{da} se incrementa con la concentración de iones Cl^- . Asimismo se observa que el pico H_{fa} se desplaza en sentido catódico al aumentar la concentración de iones Cl^- . Esto indica que en presencia de iones Cl^- , debilita el enlace $\text{Pt}-\text{H}_{ads}$ asociado al pico H_{fa} .

En la **región II**, en dirección anódica, se observa que el intervalo de carga de la doble capa se incrementa al aumentar la concentración de ión cloruro. Esto es debido a una inhibición parcial en la formación de la película de PtO por el ión Cl^- adsorbido [6-7].

En la **región III**, en dirección anódica, se observa una inhibición en la formación de la película de PtO al aumentar la concentración de ión Cl^- . A concentraciones mayores a 1×10^{-4} M de KCl , se observa una significativa contribución de corriente a potenciales mayores a 1.1 V/ ECS y aumenta con la concentración de iones Cl^- . Esto es debido a la evolución de Cl_2 , ya que la oxidación electroquímica de iones cloruro a Cl_2 sobre la superficie de platino, ocurre en el intervalo de 1.05 a 2.0 V/ ECS, de acuerdo a la reacción (4) [14].



Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, se observa que la corriente del pico O_c disminuye al aumentar la concentración de ión cloruro, lo que comprueba que el ión Cl^- se adsorbe sobre la superficie e inhibe la formación de la película de PtO .

Un caso particular se presenta con la concentración de 1×10^{-2} M de KCl : donde al invertir el barrido de potencial a un $E = 1.26$ V/ ECS, en dirección catódica, se observa una contribución de corriente formando un pico L_c en $E = 1.2$ V/ ECS, y posteriormente se observa el pico O_c . El pico L_c , es asociado a la reducción del Cl_2 residual sobre la superficie de platino.

En la **región I**, en dirección catódica, se observa que la densidad de corriente se modifica con la concentración de iones Cl^- . Se observa que la corriente del pico H_{fc} y H_{dc} se incrementa con la concentración de iones Cl^- . Asimismo se observa que el pico H_{fc} se desplaza en sentido catódico al aumentar la concentración de iones Cl^- . Esto indica que en presencia de iones Cl^- , se requiere menor energía para formar el enlace Pt-H_{ads} más fuerte.

Para analizar cuantitativamente el incremento en la densidad de corriente en la **región I**, se evalúa el número de sitios activos (N_{SA}) en la superficie de Pt-mecc para la adsorción de hidrógeno en ausencia y en presencia de ión cloruro para cada concentración, a partir de la carga de electroadsorción de hidrógeno [15], como lo indica la siguiente ecuación:

$$N_{SA} = \left(\frac{Q_{Ha}}{0.77} \right) \left(\frac{N_A}{F} \right) \quad \text{ecuación (7)}$$

Donde: N_{SA} es el número de sitios activos (átomos cm^{-2}), Q_{Ha} es la carga de electrodesorción de hidrógeno (C cm^{-2}), N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{23} átomo mol^{-1}) y F es la constante de Faraday ($96484.5 \text{ C mol}^{-1}$).

La diferencia del número de sitios activos en ausencia N_{SA} y en presencia de iones Cl^- ($N_{SA}^{\text{Cl}^-}$), proporciona el incremento en número de sitios activos en la superficie de platino cuando esta presente el ión Cl^- en solución, como lo indica la siguiente ecuación:

$$\% \Delta N_{SA} = \frac{(N_{SA}^{\text{Cl}^-} - N_{SA}) * 100}{N_{SA}} \quad \text{ecuación (8)}$$

La figura 7 muestra la gráfica del porcentaje de incremento de sitios activos ($\% \Delta N_{SA}$) vs. la concentración de iones Cl^- . Se observa que al aumentar la concentración de iones Cl^- el $\% \Delta N_{SA}$ se incrementa progresivamente hasta un 12% cuando la concentración fue de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de KCl.

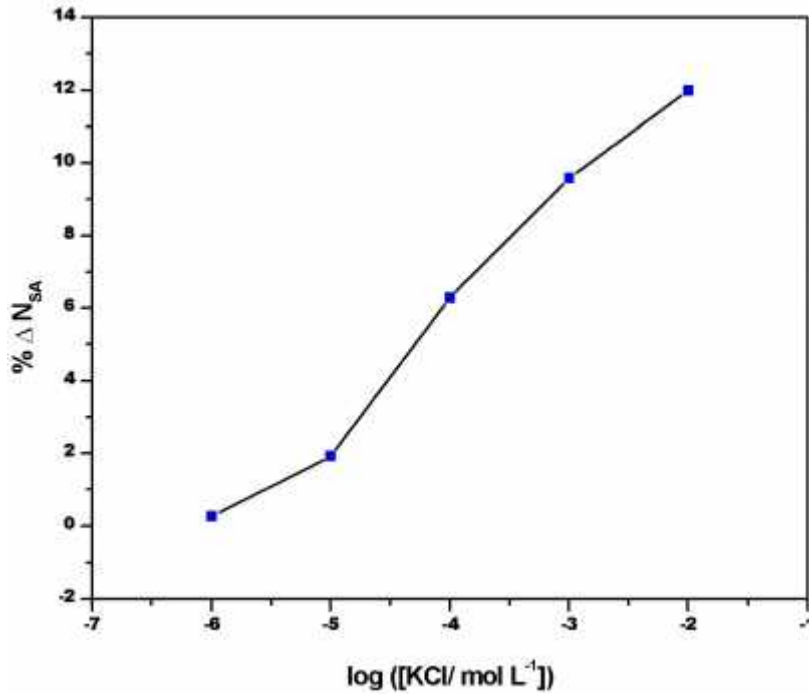


Figura 7. Porcentaje del incremento del No. de sitios activos para la adsorción de hidrógeno (%ΔN_{SA}) en función de la concentración de iones Cl⁻.

Para calcular el % de óxido bloqueado en la superficie de Pt por iones Cl⁻ adsorbidos, se evalúa la carga de reducción de la película de óxidos formada en ausencia (Q_{oc}) y en presencia de ión cloruro ($Q_{oc}^{Cl^-}$), para cada concentración (ver Fig. 6) como lo indica la ecuación 4.

$$\% \text{ de óxido bloqueado} = \frac{(Q_{oc} - Q_{oc}^{Cl^-})}{Q_{oc}} * 100 \quad \text{ecuación (9)}$$

La diferencia de carga eléctrica obtenida en presencia ($Q_{oc}^{Cl^-}$) y en ausencia de ión Cl⁻ (Q_{oc}), da una medida relativa de la cantidad de óxido de platino que se inhibe por adsorción de iones Cl⁻.

La figura 8 muestra la gráfica de % de óxido bloqueado vs. log[Cl⁻]. Se observa que al aumentar la concentración de ión Cl⁻ el % de óxido bloqueado se incrementa hasta 53% cuando la concentración de KCl es de 1×10^{-2} M. En condiciones similares Novak y Conway [16] reportaron un 59 % de óxido bloqueado.

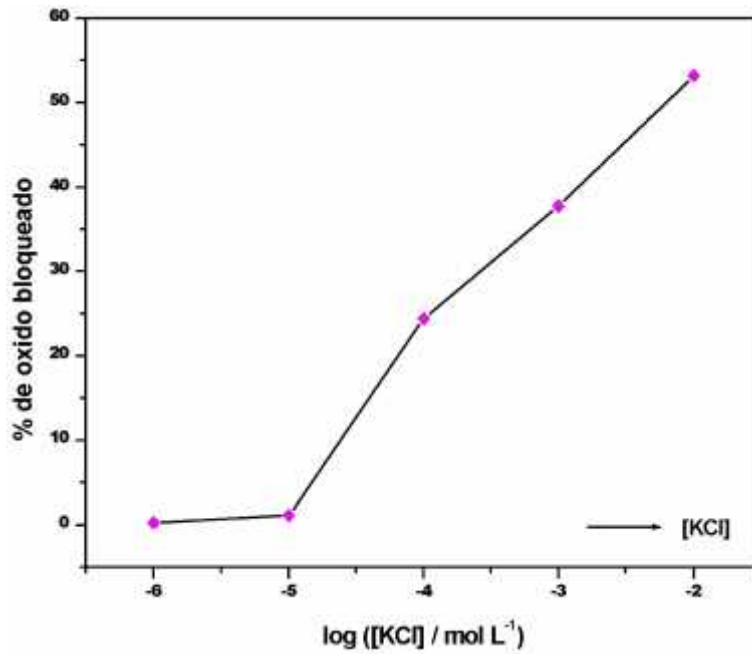


Figura 8. Porcentaje de óxido bloqueado en función de la concentración de ión Cl⁻.

La siguiente gráfica es generada por integración de los voltamperogramas de la figura 6 en ambos barridos (anódico y catódico) en el intervalo de -0.2 a 1.26 V/ ECS.

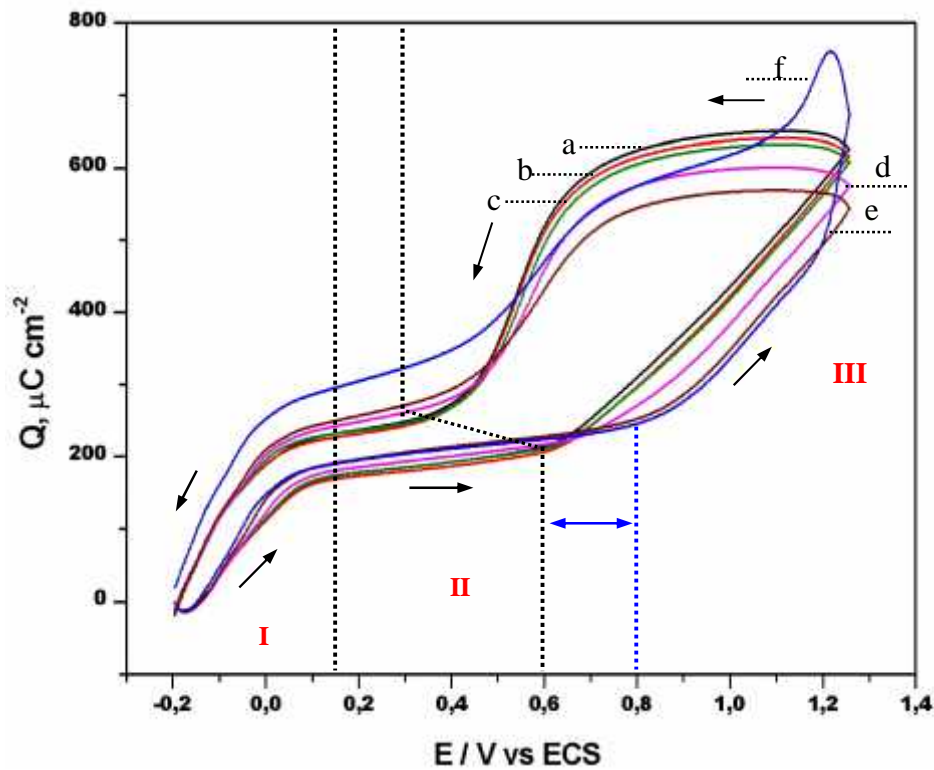


Figura 9. Carga-potencial a diferentes concentraciones de ión Cl⁻. a) (—) 0.0 M, b) (—) 1x10⁻⁶ M, c) (—) 1x10⁻⁵ M, d) (—) 1x10⁻⁴ M, e) (—) 1x10⁻³ M, f) (—) 1x10⁻² M KCl.

Al igual que el caso anterior, las curvas se dividen en tres regiones, con los intervalos de potencial marcados para los voltamperogramas de la figura 6. El comportamiento de la curva carga-potencial (Q-E) en ausencia de iones Cl^- , se ha descrito en detalle en la sección II.2.1.

Barrido de potencial en dirección anódica

En presencia de ión cloruro, en la **región I**, en sentido anódico, se observa que al aumentar la concentración de ión cloruro, la carga incrementa ligeramente con respecto a la carga observada en ausencia de ión Cl^- .

En la **región II**, se observa que al aumentar la concentración de ión Cl^- , el intervalo de carga de la doble capa incrementa, debido a la adsorción de ión cloruro que bloquea la formación de la película de PtO [6-7].

En la **región III**, la carga decrece al aumentar la concentración de ión Cl^- , debido a la inhibición de la formación de la película de PtO [7]. Sin embargo un comportamiento diferente se presenta cuando la concentración de KCl fue de 1×10^{-2} M, la carga aumenta rápidamente a partir de $E = 1.2$ V/ ECS, ya que se tiene la contribución de carga asociada a la oxidación de iones Cl^- a Cl_2 [14].

Barrido de potencial en dirección catódica

Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, las curvas en presencia de ión Cl^- presentan un comportamiento similar al observado en ausencia de ión Cl^- , excepto cuando la concentración de KCl fue de 1×10^{-2} M, donde se observa la carga de reducción del Cl_2 . Posteriormente, se observa que al incrementar la concentración de ión Cl^- , la carga de reducción de PtO disminuye, lo que comprueba que el ión Cl^- al adsorberse sobre la superficie, inhibe la formación de la película de PtO . Los resultados obtenidos son similares a los reportados por A. Zolfaghari [7]. En la **región I**, se observa que aumenta ligeramente la carga catódica al incrementar la concentración de ión Cl^- , con respecto a la obtenida en ausencia de ión Cl^- .

II.3.3. Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

Los resultados de la microbalanza obtenidos simultáneamente con VC a diferentes concentraciones de iones Cl^- , permiten obtener mayor información sobre los procesos de adsorción que ocurren en la interfase de Pt.

La figura 10 muestra los cambios de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial, en el intervalo de -0.2 V a 1.26 V/ ECS . Estos cambios de masa fueron registrados simultáneamente durante el barrido de potencial de los voltamperogramas de la figura 6. El offset de Δm se fijó en $E = -0.2 \text{ V/ ECS}$. Para su estudio las curvas se dividen en tres regiones con los intervalos marcados para los voltamperogramas de la figura 6.

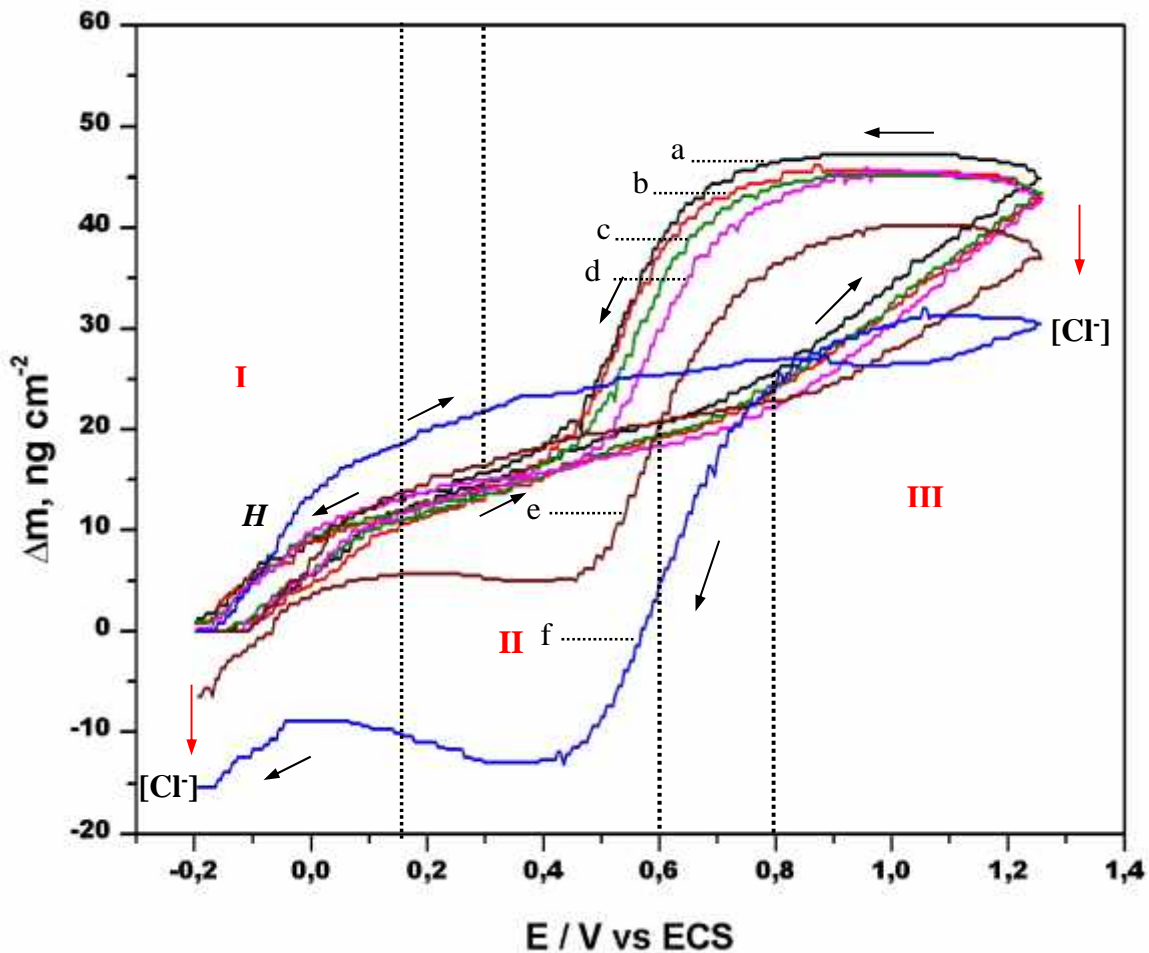


Figura 10. Datos de la MECC registrados simultáneamente con los voltamperogramas cíclicos de la figura 6. a) (—) 0.0 M , b) (—) $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, c) (—) $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, d) (—) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, e) (—) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, f) (—) $1 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$.

En ausencia de ión Cl^- , en la **región I**, en dirección anódica, se observa un incremento de masa en la superficie de Pt, debido a la adsorción de moléculas de agua, que sustituyen al hidrógeno adsorbido [5]. En la **región II**, se observa un ligero incremento de masa, asociado a la adsorción de aniones y moléculas de agua sobre la superficie de platino [6-7]. Un importante incremento de Δm es observado en la **región III**, asociado a la formación de la película de PtO sobre la superficie de platino.

Es importante observar que al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, el Δm permanece prácticamente constante en el intervalo de 1.26 a 0.8 V/ ECS, observándose un fenómeno de histéresis, lo que demuestra la irreversibilidad del proceso de formación de la película de PtO [7]. Posteriormente en el intervalo de 0.8 a 0.3 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de óxido. Finalmente en el intervalo de 0.4 a 0.1 V/ ECS, los valores de Δm se traslapan completamente con los obtenidos durante el barrido anódico.

En la **región I**, en dirección catódica, los valores de Δm obtenidos durante el barrido anódico difieren de los obtenidos en el barrido catódico observándose una pequeña histéresis (onda **H**). Al final del barrido de potencial, el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial, demuestra que el proceso global observado es reversible y que no se disuelve el electrodo de Pt durante el ciclo de barrido de potencial en este medio.

En presencia de ión cloruro se observan cambios importantes en los gráficos Δm vs. E. En la **región I**, durante el barrido de potencial en dirección anódica, la variación de Δm observada en presencia de ión Cl^- es similar a la observada en ausencia de ión Cl^- . En la **región II**, se observa un ligero incremento en Δm con respecto al observado en ausencia de ión Cl^- . Este incremento es asociado a la adsorción de ión Cl^- y moléculas de agua sobre la superficie de platino [6-7]. En la **región III**, se observa un incremento en Δm , este incremento es asociado a la formación de PtO ; asimismo se observa que al incrementar la concentración de ión Cl^- en solución, el Δm en esta región disminuye, por lo que puede concluirse que el ión Cl^- inhibe la formación de óxido sobre la superficie de platino.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una histéresis entre los procesos de oxidación y reducción de la película PtO en el intervalo de potencial de 1.26 a 0.8 V/ ECS. La magnitud de esta histéresis disminuye al aumentar la concentración de ión Cl⁻ en la solución, debido a la menor cantidad de PtO formado durante el barrido anódico.

En el intervalo de 0.8 a 0.3V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de PtO; asimismo se observa que al incrementar la concentración de ión Cl⁻ en solución, el Δm en esta región disminuye, debido a la menor cantidad de PtO formado durante el barrido anódico. A concentraciones mayores que 1×10^{-3} M de KCl, en el intervalo de potencial de 0.8 a -0.2 V/ ECS, se observa una pérdida de masa, debido a que existe una desorción transitoria de iones Cl⁻ por el intercambio de lugar de PtO durante su reducción [7].

Al comparar la figura 9 y 10, se observa un comportamiento similar, excepto para el barrido catódico en la concentración de ión cloruro de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M. Este comportamiento es similar al reportado por A. Zolfaghari [7].

Para evaluar estos cambios de masa cuantitativamente se grafica a partir de las dos gráficas anteriores (Fig. 9 y 10), el cambio de masa durante el barrido anódico contra su carga correspondiente, como se ha descrito en la sección II.2.3. y se calculan los valores de la masa molar (**M**), para cada región durante el barrido anódico. Este método se aplica para cada concentración de ión Cl⁻ y los valores de **M** son mostrados en la **Tabla II**. Las unidades de **M** están en g mol⁻¹.

[mol L ⁻¹] KCl	Región I, <i>M</i>	Región II, <i>M</i>	Reacción propuesta ClO ₄ ⁻ , H ₂ O, Cl ⁻ , <i>M</i>	Región III, <i>M</i>
0.0	18.55	135.87	ClO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O = 135.48	13.32
1x10 ⁻⁶	17.90	134.18	ClO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O = 135.48	12.80
1x10 ⁻⁵	18.46	125.40	Cl ⁻ + 5 H ₂ O = 125.45	13.36
1x10 ⁻⁴	19.20	123.41	Cl ⁻ + 5 H ₂ O = 125.45	15.22
1x10 ⁻³	19.50	103.41	Cl ⁻ + 4 H ₂ O = 107.45	11.20
1x10 ⁻²	19.50	89.10	Cl ⁻ + 3 H ₂ O = 89.45	1.82

Tabla II. Masas molares (*M*) de las especies adsorbidas sobre Pt-mecc, en función de la concentración de KCl, para la **región I, II y III** durante el barrido anódico.

En la **Tabla II**, en la **región I**, se observa que el valor de M obtenido en ausencia de ión Cl^- es de 18.55 g mol^{-1} , es muy cercano a la masa molar del agua 18 g mol^{-1} . En presencia de ión Cl^- , los valores obtenidos en esta región son muy cercanos al obtenido en ausencia de ión Cl^- , por lo que se consideró que el incremento de masa observada en esta región, es debido a la adsorción de moléculas de agua. Sin embargo es posible que las desviaciones de 18 g mol^{-1} , puedan ser debidas por contribución de pequeñas o mínimas cantidades de ión Cl^- adsorbidos [7].

En la **región II**, el valor de M obtenido en ausencia de ión cloruro fue de $135.87 \text{ g mol}^{-1}$. Se propone que el anión adsorbido es $\text{ClO}_4^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$ con una masa molar de $135.48 \text{ g mol}^{-1}$, que es un valor muy cercano al experimental [6]. En presencia de ión Cl^- , se observa que M disminuye al aumentar la concentración. Este comportamiento sugiere que es debido a los siguientes efectos:

- a) Al desplazamiento del ión perclorato por la adsorción de iones Cl^- y moléculas de agua.
- b) A la adsorción de iones Cl^- con menor número de coordinación de moléculas de agua.

Considerando lo anterior, cuando la concentración fue de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, se sugiere que se adsorbe un ión cloruro y 5 moléculas de agua con una masa molar de $125.45 \text{ g mol}^{-1}$, un valor muy cercano al teórico ($125.54 \text{ g mol}^{-1}$). Al incrementar la concentración de ión cloruro se sugiere la pérdida sucesiva de moléculas de agua, lo cual puede confirmar, que la adsorción de iones Cl^- sobre Pt, inhibe la formación de óxido superficial.

En la **región III**, el valor de M obtenido en ausencia de ión cloruro fue de 13.32 g mol^{-1} y corresponde a la masa molar del oxígeno (16 g mol^{-1}). Jerkiewicz [9], usa MECC para determinar el óxido de platino, reportando un valor de 12.3 g mol^{-1} . Este resultado se ha discutido en detalle en la sección II.2.3. En presencia de ión cloruro el valor de M , se observa que al incrementar la concentración de iones Cl^- se aleja cada vez más de 16 g mol^{-1} . Esta desviación puede ser debida a la contribución de los iones Cl^- , por lo que la masa molar no es representativa del óxido.

El método propuesto por Uchida permitió proponer que en presencia de iones cloruro, estos iones se adsorben en la región de carga de la doble capa desplazando al anión perclorato. Asimismo al incrementar la concentración de iones cloruro, estos iones desplazan las moléculas de agua, inhibiendo la formación de óxido de platino hasta un 53% cuando la concentración de KCl fue de 1×10^{-2} M.

II.3.4. Masogramas.

La figura 11 muestra una familia de masogramas obtenidos a partir de una solución 1.0 M de HClO_4 con diferentes concentraciones de ión cloruro, y corresponden a la variación en masa de los voltamperogramas mostrados en la figura 6.

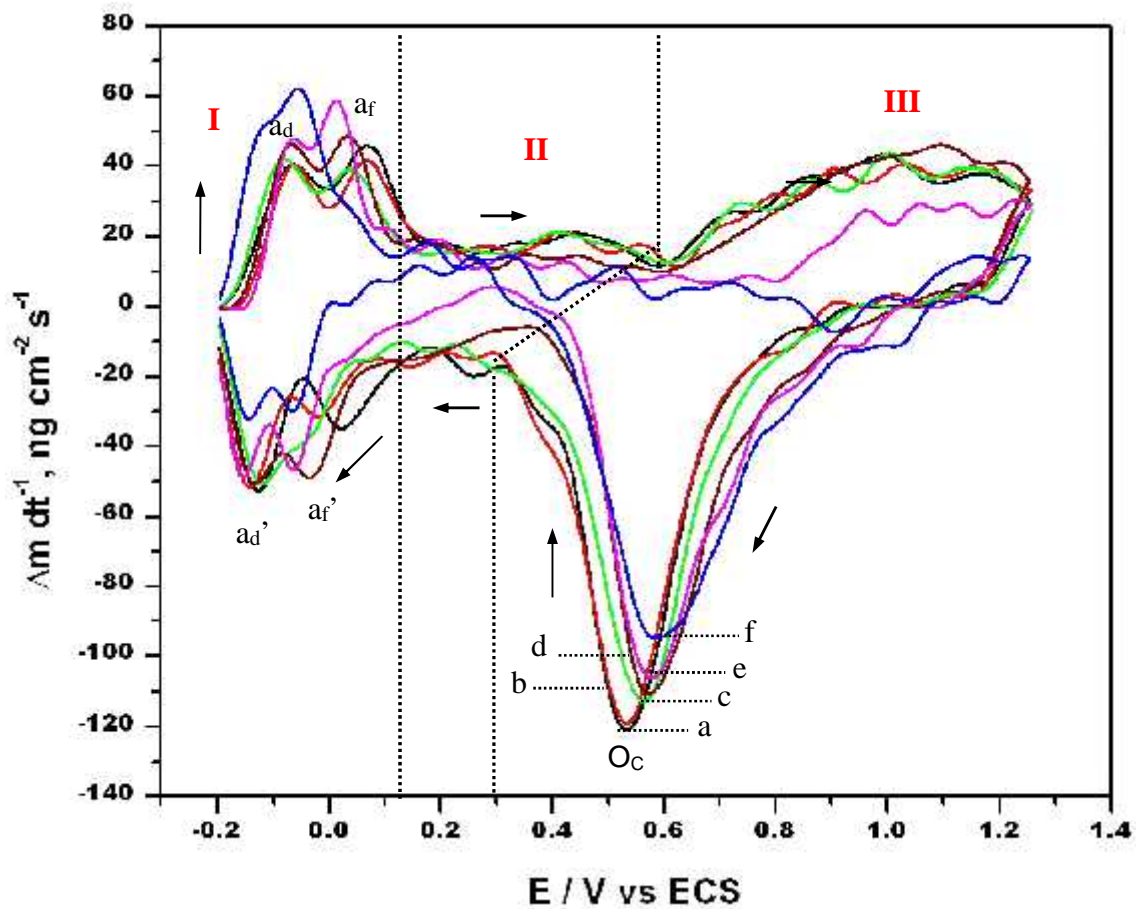


Figura 11. Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 6. a) (—) 0.0M, b) (—) 1×10^{-6} M, c) (—) 1×10^{-5} M, d) (—) 1×10^{-4} M, e) (—) 1×10^{-3} M, f) (—) 1×10^{-2} M KCl.

Para su estudio los masogramas se dividen en zonas definidas por los intervalos marcados para los voltamperogramas de la figura 6. El masograma de Pt/HClO₄ en ausencia de iones cloruro se ha descrito en detalle en la sección II.2.3.

En ausencia de iones cloruro, en la **región I**, en dirección anódica, se observa un flujo de masa asociado a la adsorción de agua que se adsorbe sobre diferentes sitios activos liberados por H_{ads}. En presencia de iones cloruro, se observa un aumento en el flujo de masa al incrementar la concentración de ión Cl⁻. Asimismo se observa un desplazamiento del pico a_r en sentido catódico. Este comportamiento es similar al observado en los voltamperogramas de la figura 6.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa que la región de carga de la doble capa aumenta al incrementar la concentración de ión cloruro, debido a la adsorción de iones Cl⁻, que retarda la formación de la película de PtO. Este comportamiento también es observado en los voltamperogramas de la Fig. 2.

En la **región III**, en dirección anódica, se observa que el flujo de masa disminuye, al incrementar la concentración de ión cloruro, debido a que los iones cloruro inhiben la formación de la película de óxido de platino. Este efecto es observado en los voltamperogramas de la figura 6. Es importante mencionar que el proceso faradáico de formación de cloro gaseoso observado en concentraciones mayores a 1x10⁻³ M de KCl no es detectado por MECC, por lo tanto el flujo de masa asociado a este proceso es nulo.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una disminución en el flujo de masa, que corresponde al pico O_c, al aumentar la concentración de ión Cl⁻. Este resultado comprueba que la adsorción de iones cloruro inhibe la formación de la película PtO.

En la **región II**, en dirección catódica, se observa un aumento en el flujo de masa al incrementar la concentración de iones Cl⁻. Asimismo se observa que el flujo de masa en ambos barridos es similar cuando la concentración fue de 1x10⁻² M de KCl.

En la **región I**, en dirección catódica, se observa un desplazamiento del pico a_1' en sentido catódico al incrementar la concentración de iones Cl^- . Este efecto es observado en los voltamperogramas de la figura 6.

II.3.5. CONCLUSIONES.

Los resultados por VC, permiten concluir que la presencia de cloruros, modifica considerablemente el perfil característico de respuesta de la interfase Pt/HClO_4 . En presencia de iones cloruro el número de sitios aumenta con el incremento de la concentración hasta un 12% cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl. Asimismo, al aumentar la concentración de ión Cl^- , el % de óxido bloqueado se incrementa hasta 53% cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl.

De los resultados obtenidos por MECC, en presencia de iones Cl^- , se encontró que el Δm durante el barrido anódico disminuye con el incremento de la concentración de iones Cl^- , principalmente en la región de formación de la película de PtO . A concentraciones altas de iones Cl^- , durante el barrido catódico, se encontró una pérdida de masa, debido a que existe una desorción transitoria de iones Cl^- por el intercambio de lugar de PtO durante su reducción [7].

El método propuesto por Uchida permitió proponer que los iones cloruro se adsorben en la región de carga de la doble capa desplazando al anión perclorato. Asimismo al incrementar la concentración de iones cloruro, desplazan las moléculas de agua, bloqueando la electroadsorción de oxígeno, por lo que inhibe la formación de la película de PtO .

La Técnica de Masogramas junto con las gráficas Δm vs. E permitieron relacionar los procesos electroquímicos con los cambios de masa registrados por la MECC que ocurren en la interfase metal solución del sistema $\text{Pt}/\text{HClO}_4/\text{Cl}^-$.

Los masogramas junto con los voltamperogramas, presentan un comportamiento similar. Estos masogramas permitieron demostrar que los iones Cl^- se adsorben en la región de la doble capa, por lo que se inhibe la formación de PtO .

II.4.1 INTRODUCCIÓN

El ácido bórico (H_3BO_3) es un componente comúnmente utilizado en muchos baños comerciales de depósito, una de sus funciones es actuar como amortiguador de pH para prevenir el incremento de pH interfacial. Diversos autores [17-18] asumen que el ácido bórico es adsorbido sobre la superficie del sustrato, inhibiendo el crecimiento del depósito.

Recientemente se han realizado diversos estudios sobre la influencia del ácido bórico en el electrodeposición de zinc [19], los resultados obtenidos muestran que una de las funciones del H_3BO_3 es la de bloquear sitios activos sobre la superficie del sustrato ocasionando un incremento en el tamaño de grano del depósito modificando la morfología final del recubrimiento. Sin embargo, no se conoce de manera precisa como se adsorbe el H_3BO_3 sobre la superficie del sustrato. Es por eso que se realizó este estudio para conocer como actúa en la interfase metal/solución. El efecto de la variación de la concentración de H_3BO_3 fue analizado sobre un electrodo de Pt-mecc en ácido perclórico por Voltamperometría cíclica y por Microbalanza Electroquímica de cristal de cuarzo (MECC).

II.4.2 Estudio por Voltamperometría Cíclica.

El estudio de la adsorción del ácido bórico sobre Pt-mecc, fue realizado a partir de una solución 0.1 M de HClO_4 con diferentes concentraciones de H_3BO_3 (0.1 a 0.4 M). El barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica a partir del potencial $E = -0.24$ V/ ECS a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Los detalles experimentales se presentan en el Anexo II.

La figura 12 muestra las curvas i - E de Pt-mecc en HClO_4 0.1 M a diferentes concentraciones de H_3BO_3 . Para su estudio, las curvas se dividen en tres regiones: la **región I**, de -0.24 a 0.1 V/ ECS, que corresponde a la región de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, la **región II**, de 0.1 a 0.5 V/ ECS, corresponde a la

carga de la doble capa y la **región III**, de 0.5 a 1.16 V/ ECS, corresponde a la formación de la película de PtO.

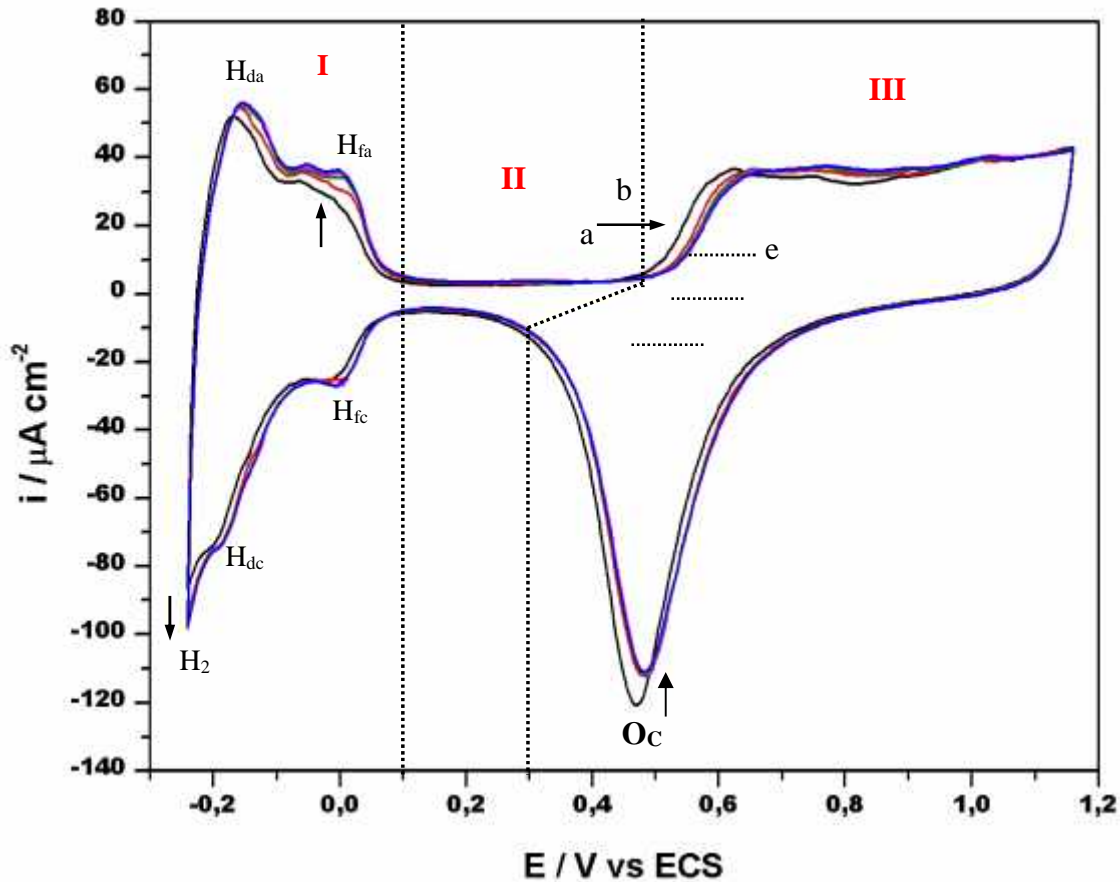


Figura 12. Voltamperogramas de Pt/HClO₄ a diferentes concentraciones de ácido bórico a 50 mV s⁻¹. a) (—) 0.0 M, b) (—) 0.1 M, c) (—) 0.2 M, d) (—) 0.3 M, e) (—) 0.4 M H₃BO₃.

En ausencia de ácido bórico, el electrodo de Pt-mecc presenta el perfil característico en este medio y ha sido descrito en detalle en la sección II.2.1.

En presencia de H₃BO₃, en la **región I**, en dirección anódica, la densidad de corriente se modifica con la concentración H₃BO₃. Al aumentar la concentración de H₃BO₃ se observa un incremento en la densidad de corriente, es decir un incremento en el número de sitios activos, debido a la presencia de H₃BO₃ en solución.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa que el intervalo de carga de la doble capa no se modifica cuando esta presente el ácido bórico. En la **región III**, se observa una ligera inhibición en la formación de la película de PtO al aumentar la concentración de H₃BO₃.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, se observa que la corriente del pico O_C disminuye al aumentar la concentración de H_3BO_3 , lo que comprueba que el H_3BO_3 al adsorberse sobre la superficie, inhibe la formación de la película PtO .

En el intervalo de 0.3 a 0.1 V/ ECS (**región II**), en dirección catódica, se observa un comportamiento similar al observado en ausencia de ácido bórico. En la **región I**, se observa un ligero incremento en la densidad de corriente. La posición de los picos catódicos, H_{fc} y H_{dc} y sus correspondientes picos anódicos H_{fa} y H_{da} , no se modifican en presencia de ácido bórico.

Para analizar cuantitativamente el incremento del número de sitios activos en la superficie de Pt, se evalúa el número de sitios activos en ausencia N_{SA} y en presencia de H_3BO_3 , a partir de la carga de electrodesorción de hidrógeno como se ha descrito en la sección II.3.2.

La figura 13 muestra la gráfica de porcentaje de incremento de sitios activos ($\% \Delta N_{SA}$) vs. la concentración de H_3BO_3 . Se observa que al aumentar la concentración de H_3BO_3 el $\% \Delta N_{SA}$ aumenta progresivamente hasta un 14% cuando la concentración de H_3BO_3 fue de 0.4 M.

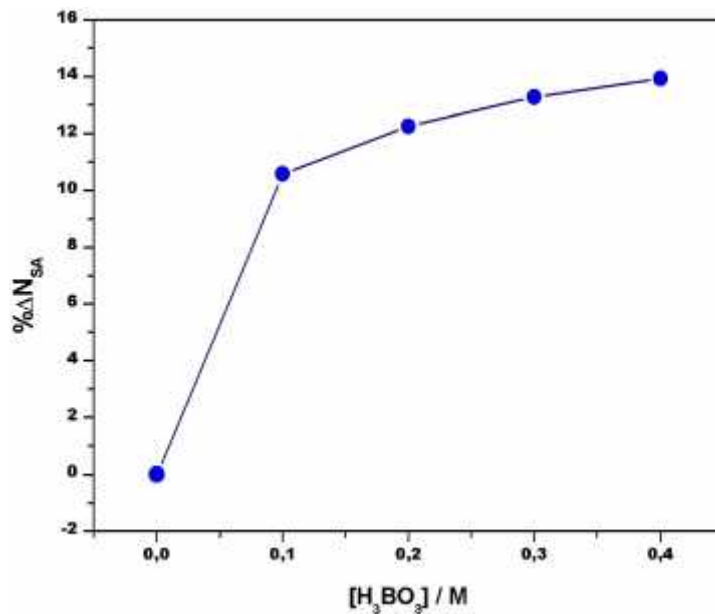


Figura 13. Porcentaje de No. de sitios activos ($\% \Delta N_{SA}$) en función de la concentración de H_3BO_3 .

Para cuantificar el bloqueo de la superficie de Pt por H_3BO_3 adsorbido, se evalúa la carga de reducción de la película de óxidos formada en ausencia y en presencia de H_3BO_3 para cada concentración, de acuerdo a la ecuación (10).

$$\% \text{OxidoBloqueado} = \frac{(Q_{oc} - Q_{oc}^{H_3BO_3}) * 100}{Q_{oc}} \quad \text{ecuación (10)}$$

La diferencia de carga eléctrica obtenida en presencia ($Q_{oc}^{H_3BO_3}$) y en ausencia de H_3BO_3 (Q_{oc}), da una medida relativa de la cantidad de óxido de platino que se inhibe por adsorción de H_3BO_3 .

La figura 14 muestra la gráfica de % de óxido Bloqueado vs. $[H_3BO_3]$. Se observa que el % de óxido bloqueado se incrementa al aumentar la concentración de H_3BO_3 hasta 5.7 % cuando la concentración fue de 0.2 M de H_3BO_3 . A concentraciones mayores que 0.2 M el % de óxido bloqueado permanece prácticamente constante.

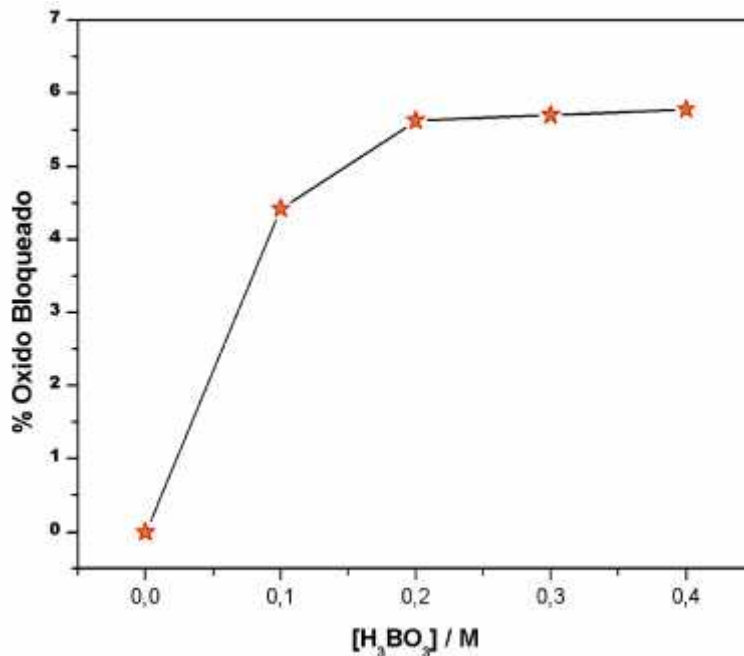


Figura 14. Porcentaje de óxido de platino bloqueado en función de la concentración de H_3BO_3 .

La siguiente gráfica es generada por integración de los voltamperogramas de la figura 12 en ambos barridos (anódico y catódico) en el intervalo de -0.24 a 1.16 V/ ECS.

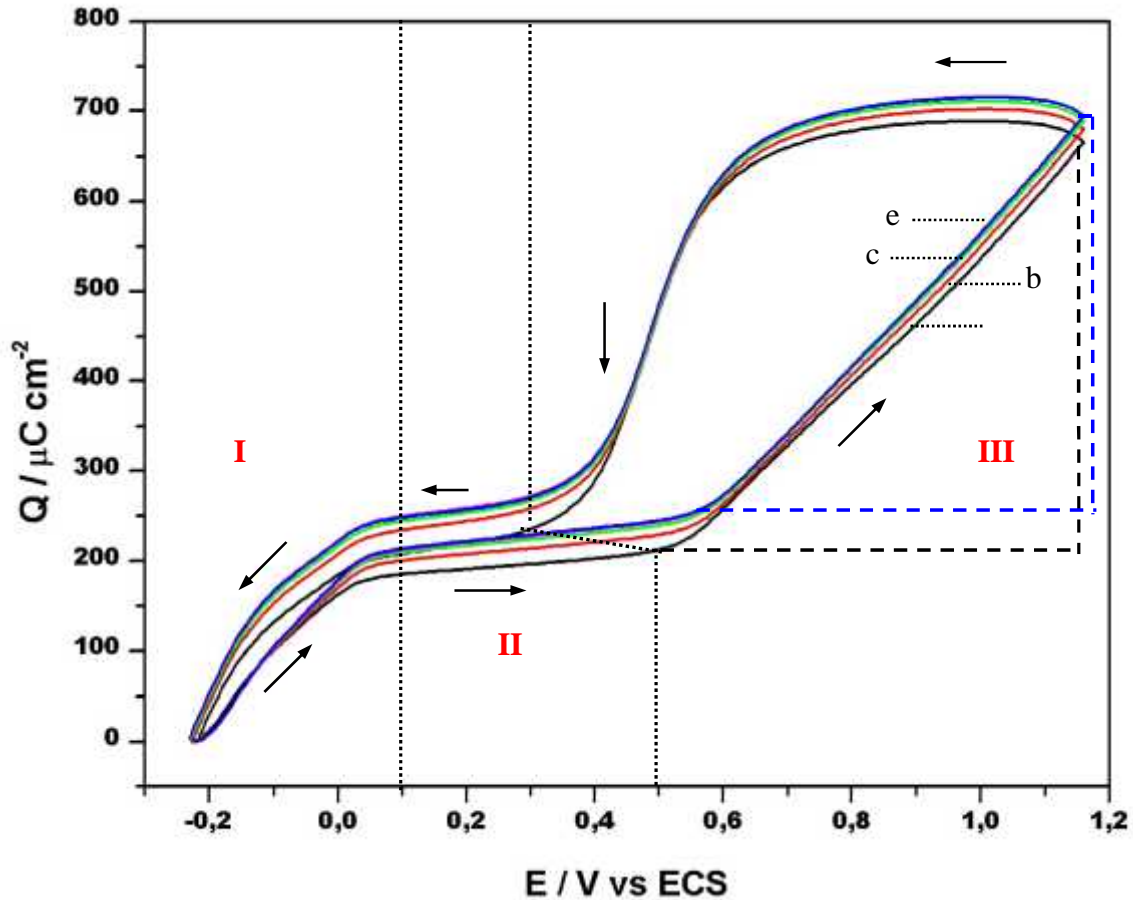


Figura 15. Carga-potencial sobre Pt-mecc en HClO_4 0.1 M a diferentes concentraciones de H_3BO_3 .
a) (—) 0.0 M, b) (—) 0.1 M, c) (—) 0.2 M, d) (—) 0.3 M, e) (—) 0.4 M H_3BO_3 .

Para su estudio, las curvas se dividen en tres regiones, con los intervalos de potencial marcados para los voltamperogramas de la figura 12. En ausencia de H_3BO_3 , la curva carga-potencial (Q-E), presenta el comportamiento descrito en la sección II.2.1.

Barrido de potencial en dirección anódica

En presencia de H_3BO_3 en la **región I**, se observa que al aumentar la concentración de ácido bórico la carga (Q_{Ha}) incrementa ligeramente con respecto aquella en ausencia de H_3BO_3 . Los valores son mostrados en la **Tabla III**.

En la **región II**, se observa que las curvas Q-E presenta un comportamiento similar al obtenido en ausencia de H_3BO_3 como lo muestran las pendientes ($\Delta m/E$) para las diferentes concentraciones de H_3BO_3 .

En la **región III**, se observa que la carga es mayor al aumentar la concentración de ácido bórico, sin embargo al evaluar las cargas (Q_{Oa}) en la **región III**, es menor al aumentar la concentración de ácido bórico (ver **Tabla III**), ya que se descarta la carga que se va acumulando en la **región I** y **II**. La disminución de carga es debido a la inhibición de la formación de la película de PtO.

$[H_3BO_3], M$	$Q_{Ha}, \sim C\ cm^{-2}$	$Q_{Oa}, \sim C\ cm^{-2}$
0.0	168.75	418.28
0.1	186.63	399.78
0.2	189.46	394.76
0.3	191.18	394.44
0.4	192.28	394.13

Tabla III. Valores de carga en la **región I** y **III** durante el barrido anódico.

Barrido de potencial en dirección catódica

Al invertir el barrido de potencial, en el intervalo de potencial de 1.16 a 0.6 V/ ECS, las curvas en presencia de H_3BO_3 , presentan un comportamiento similar al obtenido en ausencia de H_3BO_3 . Posteriormente, en el intervalo de 0.6 a 0.3 V/ ECS se observa que la carga de reducción de PtO disminuye, lo que comprueba que el H_3BO_3 al adsorberse sobre la superficie, inhibe la formación de la película de PtO.

II.4.3 Estudio por MECC.

Los resultados de la microbalanza obtenidos simultáneamente con VC a diferente concentración de ácido bórico, permiten obtener mayor información sobre los procesos de adsorción que están ocurriendo sobre la interfase de Pt/solución.

La figura 16 muestra los cambios de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial, en el intervalo de -0.24 a 1.16 V/ ECS. Estos cambios de masa fueron registrados simultáneamente durante el barrido de potencial de los voltamperogramas de la figura 12. El offset de Δm se fijó en $E = -0.24$ V/ ECS.

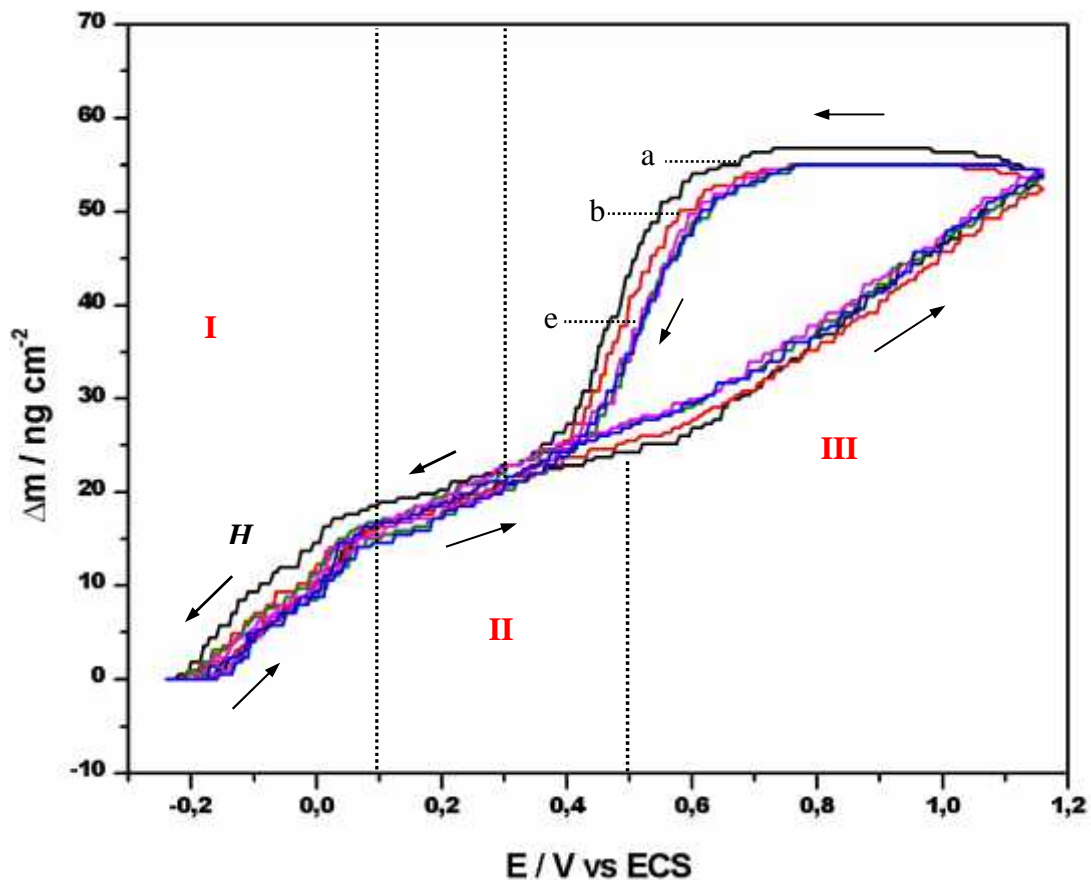


Figura 16. Datos de la MECC sobre Pt-mecc en HClO_4 0.1 M, registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 12. a) (—) 0.0 M, b) (—) 0.1 M, c) (—) 0.2 M, d) (—) 0.3 M, e) (—) 0.4 M H_3BO_3 .

Al igual que en los casos anteriores, las curvas se dividen en tres regiones, con los intervalos de potencial marcados para los voltamperogramas de la figura 12.

En ausencia de H_3BO_3 , en la **región I**, en dirección anódica, se observa un incremento de masa en la superficie de Pt, debido a la adsorción de moléculas de agua, las cuales sustituyen al hidrógeno adsorbido [5-6]. En la **región II**, se observa un ligero incremento de masa, asociado a la adsorción de aniones y moléculas de agua sobre la superficie de platino [6-7]. Un importante incremento de Δm es observado en la **región III**, asociado a la formación de la película de PtO sobre la superficie de platino.

Es importante observar que al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, el Δm permanece prácticamente constante, en el intervalo de 1.16 a 0.75 V/ ECS, ocasionando una histéresis, lo que demuestra la irreversibilidad del proceso de formación de la película de PtO [7]. Posteriormente en el intervalo de 0.75 a 0.3 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de óxido. Posteriormente en el intervalo de 0.4 a 0.1 V/ ECS, los valores de Δm se traslapan completamente con los obtenidos durante el barrido anódico.

En la **región I**, en dirección catódica, los valores de Δm obtenidos durante el barrido en dirección anódica difieren de los obtenidos en el barrido catódico causando una pequeña histéresis (onda *H*). Al final del barrido de potencial, el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial, demuestra que no permaneció algo adsorbido sobre la superficie del electrodo de Pt-mecc y que no se disuelve el electrodo de Pt durante el ciclo de barrido en este medio.

En presencia de H_3BO_3 , en la **región I**, en dirección anódica, se observa un ligero incremento de Δm con respecto al obtenido en ausencia de H_3BO_3 . En la **región II**, se observa un incremento en Δm con respecto al obtenido en ausencia de H_3BO_3 . Este incremento es asociado a la adsorción del ión H_2BO_3^- y moléculas de agua sobre la superficie de platino [6-7]. En la **región III**, en dirección anódica, se observa un incremento en Δm , asociado a la formación de PtO. Asimismo se observa que al incrementar la concentración de ácido bórico, el Δm decrece ligeramente en esta región, por lo que el ión H_2BO_3^- inhibe ligeramente la formación del óxido sobre la superficie de platino.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una histéresis entre los procesos de oxidación y reducción de la película PtO en el intervalo de potencial de 1.16 a 0.75 V/ ECS. La magnitud de esta histéresis disminuye ligeramente al aumentar la concentración de H_3BO_3 en la solución, debido a la menor cantidad de PtO formado durante el barrido anódico.

En el intervalo de 0.75 a 0.3 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de PtO; asimismo, se observa que al incrementar la concentración de H_3BO_3 en solución, el Δm en esta región disminuye, debido a la menor cantidad de PtO formado durante el barrido anódico.

En la **región I**, en dirección catódica, en ausencia de H_3BO_3 , se observa que la magnitud de la onda **H**, disminuye al incrementar la concentración de H_3BO_3 en la solución.

Al final del barrido de potencial, el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial indica que el proceso global regresa a su condición inicial, y que no se disuelve el electrodo de Pt durante el ciclo de barrido en este medio.

Para identificar las especies adsorbidas durante el barrido anódico, con la misma metodología que se aplicó en el estudio de adsorción de cloruros, se grafica el cambio de masa durante el barrido anódico contra su carga correspondiente, como se ha descrito en la sección II.2.3. y se calculan los valores de masa molar (**M**), para cada región durante el barrido anódico. Este método se aplica para cada concentración de H_3BO_3 , y los valores de **M** son mostrados en la **Tabla IV**. Las unidades de **M** están en g mol^{-1} .

En la **Tabla IV**, en la **región I**, se observa que el valor de **M** obtenido en ausencia de ácido bórico es de 19.48 g mol^{-1} , es muy cercano a la masa molar del agua 18 g mol^{-1} . Cuando la concentración fue de 0.1 M de H_3BO_3 , el valor de **M** obtenido es de 22.11 g mol^{-1} y permanece prácticamente constante al aumentar la concentración de

ácido bórico. Este incremento puede ser atribuido a la adsorción de H₃BO₃, sin embargo predomina la adsorción de moléculas de agua [6].

[mol L ⁻¹] H ₃ BO ₃	Region I, <i>M</i>	Region II, <i>M</i>	Reacción propuesta ClO ₄ ⁻ , H ₂ O, H ₂ BO ₃ ⁻ , <i>M</i>	Región III, <i>M</i>
0.0	19.48	135.60	ClO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O = 135.48	14.64
0.1	22.11	115.79	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O = 117.45 H ₂ BO ₃ ⁻ + 3H ₂ O = 114.80	13.12
0.2	22.34	98.85	H ₂ BO ₃ ⁻ + 2H ₂ O = 96.80	12.84
0.3	22.68	97.45	H ₂ BO ₃ ⁻ + 2H ₂ O = 96.80	13.04
0.4	22.60	95.71	H ₂ BO ₃ ⁻ + 2H ₂ O = 96.80	12.82

Tabla IV. Masas molares (*M*) de las especies adsorbidas sobre Pt-mecc, en función de la concentración de H₃BO₃, para la **región I, II, y III** durante el barrido anódico de los voltamperogramas de la figura 12.

En la **región II**, el valor de *M* obtenido en ausencia de ácido bórico fue de 135.60 g mol⁻¹ y se propone que el anión adsorbido es ClO₄⁻ + 2 H₂O con una masa molar de 135.48 g mol⁻¹, un valor muy cercano con respecto al experimental. Este resultado concuerda con el reportado por Santos [6] y Uchida [8], que sugieren la adsorción del anión perclorato hidratado con dos moléculas de agua, en la región de la carga de la doble capa. Cuando la concentración de H₃BO₃ fue de 0.1 M, en la **región II**, el valor de *M* obtenido fue de 115.79 g mol⁻¹ y se propone que puede ser debido a la adsorción del ión ClO₄⁻ + H₂O con una masa molar de 117.45 g mol⁻¹ ó la adsorción del ión H₂BO₃⁻ + 3H₂O con una masa molar de 114.8 g mol⁻¹. Este método no puede discriminar que especie se adsorbe, por lo que se requiere de otro método complementario (Infrarrojo o Raman in situ) [20]. A concentraciones mayores que 0.1 M de H₃BO₃, se obtiene un valor de *M* promedio de 97 g mol⁻¹ y se propone que el anión adsorbido es H₂BO₃⁻ + 2H₂O con una masa molar de 96.80 g mol⁻¹.

En la **región III**, el valor de *M* obtenido en ausencia de ácido bórico fue de 14.64 g mol⁻¹ y corresponde a la masa molar del oxígeno (16 g mol⁻¹). Este resultado se ha discutido en detalle en la sección II.2.3. En presencia de ácido bórico el valor de *M*, disminuye al incrementar la concentración de ácido bórico. Esta disminución puede ser debida a la contribución de especies adsorbidas de H₂BO₃⁻.

II.4.4 MASOGRAMAS.

A partir de los datos de la MECC, se puede construir el masograma correspondiente al voltamperograma (ver Anexo IV). Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, es posible distinguir cambios de masa debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos, como es el caso de la adsorción [10].

La Figura 17 muestra una familia de masogramas obtenidos a partir de una solución 0.1 M de HClO_4 con diferentes concentraciones de ácido bórico, y corresponden a la variación en masa de los voltamperogramas mostrados en la figura 12.

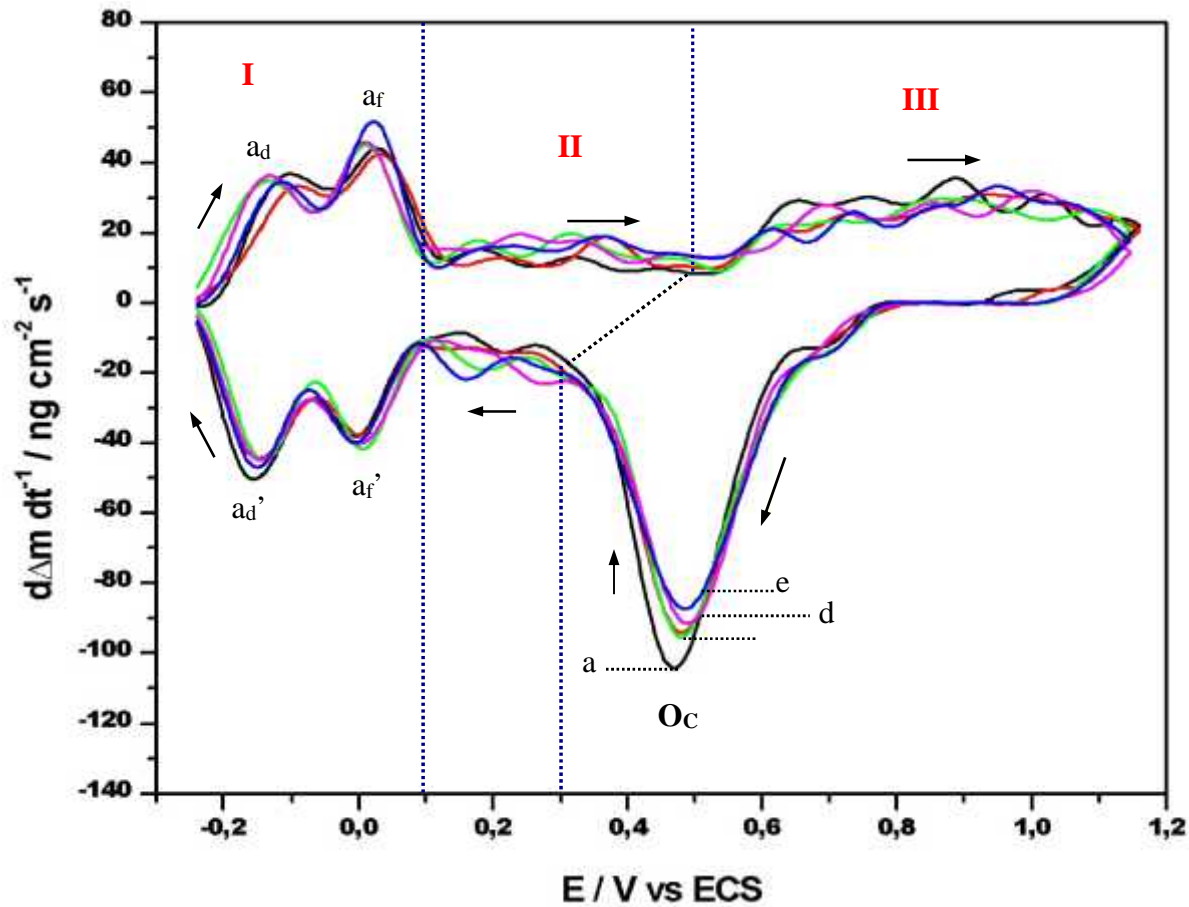


Figura 17. Masogramas obtenidos sobre Pt-mecc en HClO_4 0.1 M, registrados simultáneamente con los voltamperogramas cíclicos de la figura 12.

a) (—) 0.0M, b) (—) 0.1 M, c) (—) 0.2 M, d) (—) 0.3 M, e) (—) 0.4 M H_3BO_3 .

Para su estudio los masogramas se dividen en tres regiones, con los intervalos de potencial marcados para los voltamperogramas de la figura 12. El masograma en ausencia de H_3BO_3 presenta el comportamiento descrito en la sección II.2.3.

En presencia de H_3BO_3 , en la **región I**, en dirección anódica, se observa que el flujo de masa es similar al obtenido en ausencia de H_3BO_3 . Este flujo de masa es asociado a la adsorción de moléculas de agua, durante la electrodesorción de H_{ads} [4-5].

En la **región II**, en dirección anódica, se observa una variación del flujo de masa asociada a la adsorción de ácido bórico y moléculas de agua [5-6]. Asimismo se observa un ligero incremento en el flujo de masa al aumentar la concentración de ácido bórico.

En la **región III**, en dirección anódica, se observa que el flujo de masa disminuye ligeramente, al incrementar la concentración de ácido bórico, debido a la adsorción de H_3BO_3 , que inhibe ligeramente la formación de la película de PtO. Este comportamiento es similar al observado en los voltamperogramas de la figura 12.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una disminución en el flujo de masa, que corresponde al pico O_c , al aumentar la concentración de ácido bórico. Este resultado comprueba que la adsorción de H_3BO_3 , inhibe ligeramente la formación de la película de PtO. Este comportamiento es mas claro que el observado en los voltamperogramas de la figura 12.

En la **región II**, en dirección catódica, se observa una variación del flujo de masa asociada a la desorción de ácido bórico y moléculas de agua. A concentraciones más altas de H_3BO_3 , se observa que la variación de masa es ligeramente mayor a la obtenida en ausencia de H_3BO_3 .

En la **región I**, en dirección catódica, se observa que el flujo de masa es similar al obtenido en ausencia de H_3BO_3 . Este flujo de masa es asociado a la desorción de moléculas de agua [4-5].

II.4.5. CONCLUSIONES.

La presencia de H_3BO_3 no modificó considerablemente el comportamiento de la interfase Pt/ HClO_4 , a diferencia del efecto observado con los iones cloruro. El porcentaje de óxido bloqueado cuando la concentración de H_3BO_3 fue de 0.4 M es 5.7%, mientras que el porcentaje de óxido bloqueado debido a la adsorción de iones cloruro es 53%, cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl. En presencia de H_3BO_3 el número de sitios aumenta con el incremento de la concentración hasta un 14% cuando la concentración fue de 0.4 M de H_3BO_3 .

De los resultados obtenidos por MECC, en presencia de H_3BO_3 , en la región de formación de la película de PtO, se encontró que el Δm disminuye ligeramente con el incremento de la concentración de ácido bórico. En el barrido de potencial en dirección catódica, se encontró una disminución en la histéresis entre los procesos de oxidación y reducción de la película de PtO al aumentar la concentración de H_3BO_3 . Asimismo se encontró una disminución en la histéresis en la onda *H* al aumentar la concentración de H_3BO_3 .

El método propuesto por Uchida permitió proponer que el H_3BO_3 , se adsorbe en la región de la doble capa desplazando al anión perclorato. Asimismo, al incrementar la concentración de 0.1 a 0.2 M desplaza una molécula de agua, por lo que inhibe la formación de la película de PtO. A concentraciones mayores a 0.2 M de H_3BO_3 , la masa molar aparente permanece prácticamente constante, lo cual indica que la interfase metal/solución no se modifica, en estas condiciones.

La técnica de Masogramas junto con las gráficas Δm vs. *E* permitieron relacionar los procesos electroquímicos con los cambios de masa registrados por la MECC, que ocurren en la interfase metal solución del sistema Pt/ HClO_4 / H_3BO_3 . Los Masogramas muestran claramente la disminución en la variación de masa, en el pico O_c , al aumentar la concentración de H_3BO_3 . Esto comprueba que la adsorción de H_3BO_3 , inhibe ligeramente la formación de la película de PtO.

II.5.1 INTRODUCCIÓN

La adición de ciertos polímeros, por ejemplo polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular y iones Cl^- en un baño electrolítico son esenciales para obtener recubrimientos de buena calidad. La calidad del metal depositado en presencia de estos aditivos ha generado recientemente un interés en el estudio del efecto de estos aditivos sobre la morfología y propiedades físicas del recubrimiento. Sin embargo, a pesar de los estudios realizados de estos aditivos, un conocimiento fundamental de su adsorción y modo de acción no es claro.

Estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), muestran que agregados de moléculas de PEG quedan ocluidos durante el electrodeposición de cobre sobre acero [21]. Estudios por Elipsometría [22], muestran que el PEG no se adsorbe a circuito abierto sino que su adsorción depende del potencial. La presencia de ambos: PEG y Cl^- en solución induce un efecto de bloqueo durante la reducción de cobre y promueven la formación de depósitos homogéneos, compactos y con brillo. Stoychev y col. [23] han propuesto que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación de complejos de la forma $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ con Cu^+ , Cu^{2+} y que provocan el incremento en el sobre potencial de electrodeposición de cobre. Por otra parte resultados por MECC sugieren que los iones Cl^- inducen la adsorción de moléculas de PEG, colapsadas en forma de esferas, para formar una monocapa [24]. Los compuestos polietoxilados no sólo han mostrado su utilidad como aditivos para electrodeposiciones de cobre. Ambos aditivos PEG y Cl^- , también han sido utilizados durante el electrodeposición de estaño [25], zinc [26-27], y aleaciones de zinc-cromo [28]. Cuando PEG es utilizado como aditivo durante el proceso de electrodeposición de Zn, se ha mostrado que PEG no forma complejos con el metal y su acción es sobre la superficie de electrodo, provocando un incremento en el sobrepotencial de descarga del metal y una modificación en el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales [26-27].

A pesar de los estudios realizados sobre la influencia de los aditivos PEG y Cl^- durante el proceso de electrodeposición, la forma en la que se adsorben sobre la superficie del electrodo es poco clara. El objetivo de este trabajo es estudiar la

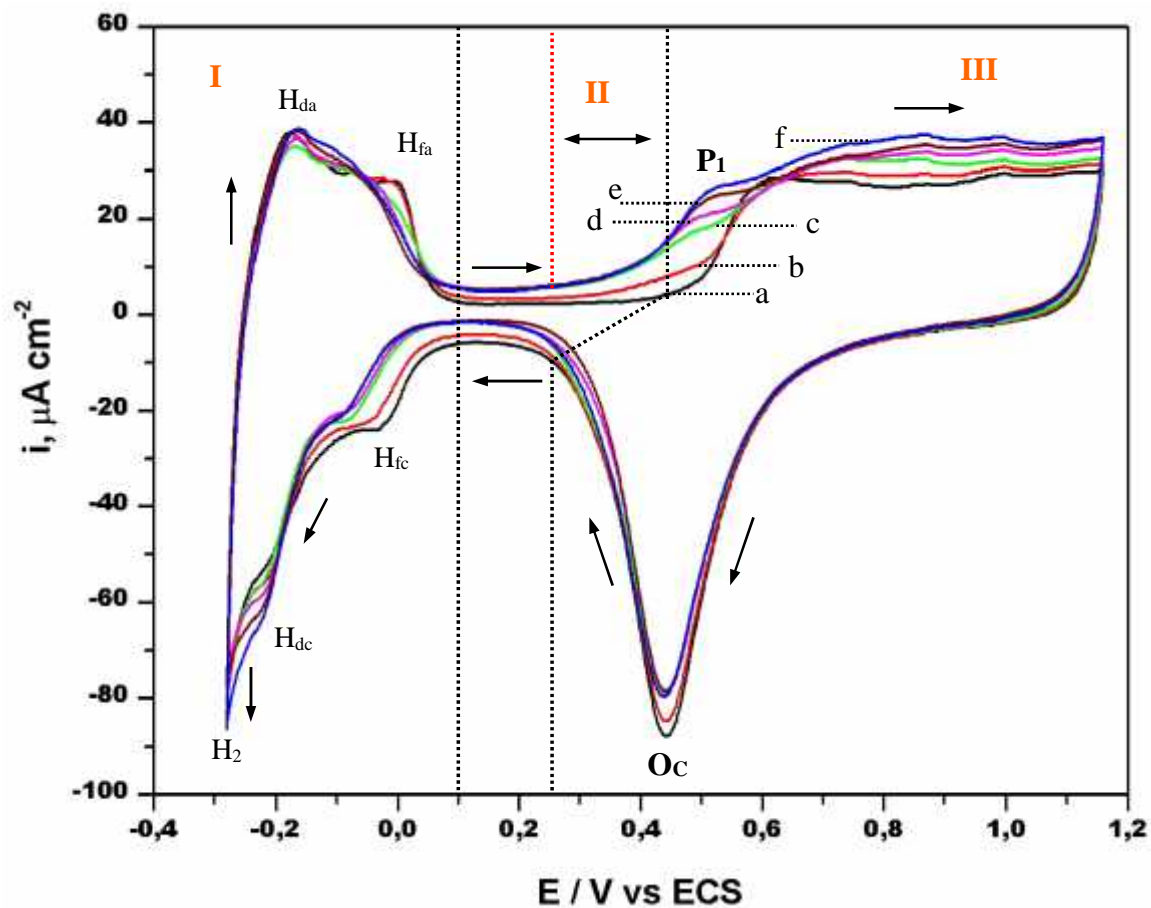
adsorción del polietilenglicol de peso molecular 8000 (PEG8) y la coadsorción de iones Cl^- utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y lineal acopladas a MECC.

II.5.2 Estudio de la adsorción de PEG8 sobre Pt-mecc.

II.5.2.1 Estudio por Voltamperometría Cíclica (VC).

El estudio de la adsorción del aditivo Polietilenglicol 8000 (PEG8) fue realizado a partir de una solución de 0.1M de HClO_4 con diferentes concentraciones de PEG8 ($1-8 \times 10^{-6}\text{M}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica a partir del potencial $E = -0.28 \text{ V/ ECS}$, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Los detalles experimentales se presentan en el Anexo II.

La figura 18 muestra las curvas i - E obtenidas a diferentes concentraciones de



PEG8, sobre un electrodo de Pt-mecc.

Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de Pt/HClO₄ con diferente [PEG8]. a) () 0.0 M, b) () 1x10⁻⁶ M, c) () 3x10⁻⁶ M, d) () 4x10⁻⁶ M, e) () 6x10⁻⁶ M, f) () 8x10⁻⁶ M PEG8.

Para su estudio, los voltamperogramas se dividen en tres regiones: la **región I**, de -0.28 a 0.1 V/ ECS, corresponde a la electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, la **región II**, de 0.1 a 0.45 V/ ECS (dependiendo de la concentración de PEG8), corresponde a la carga de la doble capa. La **región III**, de 0.45 a 1.15 V/ ECS, corresponde a la formación de la película de óxido de platino (PtO) y en su caso la oxidación de PEG8. En ausencia de PEG8, el electrodo de Pt-mecc, presenta el perfil característico en este medio y ha sido descrito en detalle en la sección II.2.1.

En presencia de PEG8, en la **región I**, en dirección anódica, se observa una disminución en la corriente asociada al proceso de electrodesorción de hidrógeno principalmente en el pico de hidrógeno de enlace fuerte (H_{fa}). Este efecto es más pronunciado al incrementar la concentración de PEG8 en la solución. Asimismo, se observa que en el intervalo de concentración de PEG8 considerado, la corriente asociada a la electrodesorción de hidrógeno no es completamente inhibida. Esto indica que la adsorción de PEG8 sobre el electrodo bloquea sólo una fracción de sitios activos para la adsorción de hidrógeno.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa una disminución en el intervalo de potencial de la doble capa eléctrica, debido a la formación del pico anódico P₁. La intensidad de P₁ se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución por lo que este pico es asociado a la oxidación de PEG8. En la **región III**, se observa la oxidación simultánea de la película de óxido de platino y la oxidación de PEG8.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una ligera disminución en la intensidad del pico catódico O_c, al incrementar la concentración de PEG8. Esta disminución puede ser asociada a la menor cantidad de óxido formado durante el barrido anódico.

En la **región I**, en dirección catódica, se observa una disminución de corriente asociada al proceso de electroadsorción de hidrógeno, principalmente en el pico de hidrógeno de enlace fuerte (H_{fc}). Este efecto es más pronunciado al incrementar la

concentración de PEG8. El pico de hidrógeno de enlace débil (H_{dc}), incrementa su intensidad al aumentar la concentración de PEG8 en la solución.

La diferencia de carga eléctrica medida a partir de los voltamperogramas obtenidos en presencia (Q'_{ox}) y en ausencia de PEG8 ($328.59 \mu C cm^{-2}$) en la **región II y III** en el intervalo de 0.1 a 1.15 V/ ECS, durante el barrido anódico puede ser asociada a la carga de oxidación de las moléculas de (Q_{ox}^{PEG8}), como lo indica la ecuación (11).

$$Q_{ox}^{PEG8} = Q'_{ox} - 328.59 \sim Ccm^{-2} \quad \text{ecuación (11)}$$

La **Tabla V** muestra los valores de Q_{ox}^{PEG8} a diferentes concentraciones de PEG8. Se observa un incremento de Q_{ox}^{PEG8} al aumentar la concentración de PEG8 en la solución. A concentraciones mayores a 8×10^{-6} M PEG8, no se observaron cambios significativos en los voltamperogramas. Esto indica que es PEG8 adsorbido y no en solución el que se oxida.

PEG8 $\times 10^6$ [mol L ⁻¹]	1	2	3	4	6	8
Q_{ox}^{PEG8} , ($\sim C cm^{-2}$)	8.71	9.62	20.53	38.70	58.58	63.95

Tabla V. Variación de la carga de oxidación de PEG8 a diferentes concentraciones de PEG8.

II.5.2.2 Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

La MECC ha sido empleada simultáneamente con la voltamperometría cíclica, para obtener información sobre los procesos electroquímicos y químicos que ocurren en la interfase metal/solución, ya que permite monitorear cambios de masa, debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos [8].

La figura 19 muestra la variación del cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial, en el intervalo de -0.28 a 1.15 V/ ECS. Estos cambios de masa fueron registrados simultáneamente durante el barrido de potencial de los voltamperogramas de la figura 18. El offset de Δm se fijó en $E = -0.28$ V/ ECS.

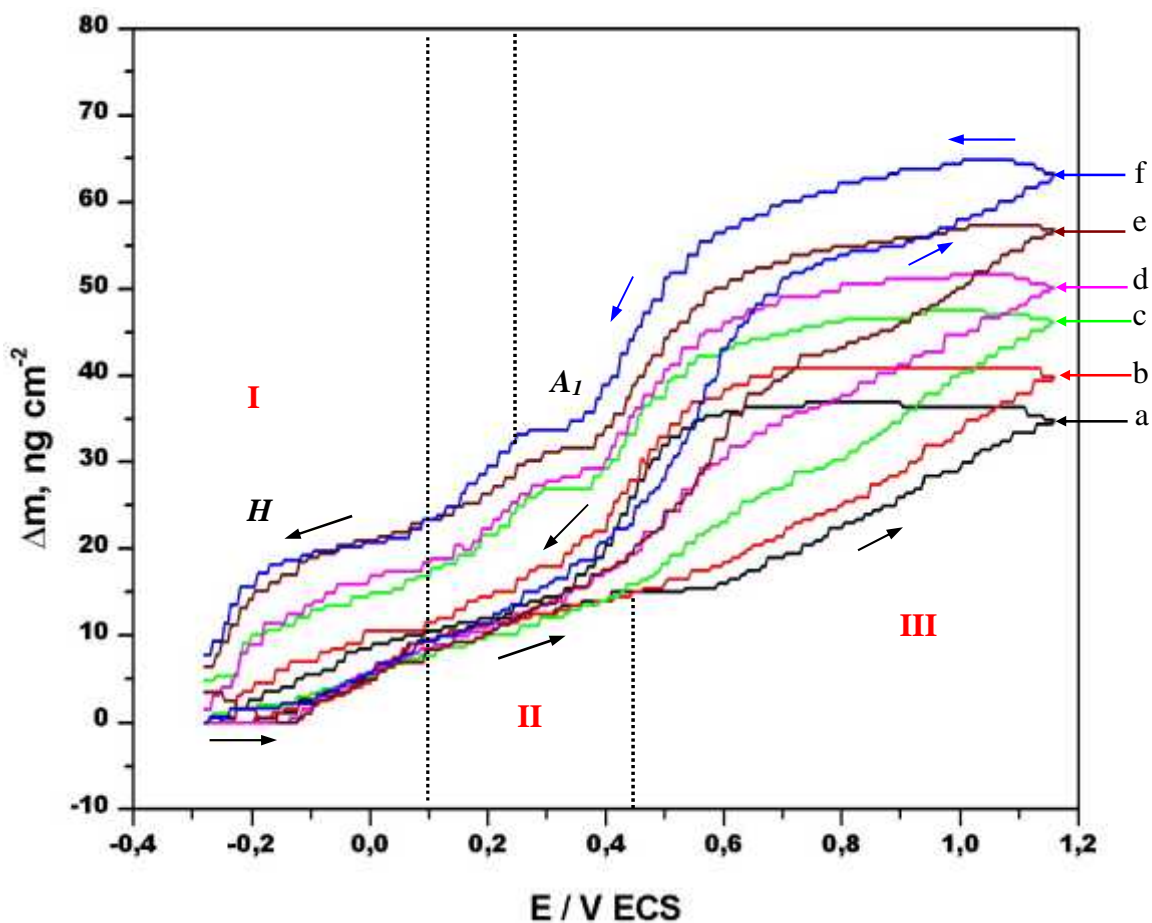


Figura 19. Datos de la MECC, sobre Pt-mecc en HClO_4 0.1 M, registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la Fig. 18. a) (—) 0.0 M, b) (—) 1×10^{-6} M, c) (—) 3×10^{-6} M, d) (—) 4×10^{-6} M, e) (—) 6×10^{-6} M, f) (—) 8×10^{-6} M PEG.

Para su estudio las curvas se dividen en tres regiones de potencial como se muestra en los voltamperogramas de la figura 18. En ausencia de PEG8, en la **región I**, en dirección anódica se observa un incremento de masa en la superficie de Pt, debido a la adsorción de moléculas de agua, las cuales sustituyen al hidrógeno adsorbido [5-6]. En la **región II**, en dirección anódica, se observa un ligero incremento de masa que también es asociado a la adsorción continua de moléculas de agua sobre la superficie de platino [5]. Un importante incremento de Δm es observado en la **región III**, el cuál es asociado a la formación de la película de óxido sobre la superficie de Pt.

Es importante observar que al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, el Δm permanece prácticamente constante en el intervalo de 1.15 a 0.6 V/ ECS, observando una histéresis, lo que demuestra la irreversibilidad del proceso de formación de la película de óxido de platino [7]. Posteriormente en el intervalo 0.6 a 0.25 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de óxido de platino. En el intervalo de 0.25 a 0.1 V/ ECS, los valores de Δm se traslapan completamente con los obtenidos durante el barrido anódico. En el intervalo de 0.1 a -0.28 V/ ECS, los valores de Δm obtenidos durante el barrido anódico difieren de los obtenidos en el barrido catódico causando una pequeña histéresis (onda **H**).

Al final del barrido de potencial, el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial demuestra que no existen especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, y que no se disuelve el electrodo de platino durante el ciclo de barrido en este medio.

En presencia de PEG8 se observan cambios importantes en los gráficos Δm vs. E. En la **región I**, en dirección anódica, la variación de Δm observada en presencia de PEG8 es similar a la observada en ausencia de PEG8. En la **región II**, se observa un mayor incremento en Δm con respecto al observado en ausencia de PEG8. Este incremento es asociado a la oxidación de PEG8 adsorbido sobre la superficie de platino. En la **región III**, se observa un mayor incremento en Δm al aumentar la concentración de PEG8 con respecto al observado en ausencia de PEG8. Este incremento de Δm es debido a dos procesos: la formación de una película de óxido de platino y a la oxidación de PEG8.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una histéresis entre los procesos de oxidación y reducción de la película PtO en el intervalo de potencial de 0.6 a 1.15V/ ECS. La magnitud de esta histéresis disminuye a partir de la concentración de 3×10^{-6} M de PEG8 en la solución. A potenciales menos positivos (alrededor de 0.3 V/ ECS) se observa la aparición del pico A_I ocasionada por una variación de masa sobre la superficie de platino, debido probablemente a un proceso de adsorción-desorción de PEG8.

Continuando con el barrido de potencial en dirección catódica en la **región I**, se observa la histéresis (onda **H**) formada en ausencia de PEG8. La intensidad de ambos procesos (A_I y **H**) incrementan con el aumento de la concentración del PEG8 en solución. La adsorción de PEG8 incrementa la irreversibilidad del proceso que ocurre en la región de la carga de la doble capa y de la región de electroadsorción-desorción de hidrógeno.

Es importante observar que al final del barrido de potencial existe una masa acumulada ($\Delta m > 0$) sobre la superficie de platino. Estos resultados demuestran que existe PEG8 adsorbido y permanece sobre la superficie del electrodo al final del barrido de potencial. El pico debido a la adsorción de PEG8 (A_I , Fig. 19) no se observa en los voltamperogramas de la figura 18. Esto sugiere que el proceso de adsorción es un proceso no faradáico.

Para verificar la adsorción de PEG8 en el intervalo de potencial de -0.28 a 0.45 V/ECS se construyeron graficas $d\Delta m dt^{-1}$ vs. E, conocidos como masogramas [ver Anexo IV]. Donde $d\Delta m dt^{-1}$ es la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo. Cuando este parámetro es graficado contra el potencial de electrodo, es completamente análogo a un voltamperograma. Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, es posible distinguir cambios de masa debido a procesos faradaicos como no faradaicos, como es la adsorción [10].

II.5.2.3 MASOGRAMAS.

La figura 20 muestra una familia de masogramas obtenidos a partir de una solución 0.1 M de $HClO_4$ con diferentes concentraciones de PEG8 y corresponden a la variación de masa de los voltamperogramas mostrados en la figura 18.

Para su estudio los masogramas se dividen en tres regiones de potencial con los intervalos marcados para los voltamperogramas de la figura 18. El masograma en ausencia de PEG8 se ha descrito en detalle en la sección II.2.3.

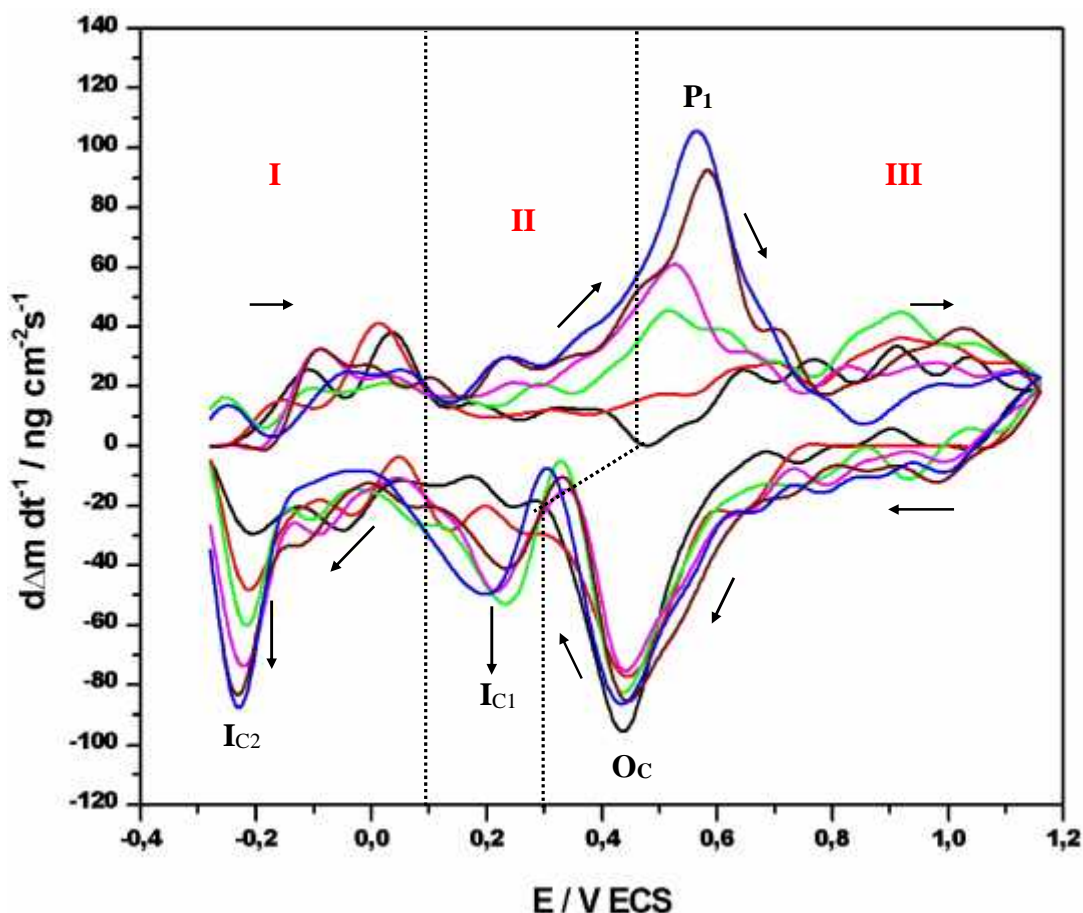


Figura 20. Masogramas obtenidos sobre Pt-mecc en HClO_4 0.1 M registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la Fig. 18. a) (—) 0.0 M, b) (—) 1×10^{-6} M, c) (—) 3×10^{-6} M, d) (—) 4×10^{-6} M, e) (—) 6×10^{-6} M, f) (—) 8×10^{-6} M PEG.

En presencia de PEG8, en dirección anódica, se observa la aparición del pico P_1 , asociado a la oxidación de PEG8; la intensidad del pico se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución.

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica se observa la aparición del pico O_C , que corresponde a la reducción del óxido de platino; cuya intensidad disminuye ligeramente al incrementar la concentración de PEG8 en la solución. A potenciales más catódicos, que el potencial del pico O_C , se observa la aparición del pico I_{C1} (0.25 V/ ECS) asociado al pico A_I en la figura 19. Otro pico (I_{C2}) se observa a un $E = -0.2$ V/ ECS que corresponde a la onda H de la figura 19. La intensidad de los picos I_{C1} y I_{C2} aumentan con el incremento de la concentración de PEG8 en la

solución. Comparando el gráfico Δm vs. E de la figura 19 y el voltamperograma de la figura 18, se observa que no existe un pico en voltamperograma asociado al pico I_{C1} . De esta manera, es posible proponer que la adsorción de PEG8 ocurre por un proceso no faradámico, en diferentes intervalos de potencial, durante el barrido de potencial en dirección catódica. Al final del barrido de potencial el flujo de masa no regresa al valor inicial, lo cual indica que el PEG8 permanece sobre la superficie del electrodo de Pt.

II.5.2.4 Estudio por Voltamperometría Lineal (VL).

Para comprobar la adsorción de PEG8 durante el barrido de potencial catódico, se realizó un barrido lineal de potencial en dirección catódica a partir del potencial de reposo ($E_{rep} = 0.7$ V/ ECS) hasta un potencial final de $E_f = -0.28$ V/ ECS a 50 mV/s. La figura 21 muestra los gráficos Δm vs. E obtenidos a partir de una solución 0.1 M de $HClO_4$ con diferentes concentraciones de PEG8, sobre Pt-mecc; para este caso el offset de Δm se fijó en el potencial de reposo (E_{rep}).

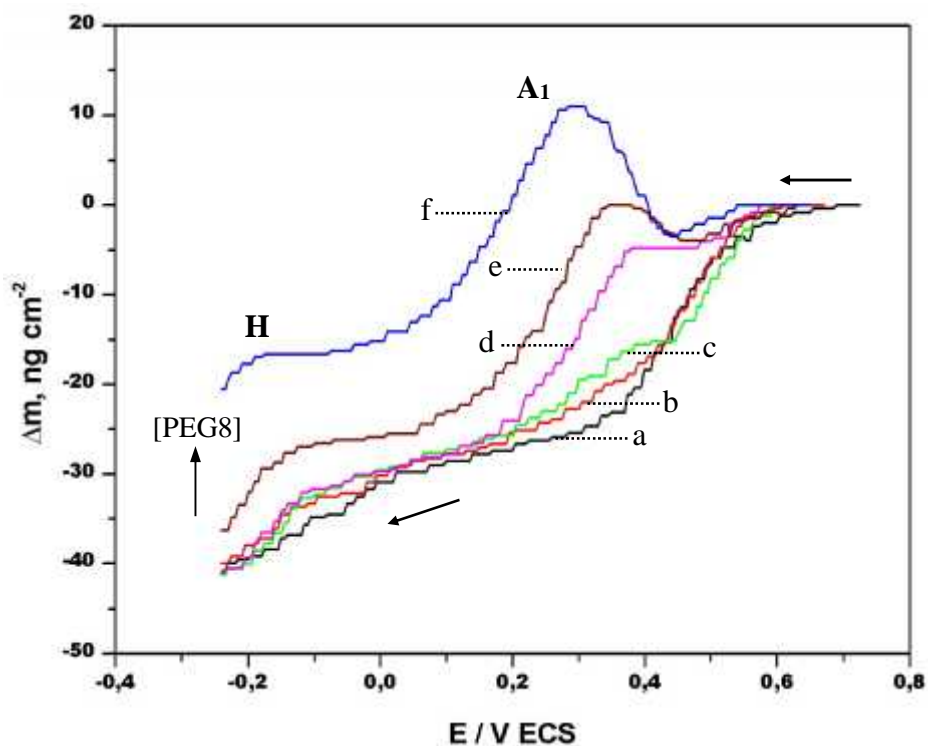


Figura 21. Gráficas de Δm vs. E sobre Pt/ $HClO_4$ con diferentes $[PEG8]$, obtenidas a partir de barridos lineales. Potencial inicial ($E_{rep} = 0.7$ V/ECS), potencial final ($E_f = -0.28$ V/ECS) a 50 mVs $^{-1}$. a) (—) 0.0 M, b) (—) 1×10^{-6} M, c) (—) 3×10^{-6} M, d) (—) 4×10^{-6} M, e) (—) 6×10^{-6} M, f) (—) 8×10^{-6} M PEG.

En ausencia de PEG8, en el intervalo de 0.7 a 0.25 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de PtO. Posteriormente, el Δm disminuye debido a la desorción de moléculas de agua, durante la electroadsorción de hidrógeno.

En presencia de PEG8, en el intervalo de 0.4 a 0.1 V/ ECS, se observa la aparición del pico **A**₁; cuya intensidad se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución. Continuando con el barrido en dirección catódica, se observa la onda **H** formada en ausencia de PEG8; cuya intensidad se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución. Asimismo se observa que al final del barrido de potencial, existe una masa acumulada, que se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución. Lo anterior demuestra que PEG8 sufre un proceso de adsorción y desorción parcial, provocando que una fracción de sustrato quede recubierta con PEG8 adsorbido (PEG_{ads}). Para cuantificar la fracción recubierta por PEG8 se calcula el grado de recubrimiento (Θ).

La inhibición de hidrógeno adsorbido por PEG8 adsorbido puede proporcionar una medida para calcular el grado de recubrimiento de PEG8_{ads} (Θ_{ads}^{PEG8}) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Theta_{ads}^{PEG8} = \left(\frac{Q_H - Q_H^{PEG8}}{Q_H} \right) \quad \text{ecuación (12)}$$

donde: Q_H es la carga eléctrica de desorción de hidrógeno en ausencia de PEG8 ($152.94 \mu\text{C cm}^{-2}$) y Q_H^{PEG8} es la carga eléctrica asociada a la desorción de hidrógeno en presencia de PEG8. Q_H y Q_H^{PEG8} se obtienen por integración, en la **región I** de los voltamperogramas mostrados en la figura 18.

La **Tabla VI** muestra los valores de Θ_{ads}^{PEG8} a diferentes concentraciones de PEG8. Los valores de Θ_{ads}^{PEG8} aumentan con el incremento de la concentración de PEG8 obteniendo un grado de recubrimiento de 0.211 a una concentración de 8×10^{-6} M de PEG8; a concentraciones mayores de PEG8 no se observaron incrementos significativos. Esto demuestra que el PEG8 bloquea solo parcialmente la superficie de platino.

PEG8 x10 ⁶ [mol L ⁻¹]	Θ_{ads}^{PEG8}	$\Theta_{ads}^{H_2O}$	Δm (ng/cm ²)	$\Delta m_{ads}^{H_2O}$	Δm_{ads}^{PEG8} (ng/cm ²)	x10 ⁻¹⁴ N_{SA}^{PEG8}	(moléculas cm ⁻²) x10 ⁻¹¹ $N_{moléculas}^{PEG8}$	N_{SA}^{PEG8} / $N_{moléculas}^{PEG8}$
1	0.047	0.953	15.94	14.23	1.70	0.582	1.287	452.2
2	0.101	0.899	16.15	13.43	2.71	1.248	2.048	609.4
3	0.189	0.810	18.57	12.11	6.45	2.348	4.864	482.7
4	0.193	0.806	22.09	12.05	10.04	2.397	7.559	317.1
6	0.198	0.802	24.30	11.98	12.32	2.457	9.275	264.9
8	0.211	0.789	27.99	11.79	16.20	2.615	12.19	214.4

Tabla VI. Resultados obtenidos durante el barrido anódico en la región I, II y III de la Fig. 18 y 19.

La diferencia de carga eléctrica obtenida en presencia Q_H^{PEG8} y en ausencia de PEG8 Q_H , es proporcional al número de sitios activos bloqueados por PEG8 (N_{SA}^{PEG8}) para la adsorción de hidrógeno como lo indica la ecuación (13):

$$N_{SA}^{PEG8} = \left(\frac{Q_H - Q_H^{PEG8}}{0.77} \right) \left(\frac{N_A}{F} \right) \quad \text{ecuación (13)}$$

donde: N_A es el Número de Avogadro (6.023×10^{23} átomo mol⁻¹) y F es la Constante de Faraday (96484.5 C mol⁻¹). La **Tabla VI** muestra los valores de N_{SA}^{PEG8} a diferentes concentraciones de PEG8. Los valores de N_{SA}^{PEG8} aumentan con el incremento de la concentración, obteniendo un valor de 2.615×10^{14} sitios cm⁻² ocupados por PEG8 cuando la concentración de PEG8 fue de 8×10^{-6} M; a concentraciones mayores de PEG8 no se observaron incrementos significativos. Esto demuestra que el PEG8 bloquea sólo parcialmente la superficie de platino.

A partir de la gráfica Δm vs. E registrada en ausencia de PEG8 (Fig. 19), la cantidad de agua adsorbida en el intervalo de potencial de -0.28 a 0.45 V/ ECS fue calculada; obteniendo un valor de 14.94 ng cm⁻². Asimismo, considerando que sólo una fracción de sitios de adsorción de hidrógeno (H sitios) son inhibidos por la presencia de PEG8 en la solución, la fracción restante de H sitios ($\Theta_{ads}^{H_2O}$) puede adsorber moléculas de agua, como lo indica la ecuación (14).

$$(\Theta_{ads}^{H_2O} = 1 - \Theta_{ads}^{PEG8}) \quad \text{ecuación (14)}$$

A partir de esta ecuación es posible determinar la cantidad de agua adsorbida en función de la fracción adsorbida de PEG8 de acuerdo a la ecuación (15).

$$\Delta m_{ads}^{H_2O} = 14.94 \text{ ng cm}^{-2} * \Theta_{ads}^{H_2O} \quad \text{ecuación (15)}$$

Los valores obtenidos a diferente concentración de PEG8 son listados en la **Tabla VI**. Se observa que la cantidad de agua adsorbida ($\Delta m_{ads}^{H_2O}$) disminuye con el incremento de la concentración de PEG8 en solución. Esto indica que PEG8 se adsorbe desplazando moléculas de agua.

El incremento de masa superficial debido a las moléculas de PEG8 adsorbidas (Δm_{ads}^{PEG8}) sobre H sitios libres, puede ser calculado utilizando la ecuación (16) y los datos de la figura 18.

$$\Delta m_{ads}^{PEG8} = \Delta m - \Delta m_{ads}^{H_2O} \quad \text{ecuación (16)}$$

donde: Δm es el cambio de masa total en el intervalo de -0.28 a 0.45 V/ ECS. La **Tabla VI** muestra el incremento de masa adsorbida de PEG8 al incrementar su concentración en la solución. A partir de estos resultados, es posible calcular el número de moléculas adsorbidas de PEG8 ($N_{moléculas}^{PEG8}$), considerando la masa molar promedio de PEG8 ($M_{PEG8} = 8000 \text{ g mol}^{-1}$) y el N_A , de acuerdo a la ecuación (17).

$$N_{moléculas}^{PEG8} = \Delta m_{ads}^{PEG8} (N_A M_{PEG8}^{-1}) \quad \text{ecuación (17)}$$

Los valores de $N_{moléculas}^{PEG8}$ obtenidos a diferente concentración de PEG8 son listados en la **Tabla VI**. Se observa que al incrementar la concentración de PEG8 hay una mayor densidad de moléculas por unidad de área. Asimismo, se puede calcular el número de sitios bloqueados por molécula de PEG8, como lo indica la ecuación (18).

$$N_{SA}^{PEG8} = N_{SA}^{PEG8} / N_{moléculas}^{PEG8} \quad \text{ecuación (18)}$$

En la **Tabla VI** se observa que al incrementar la concentración de PEG8, el número de sitios bloqueados por molécula disminuye. Esto indica una reorientación en el acomodo de las moléculas de PEG8.

II.5.3 Estudio de la coadsorción de PEG8 con iones Cl^- sobre Pt-mecc.

II.5.3.1 Estudio por Voltamperometría Cíclica (VC).

El estudio de la coadsorción de PEG8 con iones Cl^- sobre Pt-mecc fue realizado a partir de diferentes soluciones: S_0 (0.1 N HClO_4), S_1 ($S_0 + 6 \times 10^{-6}$ M PEG8) y S_1 con diferentes concentraciones de ión Cl^- en el intervalo de 10^{-5} M $[\text{Cl}^-]$ 10^{-2} M. El barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica a partir del potencial $E = -0.28$ V/ ECS, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Los detalles experimentales se presentan en el Anexo II.

La figura 22 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos en las condiciones antes mencionadas, en el intervalo de potencial de -0.28 V a 1.15 V/ ECS.

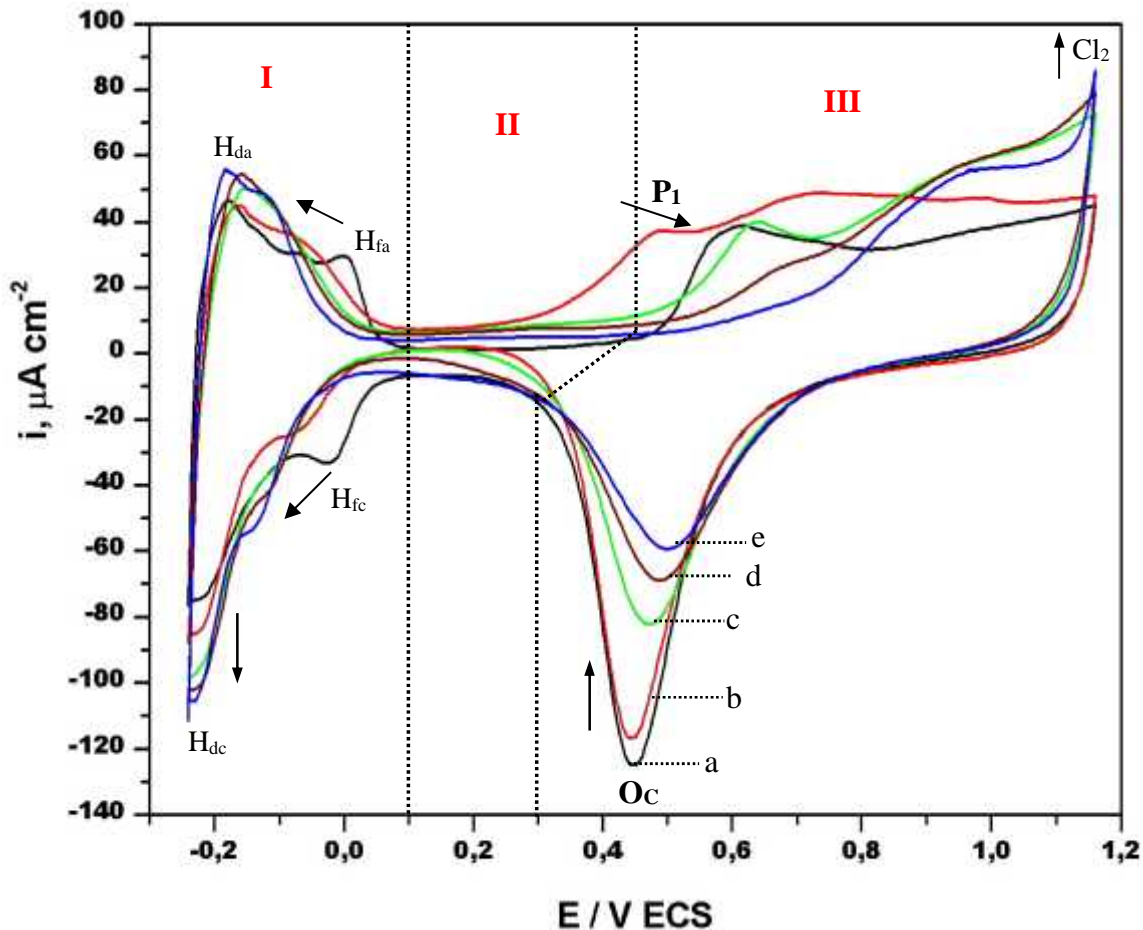


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos de Pt-mecc con diferentes soluciones. a) (—) S_0 (0.1M HClO_4), b) (—) S_1 ($S_0 + 6 \times 10^{-6}$ M PEG8), c) (—) $S_1 + 10^{-5}$ M Cl^- , d) (—) $S_1 + 10^{-3}$ M Cl^- , e) (—) $S_1 + 10^{-2}$ M Cl^- .

Al igual que en los estudios anteriores, las curvas se dividen en tres regiones de potencial: la **región I**, en el intervalo de -0.28 a 0.1 V/ ECS, corresponde a la electroadsorción-desorción de hidrógeno, la **región II**, de 0.1 a 0.45 V/ ECS (depende de la concentración de PEG8 y iones Cl^-), corresponde a la carga de la doble capa. La **región III**, de 0.45 a 1.15 V/ ECS, donde ocurre la formación de la película de PtO y en su caso la oxidación de PEG8.

Los voltamperogramas obtenidos a partir de S_0 y S_1 (Fig. 22), ya se han descrito en detalle anteriormente (sección II.2.1. y II.5.2.1). La presencia de iones Cl^- en S_1 produce cambios significativos en las curvas i - E con respecto a las curvas obtenidas S_0 y S_1 . En la **región I**, en dirección anódica, se observa un desplazamiento en dirección catódica, principalmente en el pico de hidrógeno de enlace fuerte (H_{fa}), efecto característico de adsorción de iones Cl^- sobre superficies de Pt [7].

En la **región II**, en dirección anódica, se observa que el intervalo de potencial se incrementa con la concentración de iones Cl^- . Este efecto es característico de la adsorción de iones Cl^- [7] y es asociado al bloqueo progresivo de los estados iniciales de oxidación superficial de Pt, con poco efecto a potenciales mayores que 0.85 V/ ECS. Asimismo, el incremento en la concentración de iones Cl^- causa un decremento en la intensidad del pico anódico (P_1), asociado con la oxidación de PEG8 y un desplazamiento a potenciales más anódicos hasta su completa desaparición. Este comportamiento puede ser debido a la sustitución de PEG8 sobre la superficie de platino por los iones Cl^- , que adicionalmente inhiben la formación de óxidos.

En la **región III**, en dirección anódica, se observa una inhibición en la formación de la película de PtO al aumentar la concentración de ión Cl^- . Cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl, se observa una contribución de corriente debido a la oxidación de iones Cl^- a Cl_2 sobre la superficie de platino [14].

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa que la intensidad del pico catódico O_c , asociado a la reducción de la película de óxido disminuye. Esto puede ser explicado, considerando que la formación de óxidos durante el barrido

anódico es menor al incrementar la concentración de iones Cl^- . En la **región I**, en dirección catódica, se observa un desplazamiento en dirección catódica de los procesos de adsorción de hidrógeno, principalmente en el pico de hidrógeno de enlace fuerte (H_{fc}), efecto característico de adsorción de iones Cl^- sobre superficies de Pt [12].

II.5.3.2 Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

La figura 23 muestra la variación del cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial, en el intervalo de -0.28 a 1.15 V/ ECS. Estos cambios de masa fueron registrados simultáneamente durante el barrido de potencial de los voltamperogramas de la figura 22. El offset de Δm se fijó en $E = -0.28$ V/ ECS. Para su estudio las curvas se dividen en tres regiones de potencial con los intervalos descritos en la sección II.5.3.1.

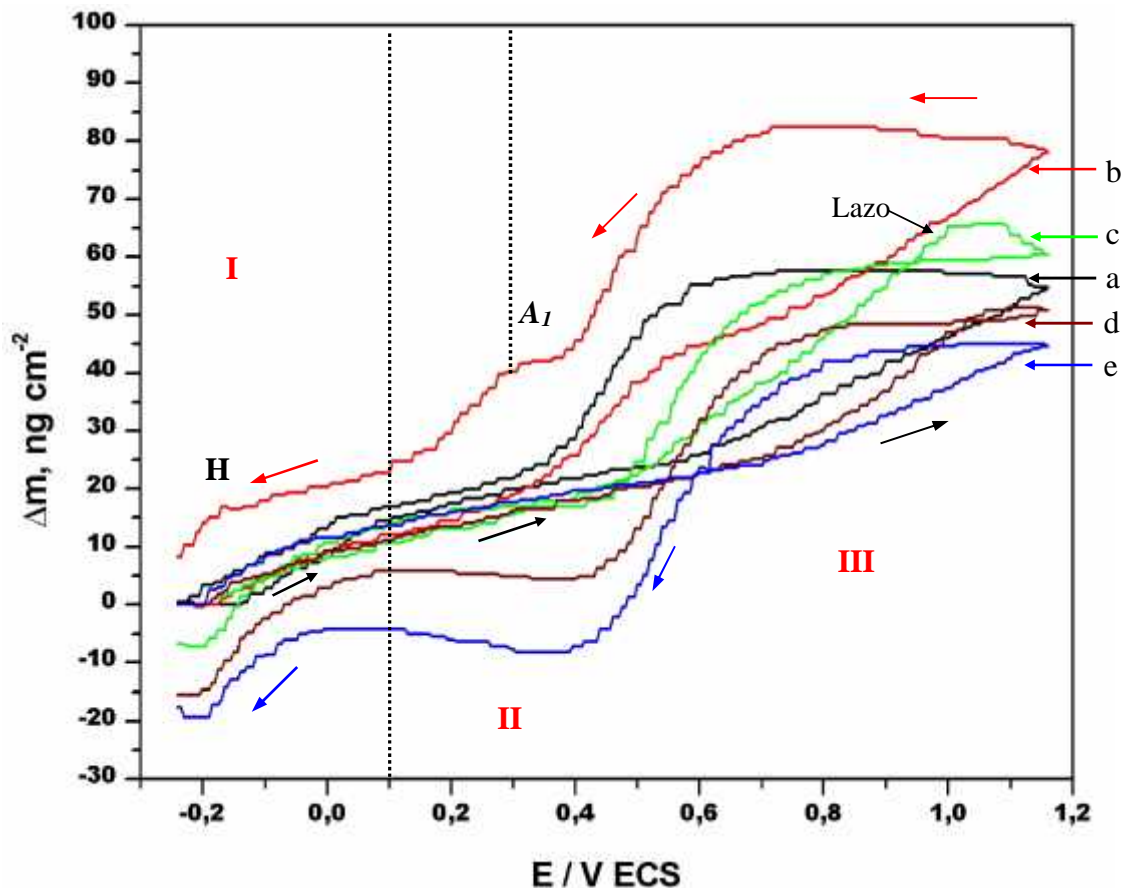


Figura 23. Datos de la MECC sobre Pt-mecc, registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 22. a) (—) S_0 (0.1 M HClO_4), (—) S_1 ($S_0 + 6 \times 10^{-6}$ M PEG8), (—) $S_1 + 10^{-5}$ M Cl^- , (—) $S_1 + 10^{-3}$ M Cl^- , (—) $S_1 + 10^{-2}$ M Cl^- .

Las curvas Δm Vs. E obtenidas a partir de S_0 y S_1 (Fig. 23) ya se han descrito en detalle anteriormente (sección II.2.2 y II.5.2.2). La presencia de iones Cl^- en S_1 produce cambios significativos en las curvas Δm - E con respecto a las curvas obtenidas S_0 y S_1 . En la **región I**, en dirección anódica, la variación de masa en presencia de iones Cl^- es similar a la observada en ausencia de PEG8.

En la **región II**, en dirección anódica, se observa un decremento en Δm con respecto al observado con PEG8 (curva S_1). Este decremento es asociado a la sustitución de moléculas de PEG8 por iones Cl^- .

En la **región III**, en dirección anódica, se observa una disminución en Δm al aumentar la concentración de iones Cl^- . Esta disminución es debida a la inhibición de la película de óxido de platino por la adsorción de iones Cl^- (ver sección II.3.3).

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa la histéresis entre los procesos de oxidación y reducción de la película PtO. La magnitud de esta histerésis disminuye al incrementar la concentración de iones Cl^- en solución. Este comportamiento es asociado al desprendimiento de PEG8 ocasionando que la superficie de óxido de platino quede expuesta al medio. Asimismo en las curvas Δm vs. E ($S_{1+} 10^{-5} M$ y $S_1 + 10^{-3} M$), se observa la formación de un lazo al invertir el sentido del barrido de potencial en dirección catódica. Este comportamiento es asociado a la formación de cloro gaseoso en la superficie de platino, que ocasiona el desprendimiento de PEG8 adsorbido. Al incrementar la concentración de iones Cl^- la formación del lazo disminuye y el comportamiento tiende a ser el típico de adsorción de cloruros sobre platino.

A potenciales menos positivos (alrededor de 0.3 V/ ECS) se observa la desaparición del pico A_I y de la onda H (en el intervalo de 0.1 a -0.28 V/ ECS), al aumentar la concentración de iones Cl^- . Este comportamiento sugiere que los iones Cl^- inhiben la adsorción de PEG8. Al final del barrido de potencial, se observa una pérdida de masa atribuida a la desorción transitoria de iones Cl^- por el intercambio de lugar de PtO durante su reducción [7].

II.5.3.3 MASOGRAMAS.

Para verificar el desplazamiento de PEG8 por iones Cl^- en el intervalo de 0.3 a 0.8 V/ ECS se construyen graficas de $\Delta m \text{ dt}^{-1}$ vs. E (Masogramas). La figura 24 muestra una familia de masogramas obtenidos a partir de soluciones S_0 , S_1 y S_1 con diferentes concentraciones de iones Cl^- , iniciando el barrido de potencial en dirección catódica a partir del potencial de reposo, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

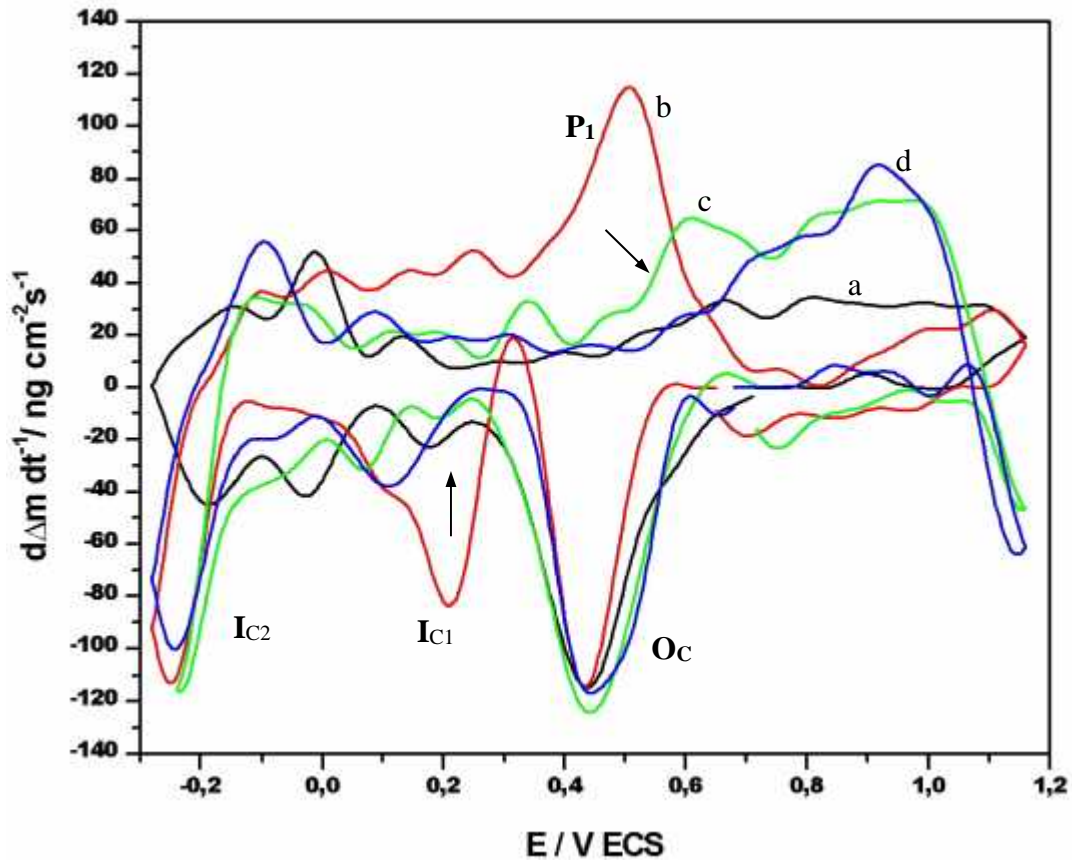


Figura 24. Masogramas obtenidos a partir de diferentes soluciones sobre Pt-mecc. a) (—) S_0 (0.1 M HClO_4), b) (—) S_1 ($S_0 + 6 \times 10^{-6}$ M PEG8), c) (—) $S_1 + 10^{-3}$ M Cl^- , d) (—) $S_1 + 10^{-2}$ M Cl^- .

Los Masogramas obtenidos a partir de S_0 y S_1 (Fig. 24) ya se han descrito en detalle anteriormente (sección II.2.3. y II.5.2.3). La presencia de iones Cl^- en S_1 produce cambios significativos en las curvas de $\Delta m \text{ dt}^{-1}$ vs. E con respecto a las curvas obtenidas en S_0 y S_1 .

En presencia de iones Cl^- en S_1 , la intensidad del pico asociado a la oxidación de PEG8 (\mathbf{P}_1), disminuye y el pico se desplaza a potenciales más anódicos. Este comportamiento es similar al observado por voltamperometría (Fig. 22), a concentraciones más altas desaparece. A potenciales más anódicos que 1.0 V/ ECS el flujo de masa rápidamente decrece a valores negativos. Este comportamiento puede ser explicado considerando que en esta zona de potencial, la evolución de cloro gaseoso ocurre sobre la superficie de platino desprendiendo moléculas de PEG8 adsorbido.

Asimismo, el pico \mathbf{I}_{C1} , (asociado a la adsorción de PEG8) observado a partir de S_1 , desaparece durante el barrido de potencial en dirección catódica, cuando incrementa la concentración de iones Cl^- en la solución. Esto permite proponer que los iones Cl^- inhiben la adsorción de PEG8 durante el barrido de potencial en dirección catódica.

Por otra parte el pico \mathbf{I}_{C2} ($E = -0.25$ V/ ECS), asociado al flujo de masa que ocurre durante la adsorción de hidrógeno sobre Pt (desorción de moléculas de agua), es observado a partir de S_1 y su intensidad es independiente de la concentración de iones Cl^- .

II.5.3.4 Estudio por Voltamperometría Lineal (VL).

Para comprobar la inhibición de adsorción de PEG8 por efecto de los iones Cl^- , durante el barrido de potencial catódico, se realizó un barrido lineal de potencial en dirección catódica a partir del potencial de reposo ($E_{\text{rep}} = 0.7$ V/ ECS) hasta un potencial final de $E_f = -0.28$ V/ ECS, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . La figura 25 muestra los gráficos Δm vs. E obtenidos a partir de soluciones S_0 , S_1 , y S_1 con diferente concentración de iones Cl^- . Para este caso el offset de Δm se fijó en el potencial de reposo (E_{rep}).

En ausencia de PEG8, en el intervalo de 0.7 a 0.35 V/ ECS, el Δm disminuye rápidamente debido a la reducción de la película de PtO . Posteriormente, el Δm

disminuye debido a la desorción de moléculas de agua, durante la electroadsorción de hidrógeno.

La curva S_1 , en el intervalo de 0.4 a 0.2 V/ ECS, se observa el pico A_I , asociado al proceso de adsorción y desorción parcial de PEG8. Al final del barrido de potencial, se observa una masa acumulada, que corresponde a la masa adsorbida de PEG8. Los detalles se presentan en la sección II.5.2.4

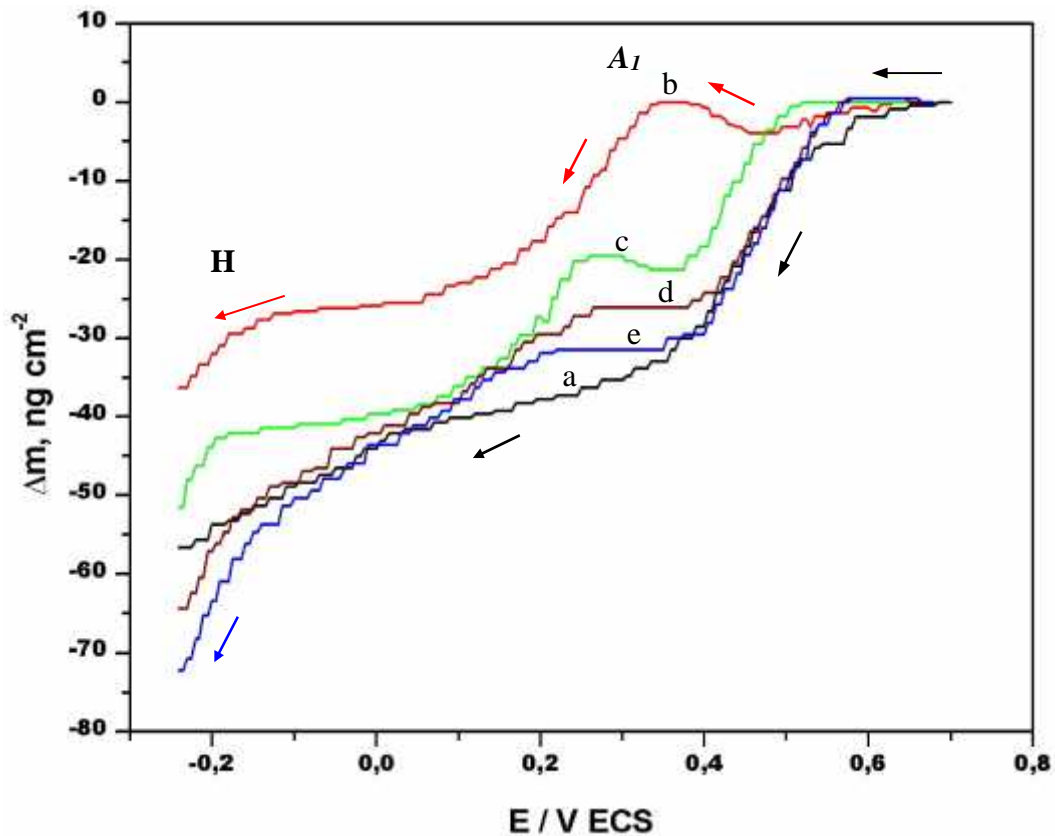


Figura 25. Gráficas de Δm vs. E obtenidas a partir de VL. a) (—) S_0 (0.1M HClO_4), b) (—) S_1 ($S_0 + 6 \times 10^{-6}\text{M PEG8}$), c) (—) $S_1 + 10^{-5}\text{M Cl}^-$, d) (—) $S_1 + 10^{-3}\text{M Cl}^-$, e) (—) $S_1 + 10^{-2}\text{M Cl}^-$.

La presencia de iones Cl^- , en S_1 produce cambios significativos en las curvas (i-E) con respecto a las curvas obtenidas S_0 y S_1 . Al aumentar la concentración de iones Cl^- en S_1 , el pico A_I gradualmente desaparece y al final del barrido de potencial, los valores de Δm disminuyen con el incremento de la concentración de los iones Cl^- en S_1 . Esto indica que los iones Cl^- inhiben la adsorción de PEG8 durante el barrido de potencial catódico. A partir de la concentración de 10^{-3} M de KCl, la masa final acumulada es menor a la obtenida para S_0 . Este comportamiento es asociado a la

desorción transitoria de iones Cl^- por el intercambio de lugar de PtO durante su reducción [7]. Estos resultados sugieren que a concentraciones suficientemente altas de iones Cl^- , el PEG8 es desplazado en la superficie del electrodo por iones Cl^- en las condiciones usadas en este estudio.

II.6 CONCLUSIONES

En el presente capítulo, se estudió cuantitativamente la adsorción de iones cloruro, ácido bórico, polietilenglicol 8000 y su coadsorción con iones cloruro a partir de las técnicas Electroquímicas: Voltamperometría cíclica y Voltamperometría lineal acopladas a la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo.

A partir del estudio de adsorción de iones Cl^- , se encontró que el comportamiento de Pt policristalino en HClO_4 , se modifica considerablemente al adicionar KCl. En la región de electroadsorción-desorción de hidrógeno, la densidad de corriente se incrementa y los picos de hidrógeno de enlace más fuerte (H_{fc} y H_{fa}), se desplazan en sentido catódico al aumentar la concentración de iones Cl^- . Asimismo, el número de sitios activos se incrementa con la concentración hasta un 12 % cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M KCl. En la región de formación de óxidos, la adsorción de iones cloruro inhiben la formación de la película de óxido de platino. El método propuesto por Uchida permitió proponer que los iones cloruro se adsorben en la región de la doble capa desplazando moléculas de agua e inhiben la formación de óxido de platino hasta un 53% cuando la concentración de KCl fue de 1×10^{-2} M. La técnica de masogramas junto con las gráficas Δm vs. E permitieron relacionar los procesos electroquímicos con los cambios de masa que ocurren en la interfase metal solución del sistema Pt/ $\text{HClO}_4/\text{Cl}^-$. Los masogramas junto con los voltamperogramas, permitieron demostrar que los iones Cl^- se adsorben en la región de la doble capa, por lo que se inhibe la formación de PtO.

Durante el estudio de adsorción de ácido bórico, se encontró que el ácido bórico incrementa el número de sitios activos en la superficie de Pt. Cuando la concentración

de H_3BO_3 fue de 0.4 M, el incremento en el número de sitios activos para la adsorción de hidrógeno fue 14%. En la región de formación de óxidos, el H_3BO_3 inhibe la formación de la película PtO en menor grado que el observado en presencia de cloruros; cuando la concentración de H_3BO_3 fue de 0.4 M, el porcentaje de óxidos bloqueados fue 5.7%. El método propuesto por Uchida permitió proponer que los iones H_2BO_3^- , se adsorben en la región de la doble capa, inhibiendo ligeramente la formación de óxido superficial. La técnica de masogramas junto con las gráficas Δm vs. E permitieron relacionar los procesos electroquímicos con los cambios de masa registrados por la MECC, que ocurren en la interfase metal solución del sistema Pt/ $\text{HClO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$. Los Masogramas muestran al aumentar la concentración de H_3BO_3 claramente la disminución en la variación de masa, en el pico O_c . Esto comprueba que la adsorción de H_3BO_3 , inhibe ligeramente la formación de la película de PtO.

En el estudio de adsorción de polietilenglicol 8000 y su coadsorción con iones Cl^- , los resultados muestran que en soluciones libres de iones Cl^- , la adsorción de PEG8 sobre la superficie de Pt, en la interfase Pt/ $\text{HClO}_4/\text{PEG8}$, depende fuertemente del potencial aplicado. Un proceso de adsorción-desorción parcial fue observado durante el barrido de potencial catódico. El grado de recubrimiento de PEG8 adsorbido (Θ_{ads}^{PEG8}) sobre la superficie de Pt, se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución hasta un valor límite de $\Theta_{ads}^{PEG8} = 0.21$ (a partir de 8×10^{-6} M de PEG8). La técnica de masogramas junto con los voltamperogramas permitieron relacionar los procesos debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos, como es el caso de la adsorción de PEG8.

Del estudio realizado en presencia simultánea de PEG8 y iones Cl^- en solución, muestra la inhibición de adsorción de PEG8 por efecto de la adsorción de iones Cl^- . La fracción de PEG8 adsorbido disminuye drásticamente con el incremento de la concentración de iones Cl^- en la solución. A concentraciones suficientemente altas de iones Cl^- ($>10^{-3}$ M), los gráficos Δm vs. E y masogramas correspondientes, presentan el comportamiento típico de adsorción de iones Cl^- sobre superficies de platino, por lo que, en estas condiciones, el PEG8 es totalmente desorbido.

Referencias Bibliográficas

- [1] J.W. Dini 'Electrodeposition' (Noyes Publications, New Jersey, 1993).
- [2] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21(1991)565.
- [3] Lipkowski J. 'Adsorption of Molecules at Metal Electrodes' (VCH, New York, 1992).
- [4] G.Z. Sauerbray, Z. Phys. 155(1955)206.
- [5] F. Gloaguen, J.K. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 467(1999)186.
- [6] M.C. Santos, D.W. Miwa, S.A. Machado, Electrochem. Commun. 2(2000)692.
- [7] A. Zolfaghari, B. Conway, G. Jerkiewicz, Electrochim. Acta 47(2002)1173.
- [8] H. Uchida, N. Ikeda, M. Watanabe, J. Electroanal. Chem. 424(1997)5.
- [9] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, and Y. Park, Electrochim. Acta 49(2004)1451.
- [10] G.A. Snook, A.M. Bond, S. Fletcher, J. Electroanal. Chem. 526(2002)1.
- [11] M. Sánchez, F. Alonso, J. M. Palacios, J. Appl. Electrochem. 23(1993)364.
- [12] K. Shimazu, H. Kita, J. Electroanal. Chem. 341(1992)361.
- [13] M.W. Breiter, Electrochim. Acta 8(1963)925.
- [14] 'Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements' Vol.6. Ed. A.J. Bard (M. Dekker, N.Y. c1976) pp.170-213.
- [15] R. Woods, J. Electroanal. Chem. And Interfacial Electrochem. 49(1974)217.
- [16] D.M. Novak and B.E. Conway, J. Chem., Faraday Trans. 1, 77(1981)2341.
- [17] M. Pushpavanam, K. Balakrishnan, J. Appl. Electrochem. 26(1996)283.
- [18] C. Karwas, and T. Hepal, J. Electrochem. Soc. 136(1989)1672.
- [19] H. Ruiz 'Estudio Electroquímico de depósitos de Zn y Co' (Tesis, CIDETEQ, 1998).
- [20] G. Pirug and H.P. Bonzel. 'Electrochemical Double-Layer Modeling Under Ultrahigh Vacuum Conditions'. In .Interfacial Electrochemistry Theory, Experiment and Applications . Ed. A. Wieckowski (M. Dekker, N.Y. c1999) pp. 269-300.
- [21] G.A. Hope, G.M. Brown, D.P. Schweingsberg, K. Shimizu, K. Kobayashi, J. Appl. Electrochem. 25(1995)890.
- [22] L. Bonou, M. Eyrnaud, R. Denoyel, Y. Massiani, Electrochim. Acta 47(2002)4139.
- [23] D. Stoychev, C. Tsvetanov, J. Appl. Electrochem. 26(1996)741.
- [24] J.J. Kelly and A.C. West, J. Electrochem. Soc. 145(1998)3472.

- [25] A. Aragón, M.G. Figueroa, R.E. Gana, J. Appl. Electrochem. 22(1992)558.
- [26] G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, Plat. Surf. Finish. June(2002)84.
- [27] G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega Borges, Y. Meas, J. Appl. Electrochem. 31(2001)685.
- [28] T. Akiyama, S. Kobayashi, J. Ki, T. Ohgai, H. Fukushima, J. Appl. Electrochem. 30(2000)81

Capítulo III.

***Estudio Electroquímico de Manganeso (II)
por Voltamperometría Cíclica acoplada a
la Microbalanza Electroquímica de Cristal
de Cuarzo (MECC).***

III.4.1 Estudio por voltamperometría cíclica (VC).

El estudio electroquímico del electrodeposición de manganeso, fue realizado a partir de una solución S_0 (2.8 M KCl + 0.4 M H_3BO_3) + 0.6 M $MnCl_2$ (S_0 + 0.6 M $MnCl_2$), sobre un electrodo de Fe/Au/Cr pulido sobre el cristal de cuarzo de 5 MHz corte AT (Fe-mecc). El barrido de potencial se inicio a partir del potencial de reposo (E_{rep}), en dirección catódica, en el intervalo de potencial de -0.7 a -1.8 V/ ECS a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , registrando un ciclo continuo de potencial. Para los cálculos mostrados en las gráficas se consideró el área geométrica (1.37 cm^2) del electrodo de Fe-mecc.

La figura 15 muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución S_0 + 0.6 M $MnCl_2$ sobre Fe-mecc.

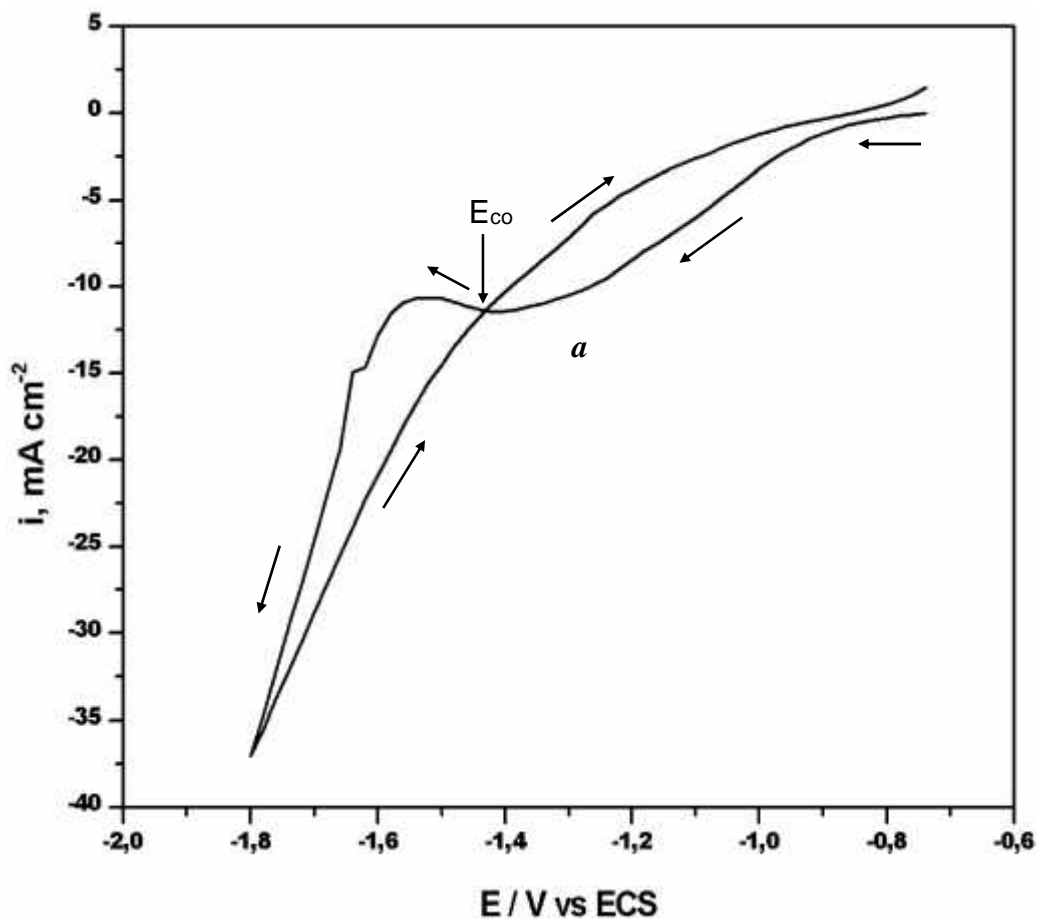


Figura 15. Voltamperograma obtenido a partir de una solución S_0 + 0.6 M $MnCl_2$ sobre Fe-mecc.

En la figura 15, en dirección catódica, en el intervalo de potencial de -0.9 a -1.5 V/ ECS, se observa un incremento de corriente formando una onda α . La onda α puede ser debida a la reducción del medio en la interfase de Fe-mecc (reacción 18), y/o bien a la reducción del manganeso.

El potencial de reducción del medio (evolución de hidrógeno), es calculado utilizando la ecuación (1), que depende del pH. El valor obtenido es de -0.5 V/ ECS, en las condiciones de trabajo (pH = 4.6). A partir de este valor es claro que la evolución de hidrógeno ocurre en el intervalo de potencial que corresponde a la onda α .



$$E_{H_2O/H_2} = -0.229 - 0.06 pH \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$E_{H_2O/H_2} = -0.5 \text{ V/ ECS} \quad \text{En las condiciones de trabajo}$$

Asimismo, el potencial de reducción de manganeso (reacción 19), es calculado utilizando la ecuación (2), que depende de la concentración de manganeso y de iones cloruro. El valor obtenido es de -1.48 V/ ECS, en las condiciones de trabajo (pMn' = 0.222 y pCl' = -0.447). Este valor de potencial se encuentra a un potencial más catódico, que el intervalo de potencial asociado a la onda α , por lo que a partir de este valor es posible decir que la onda α , no corresponde al electrodeposición de manganeso.



$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.42 - 0.03 pMn' + 0.12 pCl' \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.48 \text{ V/ ECS} \quad \text{En las condiciones de trabajo}$$

A potenciales más catódicos que la onda α , en el intervalo de -1.5 a -1.8 V/ ECS, se observa un incremento de corriente mucho mayor al observado en la onda α . De acuerdo a lo anterior el ión metálico se reduce a Mn(0), a potenciales más catódicos que -1.48 V/ ECS, por lo que este incremento de corriente corresponde a la reducción de manganeso con una gran interferencia de la evolución de hidrógeno.

Un comportamiento similar fue reportado por D. Sylla y col. [18] sobre un electrodo de acero, a partir de una solución con concentración similar a la de este trabajo. Estos autores sugieren que el potencial de reducción de manganeso sobre un electrodo de carbón vítreo es de -1.57 V/ ECS.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección anódica, se observa que la corriente no regresa por la misma ruta, ocasionando una histéresis, lo que demuestra la formación de otra fase sobre la superficie de Fe-mecc, debido al depósito de Manganeso.

Continuando con el barrido de potencial en dirección anódica, se observa un sobrecruce (E_{co}), entre la densidad de corriente anódica y catódica, y es característico de los procesos donde existe la formación de una nueva fase [19]. Es importante hacer notar, que no se observa corriente de oxidación en el intervalo de potencial considerado. Este comportamiento fue similar al reportado por D. Sylla y col. [18], quienes sugieren que el depósito de manganeso es no estable y tiende a disolverse, ocasionando la no aparición del pico de oxidación.

III.4.2 Estudio por MECC

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC), ha sido empleada simultáneamente con la voltamperometría cíclica, para obtener información sobre los procesos electroquímicos y químicos que ocurren en la interfase metal/solución, ya que permite monitorear cambios de masa, debido tanto a procesos faradáicos como no faradáicos. Una de las características de la MECC a diferencia de la voltamperometría es que no sensa los procesos faradáicos (oxidación/reducción) de formación de gases (H_2 , O_2 , Cl_2), permitiendo observar claramente el proceso de reducción de manganeso sin la contribución de evolución de hidrógeno como se muestra en la figura 2.

La figura 16 muestra el cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial sobre Fe-mecc. Estos cambios de masa fueron medidos simultáneamente durante el barrido de potencial del voltamperograma de la figura 15. El offset de masa se fijó en $E_{rep} = -0.74$ V/ ECS.

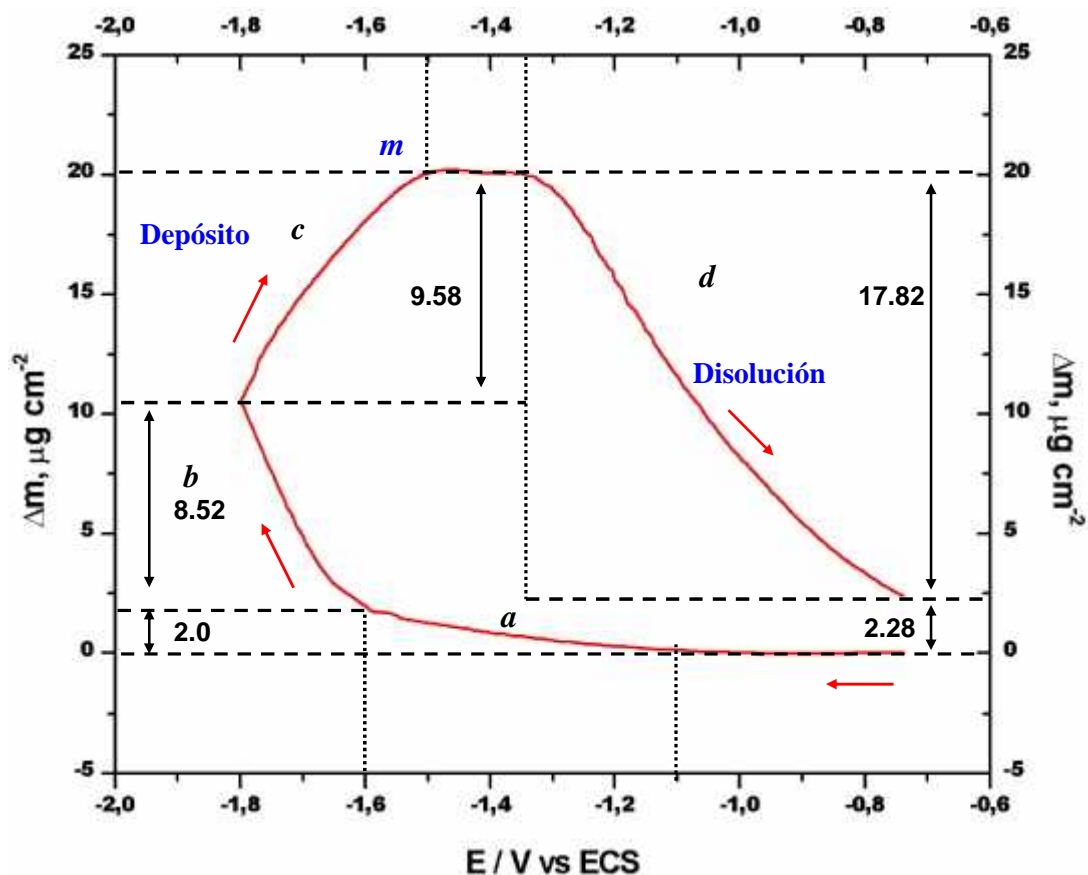


Figura 16. Datos de la MECC sobre Fe-mecc registrados simultáneamente con la figura 15.

En dirección catódica, en el intervalo de -0.74 a -1.1 V/ ECS, se observa que el Δm permanece constante. Esto indica que no ocurre ningún proceso de adsorción en este intervalo de potencial. Asimismo comparando el voltamperograma de la figura 15 con el gráfico Δm vs. E de la figura 16, es posible verificar que la corriente observada en el voltamperograma, en el intervalo de -0.74 a -1.1 V/ ECS, es debida a la evolución de H_2 , ya que la MECC no detecta cambios de masa debido a la evolución de H_2 .

En el intervalo de potencial de -1.1 a -1.6 V/ ECS, se observa un ligero incremento de Δm . Este incremento de masa ($2.0 \mu g cm^{-2}$), puede ser asociada a la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ precipitado sobre la superficie de Fe-mecc, a partir de una reacción química (21), provocada por la reducción del medio (reacción 20), como ya se demostró en la sección III.3.3.



A potenciales más catódicos que -1.6 V/ ECS, en dirección catódica, se observa un incremento de Δm más rápido. Este incremento de masa ($8.52 \mu\text{g cm}^{-2}$), puede ser asociado a ambos procesos: a la reducción de MnCl_4^{2-} a Mn^0 (reacción 19) y a la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ (reacción 21), sobre la superficie de Fe-mecc.



Al invertir el barrido de potencial, en dirección anódica a partir de $E = -1.8 \text{ V/ ECS}$, se observa un incremento lineal de Δm hasta alcanzar un máximo (m) y permanece constante en el intervalo de potencial de -1.5 a -1.34 V/ ECS. Este incremento de masa ($9.58 \mu\text{g cm}^{-2}$), es asociado a la formación del depósito de manganeso que continua depositándose y a la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc, ya que se observa una corriente catódica en el voltamperograma en estas condiciones, es decir que ocurre el proceso de reducción del manganeso y la reacción química (21) de formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ provocada por la reducción del medio.

A potenciales mayores a -1.34 V/ ECS, en dirección anódica, se observa una disminución de Δm ($17.82 \mu\text{g cm}^{-2}$), y es asociada a la disolución del metal depositado y al desprendimiento de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$. La disolución del metal es debida a una reacción química, ya que en el voltamperograma de la figura 15, en este intervalo de potencial, no se observa pico de oxidación asociado a la oxidación del metal. D. Sylla y col. [18], sugieren que el depósito de manganeso es no estable y tiende a disolverse, ocasionando la no formación del pico de oxidación. Por otra parte J. Gong y G. Zangari [20], sugieren la oxidación química del depósito de manganeso en medio ácido, como lo indica la reacción siguiente:



De la figura 16 se observa que la masa total depositada sobre la superficie de Fe-mecc fue de $18.1 \mu\text{g cm}^{-2}$ (considerando la masa de $8.52 \mu\text{g cm}^{-2}$, en el intervalo de potencial de -1.6 a -1.8 V/ ECS durante el barrido catódico, y la masa de $9.58 \mu\text{g cm}^{-2}$,

en el intervalo de potencial de -1.8 a -1.5 V/ ECS durante el barrido anódica). Comparando la masa total depositada ($18.1 \mu\text{g cm}^{-2}$) con el valor de masa disuelta ($17.82 \mu\text{g cm}^{-2}$) se observa que son muy cercanos. Este resultado pueden sugerir que el $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ se precipita sobre el depósito de manganeso y al disolverse el depósito de manganeso, el $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ se desprende junto con este de la superficie del electrodo.

Al final del barrido de potencial, se observa que el Δm no regresa al valor inicial, permaneciendo una masa acumulada de $2.28 \mu\text{g cm}^{-2}$ sobre la superficie del electrodo. Este valor es muy similar al obtenido en el barrido catódico, en el intervalo de potencial de -1.1 a -1.6 V/ ECS ($2.0 \mu\text{g cm}^{-2}$), por lo que puede ser asociado a la masa de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$, que se forma sobre el electrodo de Fe-mecc en el barrido de potencial catódico y que permanece sobre la superficie de Fe-mecc.

Analizando los datos de corriente de la parte catódica del voltamperograma de la figura 15, en el intervalo de -0.74 a -1.8 V/ ECS, simultáneamente con la masa obtenida por MECC de la figura 16, en el mismo intervalo de potencial, proporciona valiosa información, ya que a partir de la carga catódica (Q_c) del voltamperograma, es posible conocer la masa teórica depositada y así compararla con la masa obtenida experimentalmente por MECC. Los valores de masa teóricos se calculan utilizando la ecuación (3) de acuerdo a las Leyes de Faraday considerando: (1) la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ y (2) el electrodeposición de manganeso, sobre la superficie de Fe-mecc.

$$m = \frac{Q_c M * 1000}{nF} \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde:

m es la masa teórica ($\mu\text{g cm}^{-2}$).

Q_c es la carga catódica del voltamperograma, en el intervalo de -0.74 a -1.8 V (mC cm^{-2}).

M es la masa molar de la especie depositada: $\text{Mn} = 54.938 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{Mn(OH)}_2 = 88.95 \text{ g mol}^{-1}$.

n es el número de electrones: $\text{Mn} = 2$, $\text{Mn(OH)}_2 = 2$.

F es la constante de Faraday (96486 C mol^{-1})

Los valores de masa teóricos obtenidos como se mencionó anteriormente son mostrados en la figura 17. La línea semi-continua representa la masa teórica

considerando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc. La línea punteada representa la masa teórica considerando el depósito de manganeso sobre la superficie de Fe-mecc.

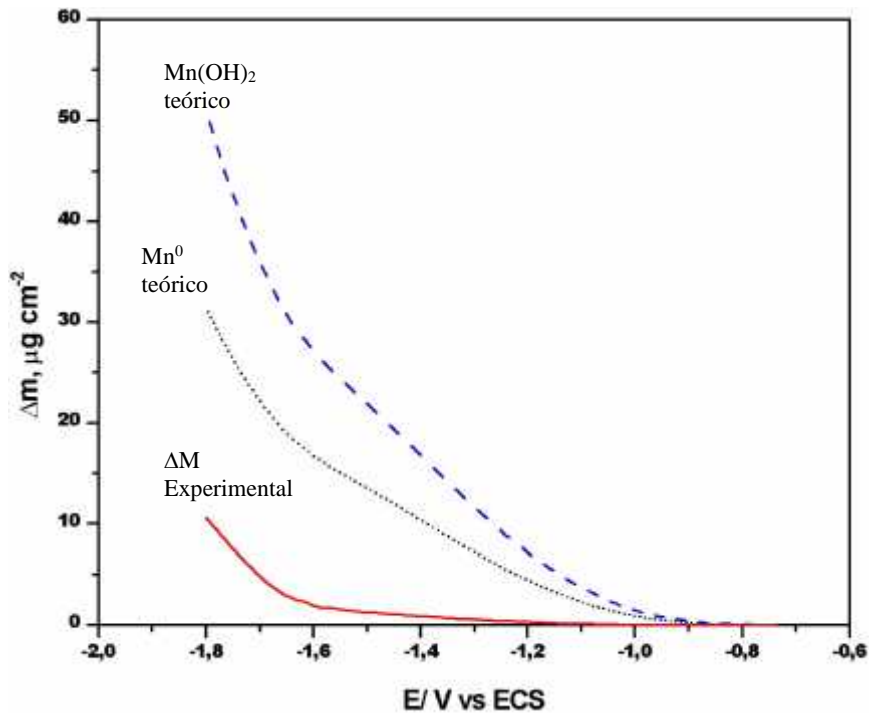


Figura 17. Gráfica comparativa del Δm vs. E. (.....) Δm considerando el depósito de Mn^0 , (- - -) Δm considerando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, y (—) Δm obtenida por MECC.

Comparando estos valores de masa teóricos con los valores de masa obtenidos por MECC (línea continua), se observa que la masa obtenida por MECC es mucho menor a la masa teórica obtenida por VC, por lo que no se puede diferenciar la masa del electrodepósito de manganeso, de la masa de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$, y por tanto no se puede definir la corriente debida al depósito de manganeso y a la evolución de H_2 .

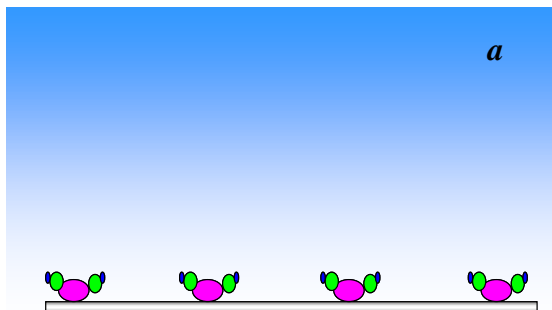
Para evaluar el porcentaje de eficiencia ($\% E_f$), la masa obtenida por MECC se transforma a carga a partir de la ecuación 3, considerando que la masa del depósito corresponde solamente al manganeso ($Q_{\text{Mn}}^{\text{MECC}}$), y este valor se relaciona con la carga obtenida en el voltamperograma al final del barrido catódico (Q_c^{VC}) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% E_f = \frac{Q_{\text{Mn}}^{\text{MECC}} * 100}{Q_c^{\text{VC}}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

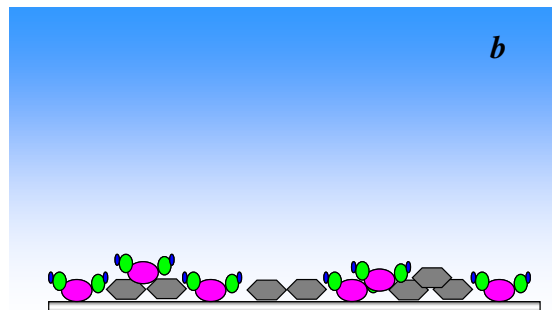
El $\%E_f$ obtenido fue de 33.58%. Este valor indica que se favorece más el proceso de evolución de hidrógeno que el depósito de manganeso.

En la figura 18 se representa de manera esquemática lo que sucede sobre la superficie del electrodo de Fe-mecc durante el ciclo de potencial y corresponde a la descripción de la gráfica Δm vs. E de la figura 16.

Barrido Catódico

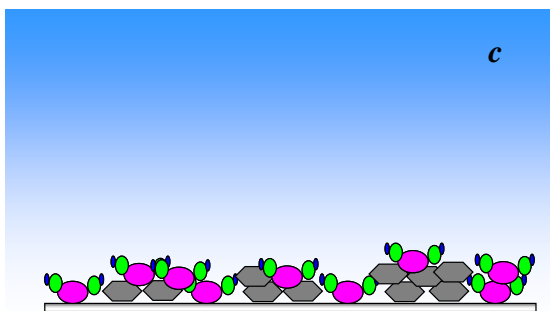


En el intervalo de -1.1 a -1.6 V/ ECS

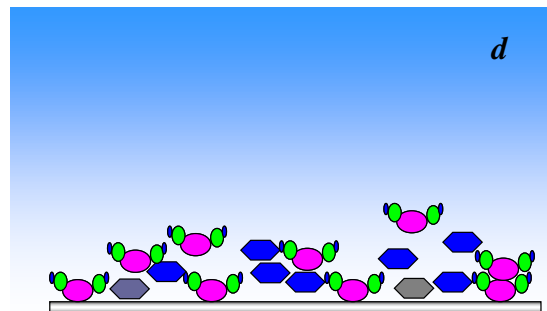


En el intervalo de -1.6 a -1.8 V/ ECS

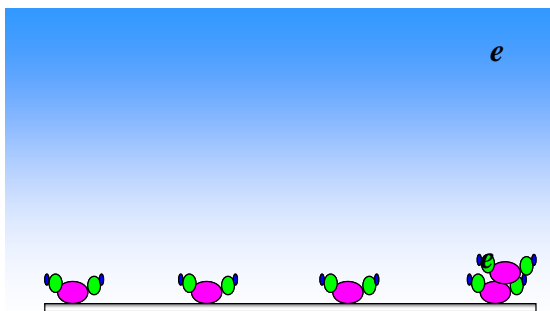
Barrido Anódico



En el intervalo de -1.8 a -1.5 V/ ECS



En el intervalo de -1.34 a -0.74 V/ ECS



Al final del barrido de potencial.



Figura 18. Representación esquemática del depósito de manganeso durante el ciclo de potencial.

En el barrido catódica, en el intervalo de -1.1 a -1.6 V/ ECS (ver figura 18a), se forma el $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ debido a la evolución de hidrógeno, precipitando sobre una fracción de la superficie de Fe-mecc. En el intervalo de -1.6 a -1.8 V/ ECS (Fig. 18b), ocurre la reducción de manganeso depositándose sobre la fracción restante de Fe-mecc, simultáneamente ocurre la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$. Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica (Fig. 18c), continúa el crecimiento del depósito de manganeso y la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$. En la figura 18d, en el intervalo de -1.34 a -0.74 V/ ECS, el depósito de manganeso se oxida químicamente, ocasionando el desprendiendo de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$, que se encuentra sobre el depósito de manganeso. Al final del barrido de potencial (Fig. 18e), el $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$, permanece sobre la superficie de Fe-mecc, principalmente el que se formó en el intervalo de -1.1 a -1.6 V/ ECS (Fig. 18a).

III.4.3 Masograma

A partir de los datos de la MECC se puede construir el Masograma correspondiente al voltamperograma (Ver Anexo IV). Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, es posible distinguir cambios de masa debido tanto a procesos faradáicos como no faradáicos, como es el caso de las reacciones químicas.

La figura 19 muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ sobre Fe-mecc, en el intervalo de potencial de -0.74 a -1.8 V/ ECS y su correspondiente masograma.

En el masograma, en dirección catódica, en el intervalo de -0.74 a -1.56 V/ ECS, se observa que el flujo de masa permanece prácticamente constante, lo que comprueba que la corriente observada en el voltamperograma en este intervalo es debida a la evolución de hidrógeno.

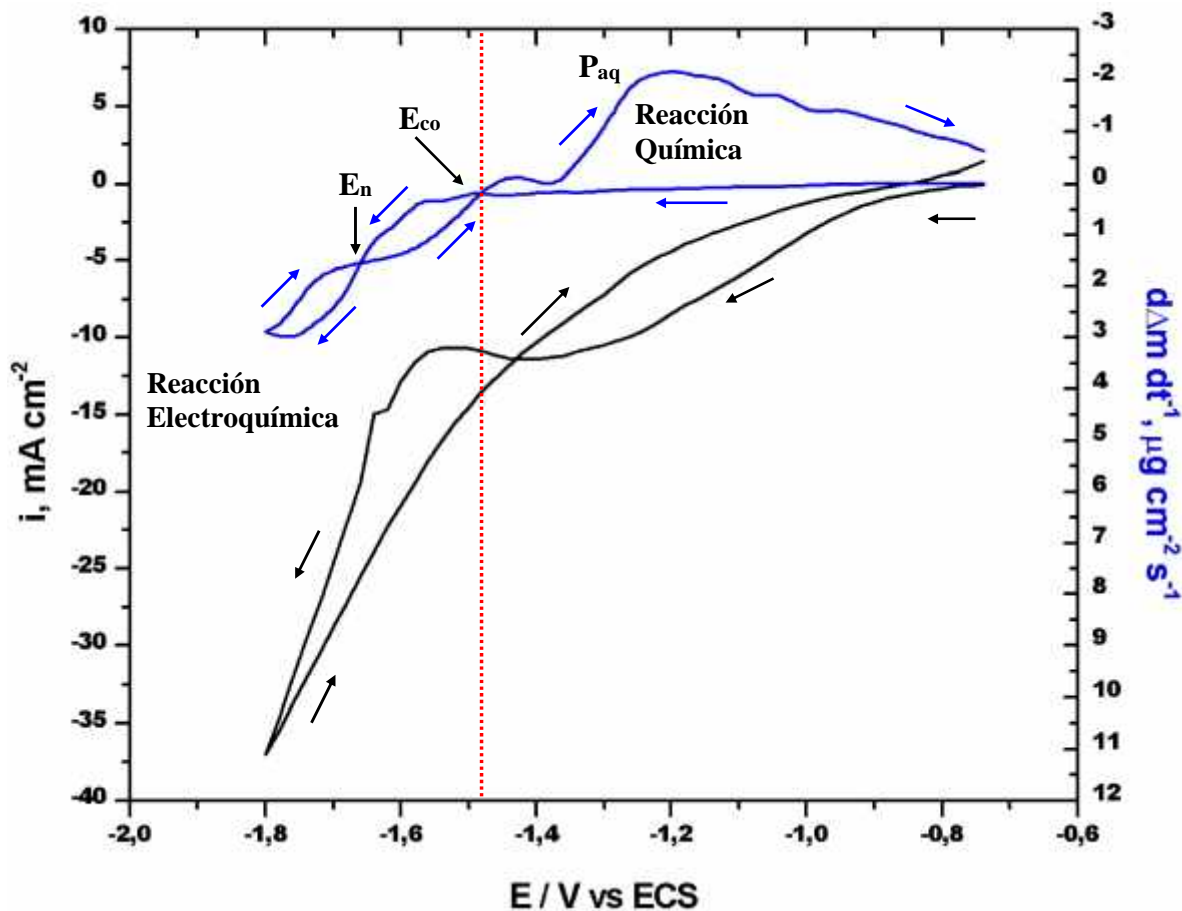


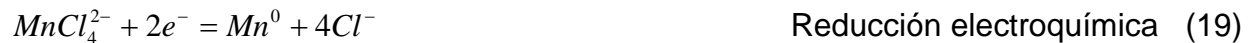
Figura 19. (—) Voltamperograma obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ sobre Fe-mecc y (—) su correspondiente masograma.

A potenciales más catódicos que -1.56 V/ ECS , en dirección catódica, se observa un incremento en el flujo de masa. Este flujo de masa es debido a la formación del depósito de manganeso y a la formación de $\text{Mn(OH)}_2 \downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección anódica, en el intervalo de potencial de -1.8 a -1.65 V/ ECS , se observa que el flujo de masa se regresa por arriba del flujo de masa observado en dirección catódica, ocasionando una histéresis, lo que muestra la formación de otra fase sobre la superficie de Fe-mecc, debido al electrodepósito de manganeso y a la formación de $\text{Mn(OH)}_2 \downarrow$. Asimismo se observa un primer sobrecruce entre el flujo de masa en el barrido catódico y el flujo de masa en el barrido anódico, a un potencial de -1.65 V/ ECS . El potencial correspondiente a este sobrecruce es conocido como potencial de nucleación (E_n).

Continuando con el barrido de potencial en dirección anódica, en el intervalo de potencial de -1.65 a -1.48 V/ ECS, se observa que el flujo de masa esta por debajo del flujo de masa observado en dirección catódica. Este comportamiento es característico a la formación de núcleos en la fase metal sobre la superficie del electrodo [19].

Es importante hacer notar que se observa un segundo sobrecruce a un potencial de -1.48 V/ ECS. El potencial correspondiente a este sobrecruce es conocido como potencial de sobrecruce (E_{co}). Este valor de E_{co} (-1.48V/ ECS), es similar al potencial de reducción del par $MnCl_4^{2-}/Mn(0)$ (ecuación 2), predicho en base al Estudio Termodinámico del Capitulo I, a las condiciones de trabajo ($pMn' = 0.222$ y $pCl' = -0.447$), por lo que a partir de estos resultados se propone que la especie de manganeso (II) depositada es $MnCl_4^{2-}$, de acuerdo a la siguiente reacción:



$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.42 - 0.03 pMn' + 0.12 pCl' \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.48 \text{ V/ ECS} \quad \text{En las condiciones de trabajo}$$

A potenciales más anódicos que el potencial de E_{co} , en el intervalo de -1.48 a -0.74 V/ ECS, se observa un flujo de masa negativo (es decir una pérdida de masa en la superficie de Fe-mecc), formando un pico P_{aq} , que se atribuye a la oxidación del $Mn(0)$ previamente depositado y al desprendimiento de $Mn(OH)_2 \downarrow$ que se formó sobre el depósito de manganeso. Comparando el voltamperograma con su respectivo masograma, en este intervalo de potencial, se observa que no existe pico de oxidación en el voltamperograma asociado al proceso de oxidación del $Mn(0)$, por lo que el flujo de masa observado en el masograma, corresponde a un proceso no faradáico, es decir que ocurre una reacción química de disolución (reacción 4).



Al final del barrido de potencial se observa que el flujo de masa no regresa al valor inicial, esto puede ser debido a que una parte de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ formado en el barrido de potencial catódico preferentemente en el intervalo de -0.74 a -1.6 V/ ECS, permanece sobre la superficie de Fe-mecc.

III.4.4 Conclusiones.

El estudio electroquímico del electrodeposito de manganeso por VC muestra una gran interferencia de evolución de hidrógeno, ya que el potencial de reducción de manganeso es muy catódico, muy cercano al potencial de evolución de hidrógeno.

Los resultados presentados por MECC muestran que la reducción del medio ocasiona la reacción química de formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ precipitando sobre la superficie del electrodo y sobre el depósito de manganeso. En dirección anódica, el depósito de manganeso se oxida a partir de una reacción química, ya que por VC no se observa pico de oxidación. La disolución del metal ocasiona el desprendimiento del precipitado de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$. Al final del barrido de potencial una fracción de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ permanece sobre el electrodo, principalmente la que se formó sobre la superficie de Fe-mecc. Esta técnica junto con VC es de gran utilidad ya que permitió diferenciar los cambios de masa debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos sin embargo no fue posible diferenciar la masa del depósito de manganeso de la masa de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$.

La técnica de masogramas permitió observar claramente el proceso de reducción/oxidación del depósito de manganeso, así como el potencial de sobrecruce ($E_{co} = -1.48$ V/ ECS). El E_{co} es similar al valor termodinámico del potencial condicional $E' = -1.48$ V/ ECS propuesto en el estudio termodinámico del capítulo I. A partir de este resultado es posible plantear que la especie en solución de manganeso (II) es el MnCl_4^{2-} que permite el depósito de manganeso.

III.5.1 Antecedentes

En todos los baños electrolíticos, es indispensable el uso de aditivos para obtener recubrimientos con mejores propiedades de protección, apariencia, físicas o mecánicas. En general es necesario que los aditivos que se agreguen sean solubles en el medio y no formen complejos con el ión metálico a depositar [21]. El polietilenglicol (PEG), es una molécula orgánica soluble en agua de alto peso molecular.

En trabajos previos, cuando el PEG es utilizado como aditivo durante el electrodepósito de cinc, se ha mostrado que no forma complejos con el metal y su acción es sobre la superficie del electrodo, provocando un incremento en el sobre potencial de descarga del metal y una modificación en el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales [22-23].

Por otra parte D. Sylla y col. [18] han estudiado la influencia de PEG, en el depósito de la aleación Zn-Mn sobre un electrodo de acero, encontrando que PEG disminuye el contenido de Mn en la composición de la aleación Zn-Mn.

Con este estudio se pretende entender la influencia del aditivo PEG de peso molecular 8000 (PEG8) sobre las características del electrodepósito de manganeso. Para investigar su efecto se han empleado la técnica de voltamperometría acoplada con la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MEEC).

La morfología del depósito fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y con la finalidad de identificar los elementos presentes en el depósito, se realizó un análisis cualitativo por espectrometría de energía dispersiva de rayos-x (EDX, por sus siglas en inglés).

III.5.2 Estudio por voltamperometría cíclica (VC).

El estudio de la influencia del PEG8 sobre el electrodeposición de Manganeso, fue realizado a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ con tres diferentes concentraciones de PEG8 ($4, 8, \text{ y } 16 \times 10^{-6} \text{ M}$) sobre un electrodo de Fe-mecc. El barrido de potencial inicio a partir del potencial de reposo (E_{rep}), en dirección catódica, en el intervalo de potencial de -0.7 a -1.8 V/ ECS a 50 mV s^{-1} , registrando un ciclo continuo de potencial. Para los cálculos mostrados en las gráficas se consideró el área geométrica (1.37 cm^2) del electrodo de Fe-mecc.

La figura 20 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre Fe-mecc, a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ a diferentes concentraciones de PEG8.

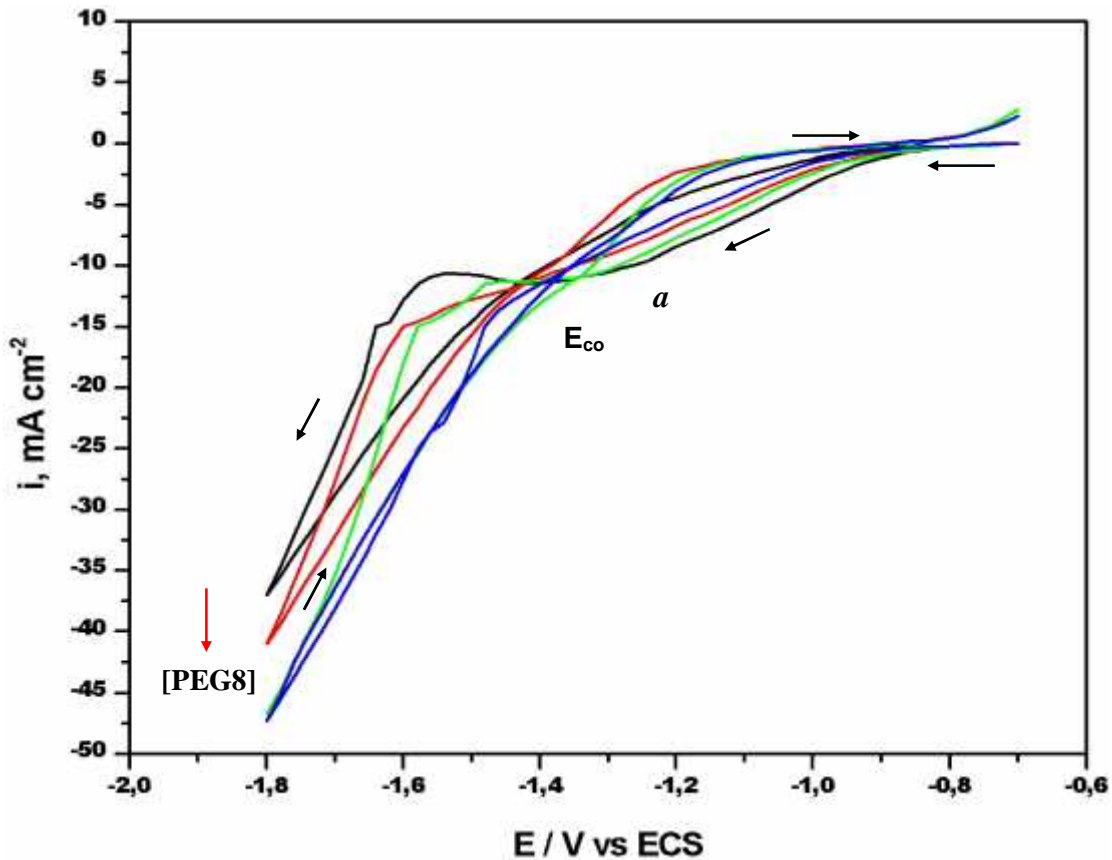


Figura 20. Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ a diferente concentración de PEG8. (—) $0,0 \text{ M}$, (—) $4 \times 10^{-6} \text{ M}$, (—) $8 \times 10^{-6} \text{ M}$, (—) $16 \times 10^{-6} \text{ M}$ de PEG8

La curva corriente-potencial (i - E), obtenida en ausencia de PEG8 ha sido descrita en detalle en la sección IV.2.2. La presencia de PEG8 produce cambios significativos en las curvas i - E , con respecto a la curva obtenida en ausencia de PEG8.

En presencia de PEG8, en dirección catódica, en el intervalo de -0.7 a -1.5 V/ ECS, se observa una disminución en la intensidad de la onda *a* con el incremento de concentración de aditivo PEG8 en solución.

En el intervalo de -1.5 a -1.8 V/ ECS, se observa un incremento de corriente mucho mayor al observado en la onda *a*. Asimismo se observa que aumenta con la concentración de PEG8. Este incremento de corriente puede ser debido a que el PEG8 favorece la reducción del medio (reacción 20) y/o favorece la reducción de manganeso (reacción 19).



Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa que la corriente no regresa por la misma ruta, lo que origina una histéresis, esto demuestra la formación de otra fase sobre la superficie de Fe-mecc, debido al depósito de manganeso. La magnitud de esta histéresis disminuye al aumentar la concentración de PEG8 en la solución. Continuando con el barrido en dirección anódica, se observa el potencial de sobrecruce (E_{co}). Asimismo se observa que al aumentar la concentración de PEG8, el E_{co} se desplaza a potenciales más anódicos, ver Tabla I. Es importante hacer notar, que no se observa corriente de oxidación, en el intervalo de potencial considerado, en ausencia y en presencia de PEG8.

La Tabla I muestra la carga total (Q_T), obtenida en dirección catódica, en el intervalo de -0.7 a -1.8 V/ECS, con diferentes concentraciones de PEG8. Se observa que Q_T aumenta, con el incremento en la concentración de PEG8. Este efecto puede ser debido a que el PEG8 favorece la reducción de manganeso y/o la evolución de H_2 .

[PEG8] x10 ⁶ M	Q_T , mC cm ⁻²	E_{co} , V / ECS
0.0	-110.07	-1.44
4.0	-113.36	-1.42
8.0	-130.84	-1.34
16	-143.15	-1.36

Tabla I. Valores obtenidos a partir de los voltamperogramas de la figura 20.

III.5.3 Estudio por MECC

La figura 21 muestra los cambios de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial sobre Fe-mecc. Estos cambios de masa fueron registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 6. El offset de Δm se fijó en el E_{rep} .

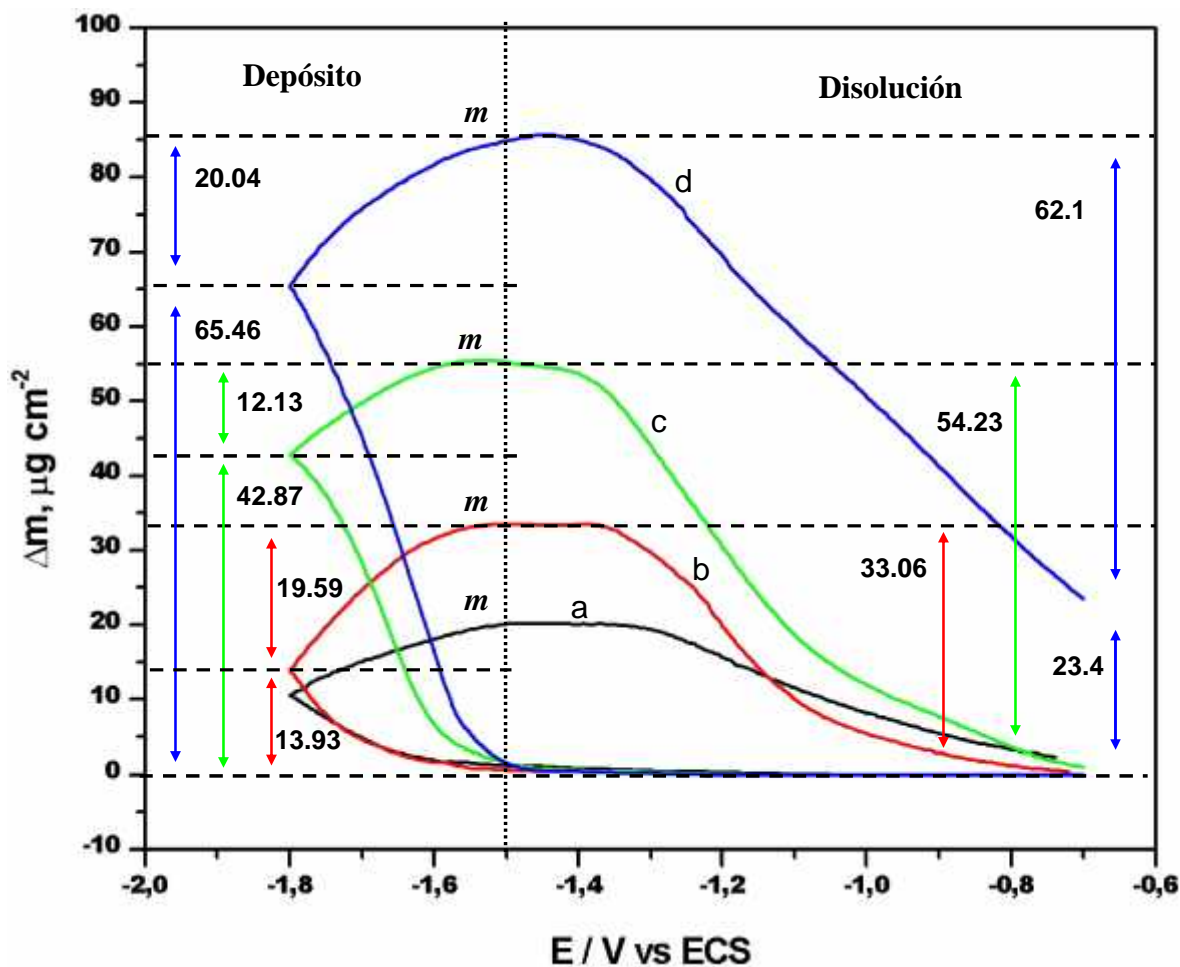


Figura 21. Datos de MECC registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la Fig. 20 sobre Fe-mecc. a) (—) 0.0 M, b) (—) 4×10^{-6} M, c) (—) 8×10^{-6} M, d) (—) 16×10^{-6} M de PEG8.

El gráfico de Δm vs E en ausencia de PEG8 se ha descrito en detalle en la sección III.4.2. En presencia de PEG8 se observan cambios significativos en los gráficos Δm vs E con respecto al obtenido en ausencia de PEG8.

En presencia de PEG8, en dirección catódica, en el intervalo de -0.7 a -1.5 V/ ECS, se observa que el Δm presenta un comportamiento similar al observado en ausencia de PEG8.

Continuando el barrido de potencial, en el intervalo de -1.5 a -1.8 V/ ECS se observa que la velocidad de Δm , incrementa con la concentración de PEG8. Asimismo al final del barrido catódico, se observa que Δm aumenta con el incremento en la concentración de PEG8 en solución. Este incremento de Δm , puede ser asociado a que el PEG8 favorece a ambos procesos: a la reducción del medio (reacción 20), ocasionando la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ (reacción 21) y al electrodeposición de manganeso (reacción 19).



Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa un incremento lineal de Δm , hasta alcanzar un máximo (m), asociado a la formación del depósito de manganeso que continua depositándose y a la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc, ya que se observa una corriente catódica en los voltamperogramas en estas condiciones. Este comportamiento es similar para todas las concentraciones de PEG8.

A potenciales más anódicos, que el potencial de m , se observa una disminución de Δm y es asociada a la oxidación química del metal depositado y al desprendimiento de $Mn(OH)_2 \downarrow$, como ya se menciona en la sección III.4.2.

Al final del barrido de potencial, en presencia de PEG8, se observa que el Δm no regresa al valor inicial, permaneciendo una masa acumulada (m_{acum}), sobre la superficie del electrodo. Asimismo se observa que cuando la concentración de PEG8 es 4×10^{-6} M y 8×10^{-6} M, la m_{acum} es menor en comparación con la obtenida en ausencia de PEG8. Sin embargo cuando la concentración de PEG8 es 16×10^{-6} M se

observa que la m_{acum} es mucho mayor. La m_{acum} puede ser asociada a la masa de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ que se forma sobre el electrodo de Fe-mecc en el barrido catódico y que no se desprende al disolverse el depósito, sin embargo no se tienen suficiente información para asignar este comportamiento observado en presencia de PEG8.

Para calcular la masa total depositada (m_{TDep}), se considera la masa (m_c) obtenida en el intervalo de -0.74 a -1.8 V/ ECS, durante el barrido de potencial catódico y la masa (m_m) obtenida en el intervalo de potencial de -1.8 a -1.45 V/ ECS durante el barrido de potencial anódico de acuerdo a la ecuación (5).

$$m_{\text{TDep}} = m_c + m_m \quad \text{Ecuación (5)}$$

Los valores de m_{TDep} son mostrados en la Tabla II a diferente concentración de PEG8. Se observa que la m_{TDep} , aumenta con la concentración de PEG8. Como ya se menciona anteriormente, el PEG8 favorece ambos procesos: 1) la evolución de hidrógeno, ocasionando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ y 2) el depósito de manganeso.

[PEG8] $\times 10^6 \text{ M}$	m_c $\sim \text{g cm}^{-2}$	m_m $\sim \text{g cm}^{-2}$	$m_{\text{TDep}}=m_c + m_m$ $\sim \text{g cm}^{-2}$	m_{Dis} $\sim \text{g cm}^{-2}$	m_{acum} $\sim \text{g cm}^{-2}$
0.0	10.52	9.58	20.1	17.82	2.28
4.0	13.93	19.59	33.52	33.06	0.46
8.0	42.87	12.13	55.0	54.23	0.77
16	65.46	20.04	85.5	62.1	23.4

Tabla II. Valores obtenidos por MECC con diferente [PEG8] de la figura 21.

Los valores de masa obtenidos en el intervalo de -1.5 a -0.74 V/ ECS, durante el barrido de potencial anódico corresponden a la masa disuelta (m_{Dis}) y se muestran en la Tabla II. Comparando los valores de m_{Dis} con los valores de m_{TDep} , se observa que son muy cercanos. Este resultado sugiere que el $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ se precipita sobre el depósito de manganeso y al oxidarse el depósito de manganeso, el $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ se desprende junto con éste de la superficie del electrodo, sin embargo un comportamiento diferente es observado para la concentración más alta de PEG8.

Para obtener información sobre el efecto que tiene PEG8 sobre el depósito de Mn y la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc, se analizan los datos de corriente de la parte catódica del voltamperograma de la figura 20, en el intervalo de potencial de -0.7 a -1.8 V/ ECS, simultáneamente con la masa obtenida por MECC de la figura 21, en el mismo intervalo de potencial, como se realizó en la sección anterior.

La figura 22 muestra las gráficas obtenidas con diferente concentración de PEG8. La línea semi-continua representa la masa teórica considerando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$, la línea punteada representa la masa teórica considerando el depósito de manganeso y la línea continua representa la masa obtenida experimentalmente por MECC.

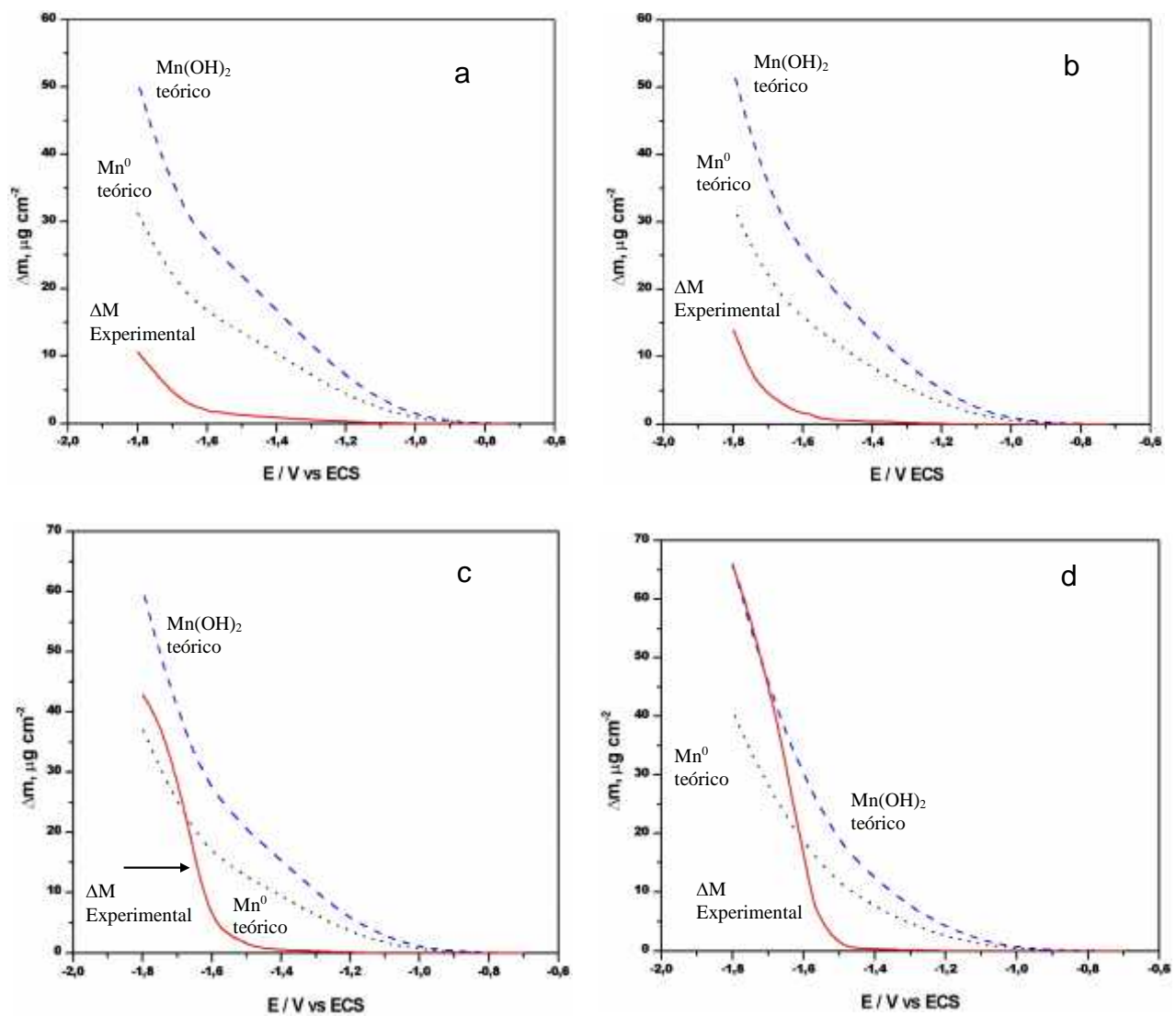


Figura 22. Gráfica comparativa de Δm vs E con diferente concentración de PEG8. (—) Δm obtenido por MECC, (.....) Δm teórico considerando el depósito de Mn, (- - -) Δm teórico considerando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. a) 0.0 M, b) 4×10^{-6} M, c) 8×10^{-6} M y d) 16×10^{-6} M.

Comparando los valores de masa teóricos con los valores de masa obtenidos por MECC de la figura 22a y 22b, se observa que la masa obtenida por MECC es mucho menor a la masa teórica obtenida por VC, sin embargo en la figura 22c se observa que la masa obtenida por MECC es mayor a la masa teórica obtenida por VC considerando el depósito de manganeso y en la figura 22d se observa que la masa obtenida al final del barrido catódico por MECC es similar a la obtenida por VC considerando la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$. Este resultado sugiere que PEG8 favorece ambos procesos: el depósito de Mn y la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$, sin embargo no se puede conocer en que grado se favorece un proceso y otro.

Para evaluar el % de eficiencia del depósito, se realiza de la misma manera que en la sección III.4.2, considerando que la masa obtenida por MECC corresponde solamente al depósito de manganeso. Los valores para la eficiencia de la figura 22a y 22b, respectivamente son 33.58 y 43.16%. Estos valores de eficiencia son bajos por lo que se favorece más el proceso de evolución de hidrógeno, que el depósito de manganeso. La eficiencia de la figura 22c y 22d es más difícil evaluar, ya que muestran una masa mayor obtenida por MECC (línea continua), que la masa teórica de manganeso (línea punteada), y se tendrían eficiencias de más del 100%. Estos valores de masa se acercan más a la masa del $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ (línea semicontinua). Este comportamiento sugiere que a concentraciones mayores a 4×10^{-6} M de PEG8, ocurre un incremento de pH superficial sobre la superficie del electrodo que favorece la formación de $\text{Mn(OH)}_2\downarrow$ a partir de la evolución de hidrógeno. Esto justifica una mayor masa acumulada al finalizar el ciclo.

III.5.4 Masogramas.

Los masogramas fueron obtenidos a partir de una solución $S_0 + 0.6$ M MnCl_2 con diferentes concentraciones de PEG8 utilizadas sobre Fe-mecc, en el intervalo de potencial de -0.74 a -1.8 V/ ECS y corresponden a la variación de masa de los voltamperogramas mostrados en la figura 20.

La figura 23a muestra el masograma obtenido en ausencia (S_0) y en presencia de PEG8 a una concentración de 4×10^{-6} M (S_1). La figura 23b muestra los masogramas obtenidos a una concentración de 8×10^{-6} M (S_2) y 16×10^{-6} M (S_3) de PEG8. De esta manera se realiza una mejor visualización y descripción detallada del efecto de PEG8, sobre el depósito de manganeso.

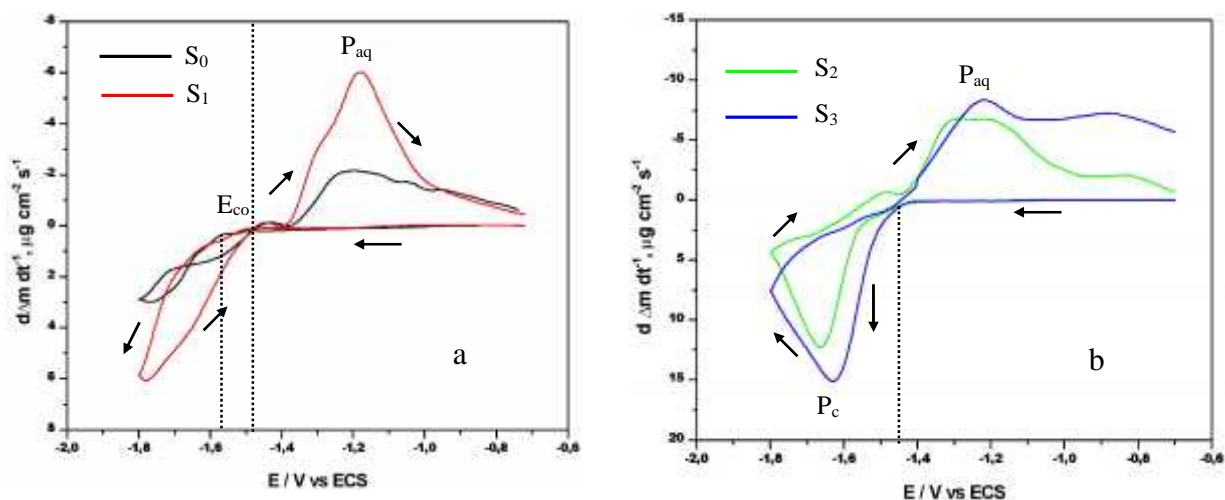


Figura 23. Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 20.
a) S_0 (—) 0.0 M, S_1 (—) 4×10^{-6} M, y b) S_2 (—) 8×10^{-6} M, S_3 (—) 16×10^{-6} M de PEG8

III.5.4.a Masograma obtenido a $[4 \times 10^{-6}]$ M (S_1) de PEG8.

El masograma en ausencia de PEG8 se ha descrito en detalle en la sección III.4.3. En la figura 23a (línea S_1), en dirección catódica, en el intervalo de -0.7 a -1.56 V/ ECS, se observa un flujo de masa que permanece prácticamente constante, similar al observado en ausencia de PEG8.

A potenciales más catódicos que -1.56 V/ ECS, en dirección catódica, se observa un incremento en el flujo de masa mayor al obtenido en ausencia de PEG8. Este resultado sugiere que en presencia de PEG8, se favorece el depósito de manganeso y/o formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ sobre la superficie del Fe-mecc.

Al invertir el barrido en dirección anódica, se observa que el flujo de masa se regresa por abajo del flujo de masa observado en dirección catódica. Este comportamiento se presenta generalmente, cuando se invierte el potencial antes del potencial de pico catódico (E_{pc}).

Es importante hacer notar que cerca del valor de cero (en el eje de $d\Delta m dt^{-1}$), se observa un flujo de masa igual en ambos barridos. El potencial en ese punto es el de sobrecruce (E_{co}). El valor obtenido de $E_{co} = -1.48$ V/ ECS, cuando la concentración fue de 4×10^{-6} M de PEG8. Este valor es similar al E_{co} obtenido en ausencia de PEG8 y al potencial termodinámico de reducción del par $MnCl_4^{2-}/Mn(0)$ (ecuación 2) a las condiciones de trabajo ($pMn' = 0.222$, y $pCl' = -0.447$). A partir de este resultado se puede concluir que PEG8 no forma complejos estables con el Mn(II) que sean predominantes en la solución, en las condiciones empleadas. En consecuencia, la reacción propuesta en el estudio termodinámico (reacción 19) para la reducción de la especie electroactiva sigue siendo válida.



$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.42 - 0.03 pMn' + 0.12 pCl' \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.48 \text{ V/ ECS} \quad \text{En las condiciones de trabajo}$$

A potenciales más anódicos que el potencial de E_{co} , en el intervalo de -1.48 a -0.7 V/ ECS, se observa un flujo de masa negativo (es decir una pérdida de masa en la superficie de Fe-mecc), mayor al obtenido en ausencia de PEG8 (pico P_{aq}). La intensidad del pico P_{aq} , es mayor en presencia que en ausencia de PEG8, ya que PEG8 favorece el depósito de manganeso y/o formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ y por consecuencia hay una mayor disolución del depósito de manganeso (oxidación química) y desprendimiento de $Mn(OH)_2 \downarrow$ de la superficie de Fe-mecc.

Al final del barrido de potencial, se observa que el flujo de masa no regresa al valor inicial. Este comportamiento es similar al obtenido en ausencia de PEG8, y puede ser debido a que una parte de $Mn(OH)_2 \downarrow$ permanece sobre la superficie de Fe-mecc, como ya se mencionó anteriormente.

III.5.4.b Masogramas obtenidos a $[8 \times 10^{-6}]$ M (S_2) y $[16 \times 10^{-6}]$ M (S_3) de PEG8.

En la figura 23b, en dirección catódica, se observa que el flujo de masa incrementa a un potencial más anódico (-1.45 V/ ECS), que el potencial obtenido (-1.56 V/ ECS) en S_1 . Asimismo se observa que el flujo de masa es mucho mayor y aumenta rápidamente sobre la superficie de Fe-mecc, al incrementar la concentración de PEG8, ocasionando un pico P_c . Este resultado puede sugerir que a concentraciones altas de PEG8 hay una mayor formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ en comparación con la del depósito de manganeso sobre la superficie del Fe-mecc.

A potenciales más catódicos que el potencial del pico P_c , se observa que el flujo de masa disminuye. Este comportamiento es debido a que la especie se difunde desde el seno de la solución hasta la interfase metal/solución donde ocurre la reducción de manganeso y/o la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección anódica, se observa que el flujo de masa se regresa por arriba del flujo de masa observado en dirección catódica y no se observa sobrecruce entre el flujo de masa catódico y anódico.

Continuando con el barrido en dirección anódica, se observa que la intensidad del pico P_{aq} , aumenta y presenta diferentes formas al incrementar la concentración de PEG8 en la solución. Este comportamiento puede ser debido a la disolución de las diferentes fases de depósito de manganeso formadas en el barrido catódico y al desprendimiento de $Mn(OH)_2 \downarrow$ de la superficie de Fe-mecc.

Al final del barrido de potencial, se observa que el flujo de masa no regresa al valor inicial. Este comportamiento es mas evidente al incrementar la concentración de PEG8 y puede ser debido a que PEG8, favorece la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ y gran parte de éste, no se desprende de la superficie de Fe-mecc

III.5.5 Conclusiones.

Los resultados por VC, muestra que al incrementar la concentración de PEG8, aumenta la corriente catódica, en el intervalo de -1.5 a -1.8 V/ ECS. Por otro lado la MECC, muestra un aumento en el Δm , al incrementar la concentración de PEG8 en éste mismo intervalo. Por lo que se sugiere que PEG8 favorece la reducción de manganeso y la reducción de medio, ocasionando la formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ sobre la superficie de Fe-mecc. Sin embargo no se puede conocer por estas técnicas, en que grado se favorece un proceso y otro.

El masograma obtenido a una concentración de 4×10^{-6} M de PEG8, muestra el $E_{co} = -1.48$ V/ ECS similar al obtenido en ausencia de PEG8 y al potencial termodinámico de reducción del par $MnCl_4^{2-}/Mn(0)$. Por lo que a partir de este resultado se puede concluir que PEG8 no forma complejos estables con el Mn(II) que sean predominantes en la solución, en las condiciones empleadas. En consecuencia, la reacción propuesta en el estudio termodinámico del capítulo I, para la reducción de la especie electroactiva sigue siendo válida.

III.5.6 Análisis por SEM y EDX

La morfología del depósito fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), debido a que las imágenes obtenidas por esta técnica son de mejor resolución y calidad en comparación con las técnicas ópticas.

Los electrodepósitos de manganeso se obtuvieron a partir de una solución $S_0 + 0.6$ M $MnCl_2$ a diferentes concentraciones de PEG8, sobre un electrodo de acero AISI 1018 de 1.0 cm^2 de área (previamente pulido con alúmina $0.05 \mu\text{m}$ y limpiados en un baño ultrasónico), en atmósfera de nitrógeno ultrapuro. El barrido de potencial inicio en el potencial de reposo y se detuvo a un potencial de -1.6 V/ ECS durante 30 min.

III.5.6.a Depósito de manganeso obtenido en ausencia de PEG8.

La figura 24a muestra una fotografía del depósito de manganeso y su micrografía obtenida por SEM (Fig. 24b), en ausencia de PEG8.

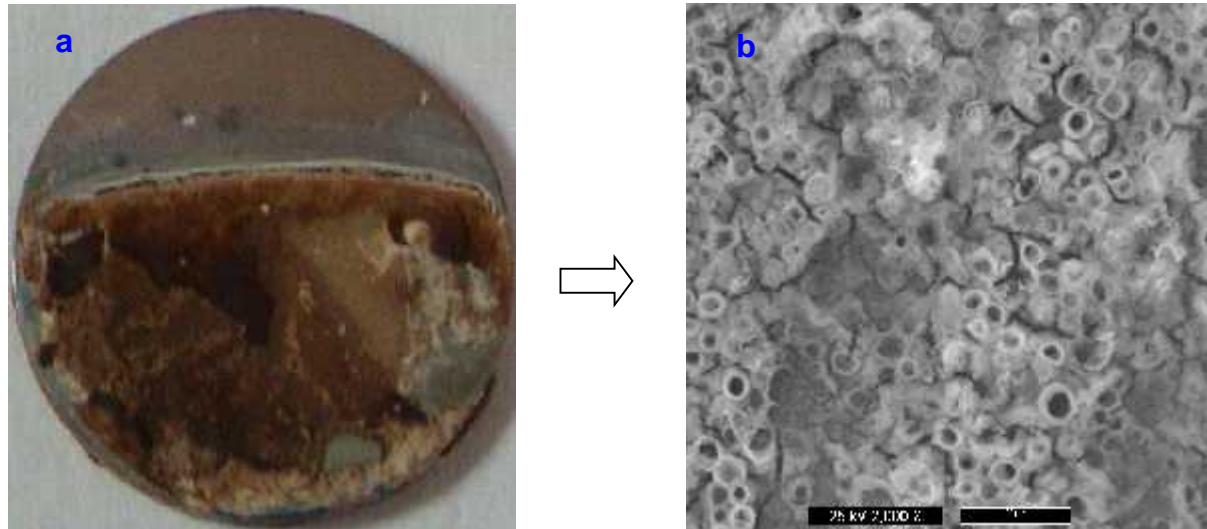


Figura 24. Depósito de Mn a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$, sobre acero. a) Foto b) Micrografía obtenida por SEM a 2000X.

El depósito obtenido al estar expuesto al aire presenta una coloración café como se observa en la figura 24a. Asimismo se observa que el depósito no es adherente ni uniforme. Esta coloración es característica del óxido hidratado con estequiometría $\text{MnO}(\text{OH})\downarrow$, el cual es formado por la oxidación de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ [17].

La micrografía obtenida del depósito de manganeso en ausencia de PEG8 (Fig. 24b), muestra un depósito amorfo con una gran cantidad de orificios bien definidos, formados por la evolución de hidrógeno. Asimismo se observa que se favorece la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ en estos orificios.

Con la finalidad de identificar los elementos presentes en el depósito de la figura 24b, se realizó un análisis cualitativo por espectrometría de energía dispersiva de rayos-x (EDX, por sus siglas en inglés), obteniendo el siguiente espectro:

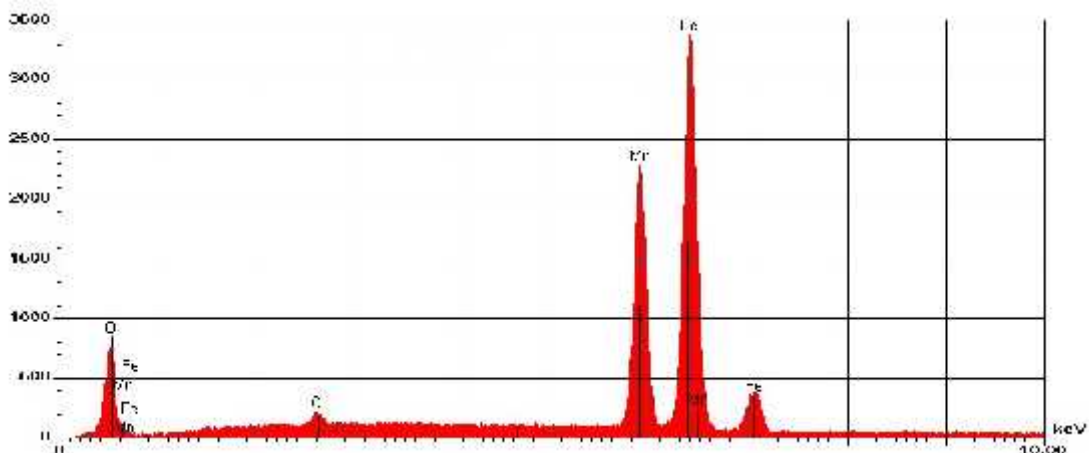


Figura 25. Espectro del depósito de Manganeso correspondiente a la micrografía de la figura 24b.

El espectro del depósito de manganeso en ausencia de aditivo PEG8 (Fig. 25), muestra la presencia de manganeso, oxígeno, cloro y Fe. El Fe es debido al sustrato del electrodo, y se observa que su intensidad es mucho mayor a la obtenida de manganeso. Esto indica que el depósito de manganeso no recubre completamente la superficie del electrodo. También se observa la presencia de cloro ocluido en la superficie del depósito. La presencia de oxígeno en el espectro puede sugerir la formación de un óxido de manganeso.

J. Gong y G. Zangari [20], sugiere que la superficie del depósito de manganeso tiende a oxidarse a Mn(II) o a Mn(IV), probablemente como $MnO_x(OH)_{2-x}$ ($x = 0 - 2$), mientras que el manganeso en el seno del depósito esta presente como Mn(0). Por otro lado el $Mn(OH)_2$ al estar expuesto al aire tiende a oxidarse a Mn(III) formando un oxido hidratado de color café con estequiometría $MnO(OH)$ [17], como lo muestra la figura 24a.

III.5.6.b Efecto de PEG8 sobre el depósito de manganeso.

La figura 26 muestra una fotografía del depósito de Mn a una concentración de 8×10^{-6} M de PEG8 y su correspondiente micrografía obtenida por SEM.

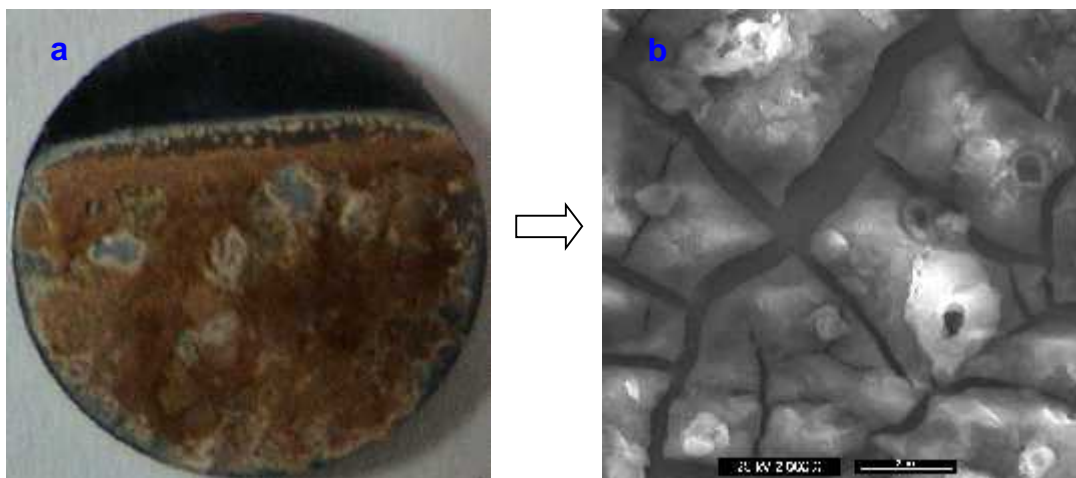


Figura 26. Depósito de Mn a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2 + 8 \times 10^{-6} \text{ M}$ de PEG8, sobre acero. a) Foto b) Micrografía obtenida por SEM a 2000X.

Comparando la micrografía de la figura 26b con la obtenida en ausencia de PEG8, se observa que el recubrimiento en presencia de PEG8 presenta grietas sobre la superficie de acero. Asimismo los recubrimientos presentan una coloración café característica del óxido hidratado con estequiometría $\text{MnO}(\text{OH})$, el cual es formado por la oxidación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a $\text{Mn}(\text{III})$ [17] y a la oxidación del depósito de manganeso superficial a $\text{Mn}(\text{II})$ o a $\text{Mn}(\text{IV})$, probablemente como $\text{MnO}_x(\text{OH})_{2-x}$ ($x = 0 - 2$) [20]. Esto se confirma con el análisis por EDX donde se observa en el espectro de la figura 27, la presencia de oxígeno.

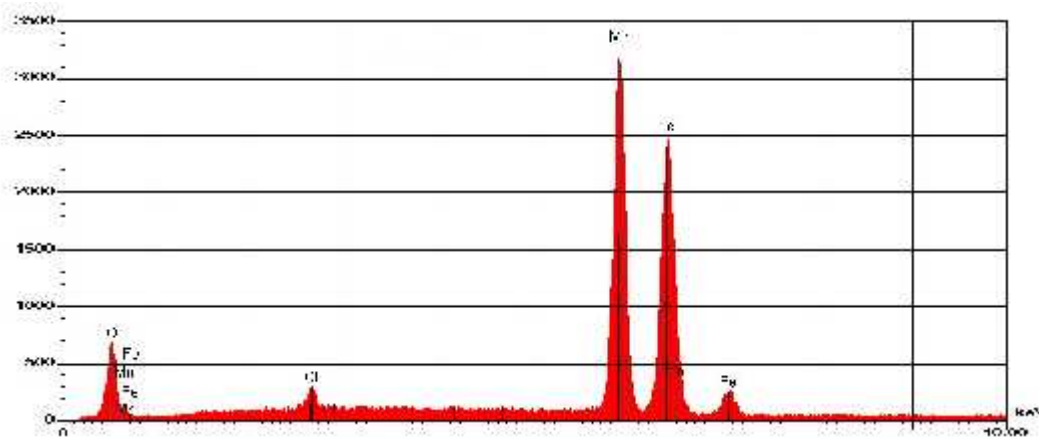


Figura 27. Espectro del depósito de manganeso correspondiente a la micrografía de la figura 26b.

Al igual que en ausencia de PEG8, el espectro obtenido en presencia de PEG8, muestra la presencia de manganeso, oxígeno, cloro y Fe. Sin embargo presenta una mayor cantidad de recubrimiento del depósito de manganeso, ya que se observa una intensidad de manganeso mucho mayor a la obtenida de Fe.

La figura 28 muestra una foto del depósito de manganeso a una concentración mayor de PEG8 (16×10^{-6} M) y su correspondiente micrografía obtenida por SEM.

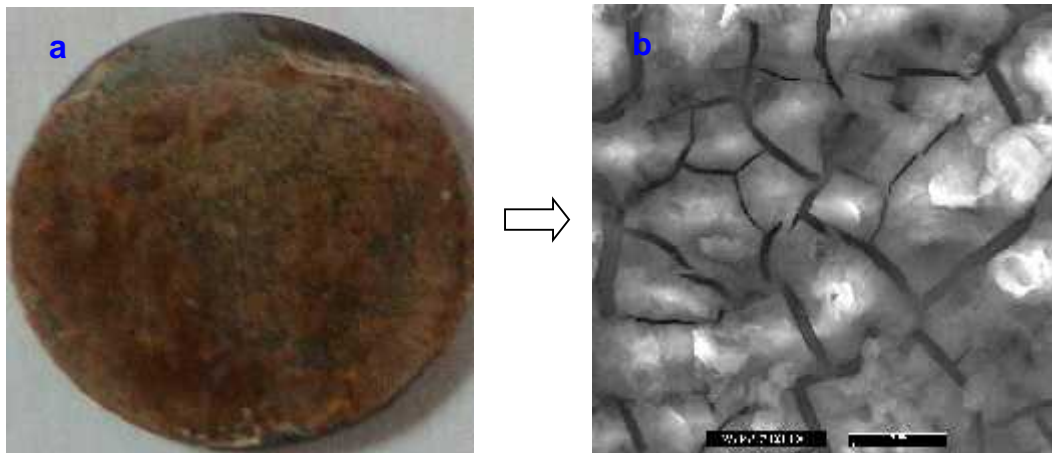


Figura 28. Depósito de Mn a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2 + 16 \times 10^{-6} \text{ M}$ de PEG8, sobre acero. a) Foto b) Micrografía obtenida por SEM a 2000X.

Comparando las micrografías de la figura 26b y 28b, se observa que el depósito de Mn es más uniforme y la distancia entre las grietas disminuye, al incrementar la concentración de PEG8. Asimismo se presenta el precipitado de color café debido a la oxidación del depósito de manganeso [20] y a la oxidación del $\text{Mn(OH)}_2 \downarrow$ [17]. Esto se confirma con el análisis cualitativo por EDX, donde se observa en el espectro de la figura 29, la presencia de oxígeno.

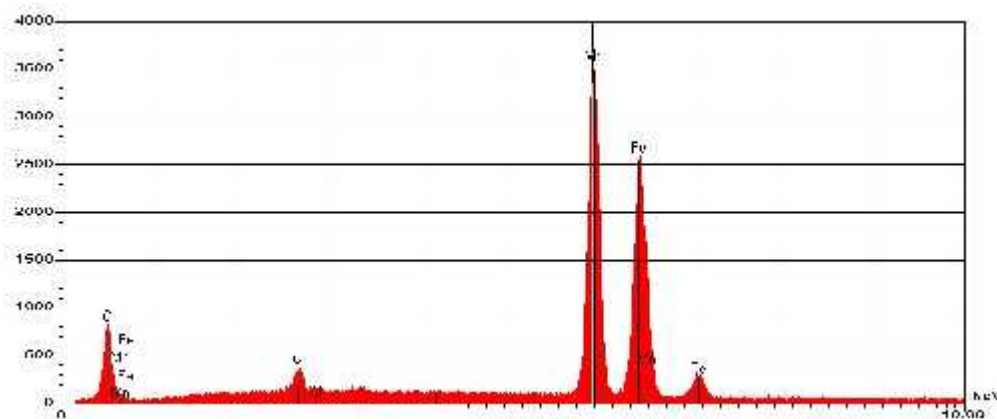


Figura 29. Espectro del depósito de manganeso correspondiente a la micrografía de la figura 28b.

III.6 CONCLUSIONES

El estudio del electrodepósito de Mn sobre un electrodo de Fe-mecc por VC acoplada a la MECC, permitió proponer que la especie de manganeso (II) predominante en la solución es $MnCl_4^{2-}$. Asimismo se propone que el depósito de Mn, durante el barrido anódico, no se oxida electroquímicamente sino a partir de una reacción química.

Los resultados presentados por MECC muestran que la reducción del medio (formación de OH^-), ocasiona la reacción química de formación de $Mn(OH)_2\downarrow$ precipitando sobre la superficie del electrodo y sobre el depósito de Mn. Al oxidarse el Mn ocasiona el desprendimiento del precipitado de $Mn(OH)_2\downarrow$ que se formó sobre el depósito, y la otra fracción permanece sobre la superficie del electrodo de Fe-mecc.

Al adicionar PEG8 en la solución, muestra un aumento de Δm , al incrementar la concentración de PEG8. Esto sugiere que PEG8 favorece la reducción de manganeso y la reducción de medio. Sin embargo no se puede conocer, en que grado se favorece un proceso y otro. La técnica de masogramas, permitió proponer que PEG8, no forma complejos estables con el Mn(II) que sean predominantes en la solución, en las condiciones empleadas, por lo que la reacción propuesta en el estudio termodinámico del capítulo I, para la reducción de la especie electroactiva sigue siendo válida.

Los recubrimientos de Mn en ausencia y en presencia de PEG8, presentan una coloración café característica de la oxidación del Mn(0) a Mn(II) o Mn(IV), probablemente como $MnO_x(OH)_{2-x}$ ($x = 0 - 2$) y la oxidación de $Mn(OH)_2\downarrow$ a $MnO(OH)$. Esto se confirma con el análisis por EDX donde se observa, la presencia de oxígeno.

El análisis por SEM del depósito de Mn obtenido en ausencia de PEG8, muestra que el recubrimiento no es compacto, ni adherente. En presencia de PEG8, el recubrimiento obtenido fue más compacto comparado con el obtenido en ausencia de PEG8 y al incrementar la concentración de PEG8, el recubrimiento fue más homogéneo. Sin embargo estos depósitos carecen de valor industrial, ya que no llenan los requerimientos para un depósito utilizado en la industria automotriz o como depósito decorativo.

Referencias Bibliográficas

- [1] R. M. Dell and D.A.J. Rand, 'Understanding Batteries' (RSC, Cambridge, 2001).
- [2] M. Sagiya, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara and U. Fukuda, *Plat. Surf. Finish.* November(1987)77.
- [3] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta* 46(2000)395.
- [4] PH. Petitpierre, CH. Comninellis and E. Plattner, *Electrochim. Acta* 35(1990)281.
- [5] S. Rodriguez, N. Munichandraiah, A. Shukla, *J. Appl. Electrochem.* 28(1998)1235.
- [6] S. Bodoardo, J. Brenet, M. Maja and P. Spinelli, *Electrochim. Acta* 39(1994)1999.
- [7] B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddami, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 46(2001)2487.
- [8] B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, *Surf. Coat. Technology* 154(2002)294.
- [9] 'Manganese in Recommended Dietary Allowance', National Academy of Sciences, Washington, 2001.
- [10] 'Encyclopedia of electrochemistry of the elements', Vol. 6, ed. by A.J. Bard (Dekker, New York, 1976).
- [11] M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. Machado, *Electrochem. Commun.* 2(2000)692.
- [12] F. Gloaguen, J.K. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 467(1999)186.
- [13] A. Zolfaghari, B. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta* 47(2002)1173.
- [14] G. A. Snook, A. M. Bond, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 526(2002)1.
- [15] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, 'Standard Potentials in Aqueous Solution' (Dekker, New York, 1985).
- [16] W.H. Kao, V.J. Weibel, *J. Appl. Electrochem.* 22(1992)21.
- [17] F.A. Cotton y G. Wilkinson, 'Química Inorgánica Avanzada' (Limusa, México, 1997)
- [18] D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau and Ph. Refait, *Thin Solid Films*, 424(2003)171.
- [19] D. Pletcher 'A First Course in Electrode Processes', (ECC, Great Britain, 1991).
- [20] J. Gong and G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002)209.
- [21] J. W. Dini, 'Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates' (Noyes Publications, USA, 1993).
- [22] G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, *Plat. Surf. Finish.* June(2002)84.
- [23] G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega Borges, Y. Meas, *J. Appl. Electrochem.* 31(2001)685.

III.1 INTRODUCCIÓN

Desde un punto de vista tecnológico, los recubrimientos de manganeso son muy importantes, ya que éstos son utilizados en diferentes áreas industriales como por ejemplo, en la fabricación de baterías secas [1], y en la industria automotriz [2], para proteger el acero contra la corrosión.

El recubrimiento de manganeso utilizado en la fabricación de baterías es el dióxido de manganeso (MnO_2) y ha sido extensamente investigado, principalmente por su importante aplicación como cátodo en baterías primarias. Diversos autores han estudiado la oxidación y reducción electroquímica del MnO_2 , en soluciones ácidas y alcalinas a base de sulfatos [3-7], encontrando diferentes estados de oxidación (III, IV, VII). Sin embargo, los mecanismos propuestos en la literatura para la oxidación y la reducción de MnO_2 se basan en diferentes supuestos, lo que lleva a contradicciones y/o conclusiones ambiguas.

Recientemente ha aumentado el interés en el estudio del electrodepósito de manganeso, ya que al ser aleado con el cinc provee mejor protección contra la corrosión [8]. Además el manganeso es considerado como un elemento no tóxico e indispensable para la salud humana [9], por lo que se presenta como una alternativa no tóxica para la sustitución de níquel en la aleación Zn-Ni. Uno de los principales problemas para llevar a cabo el electrodepósito de manganeso es que su potencial de reducción es muy catódico, muy cercano al potencial de evolución de hidrógeno, por lo que se tiene una gran interferencia de éste para obtener el depósito.

En este capítulo se realiza el estudio de la oxidación de Mn (II) a MnO_2 y el estudio de reducción de Mn (II) para obtener electrodepósitos de manganeso en presencia de iones Cl^- y ácido bórico, sobre un electrodo de Pt-mecc. Para el caso del electrodepósito de manganeso se estudia la influencia de PEG8, sobre un electrodo de Fe-mecc. Para estos estudios se utilizó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica acoplada con la microbalanza de cristal de cuarzo. La microbalanza de cristal de cuarzo tiene la cualidad de no responder a los procesos de oxidación/reducción de formación de gases (H_2 y O_2), por lo que será de gran ayuda para obtener información complementaria sobre el mecanismo de deposición y su disolución.

III.2.1 Estudio por Voltamperometría cíclica.

El estudio electroquímico de la oxidación de Mn (II), fue realizado en una solución S_0 (2.8 M de KCl + 0.4 M H_3BO_3) + 0.6 M $MnCl_2$ (S_0 + 0.6 M $MnCl_2$) sobre un electrodo pulido de Pt/Ti soportado en un cristal de cuarzo de 5MHz corte AT (Pt-mecc). Antes del estudio electroquímico, se realizó la caracterización del electrodo, obteniendo el perfil característico de Pt en 1.0 M de H_2SO_4 . El área real (A_r) del electrodo se obtuvo a partir de la cantidad de carga de hidrógeno adsorbido, obteniendo un A_r de 6.01 cm^2 y un factor de rugosidad de $f_r = 4.38$. Los detalles se presentan en el Anexo III.

El barrido de potencial se realizó en diferentes intervalos; fijando el límite de potencial catódico en -0.45 V/ ECS y variando el límite de potencial anódico en diferentes valores (0.9, 1.0, 1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS). Se realizaron tres ciclos continuos de potencial, hasta estabilizar el perfil de Pt a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Los resultados presentados en las gráficas corresponden a los valores obtenidos en el segundo ciclo.

III.2.1.a Intervalo de potencial de - 0.45 a 0.9 V/ ECS.

La figura 1 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos en ausencia (S_0) y en presencia de manganeso (S_0 + 0.6 M $MnCl_2$) en el intervalo de -0.45 a 0.9 V/ ECS.

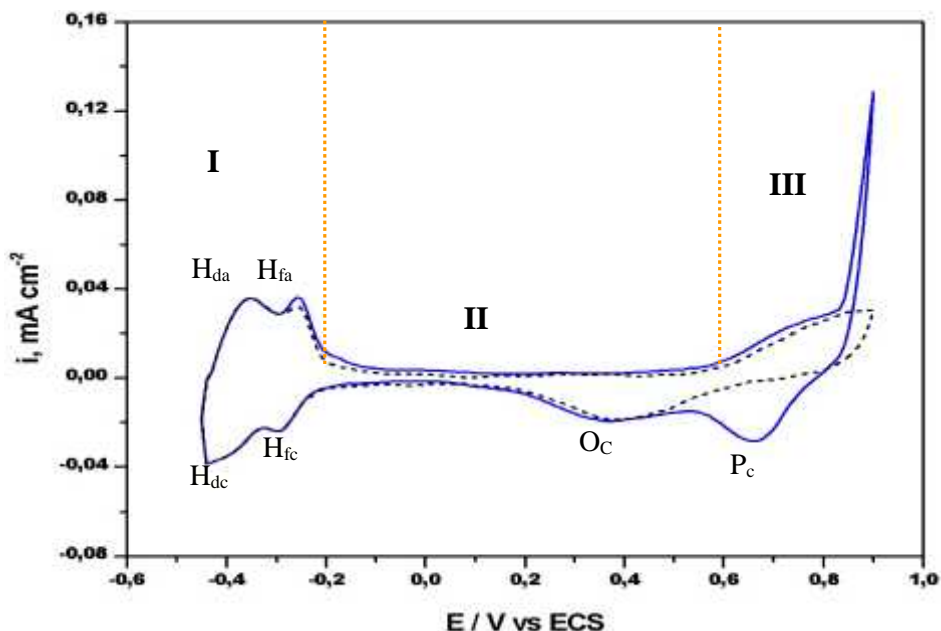


Figura 1. (.....) Voltamperograma obtenido a partir de una solución S_0 . (—) Voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución S_0 + 0.6 M $MnCl_2$ sobre Pt-mecc, a 50 $mV s^{-1}$.

Para su estudio, las curvas se dividen en tres regiones: **la región I**, de -0.45 a -0.2 V/ ECS, que corresponde a la región de electroadsorción y desorción de hidrógeno, **la región II**, de -0.2 a 0.6 V/ ECS, corresponde a la región de carga de la doble capa. **La región III**, de 0.6 a 0.9 V/ ECS, corresponde a la formación de la película de óxido de platino (PtO). Asimismo, en esta región de potencial, se observa la oxidación de manganeso (II), cuando éste está presente en la solución.

III.2.1.a1 Estudio en ausencia de manganeso

En la **región I**, en dirección anódica, se observa el proceso de electrodesorción de hidrógeno y se caracterizan por la presencia de dos picos anódicos (H_{da} y H_{fa}). En dirección catódica, se observa el proceso de electroadsorción de hidrógeno y sus dos picos catódicos (H_{dc} y H_{fc}). Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.1. En la **región II**, se observa un intervalo amplio de potencial, que corresponde a la carga de la doble capa. Este efecto es debido a la adsorción específica de iones cloruro y moléculas de agua que desplazan la formación del óxido de platino hacia potenciales más anódicos, como ya se demostró en la sección II.3.2.

En la **región III**, en dirección anódica, se observa un incremento de corriente debido a la formación de la película de PtO. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.3.2. Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica se observa la reducción de la película de PtO (pico O_c). Su comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.3.2.

III.2.1.a2 Estudio en presencia de manganeso

En la **región I** y **II**, se observa un comportamiento similar al observado en ausencia de manganeso. En la **región III**, en dirección anódica, se observa un incremento de corriente, a partir de 0.6 V/ ECS, debido a la formación de la película de PtO. Posteriormente cuando el potencial fue de $E = 0.84$ V/ ECS, se observa un incremento brusco de corriente, debido al comienzo de la oxidación de manganeso (II).

Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, se observa la formación de un pico (P_c), asociado a la reducción del óxido de manganeso, formado durante el barrido anódico. Esta afirmación se basa en el hecho de que en ausencia de

manganeso, no se observa el pico P_c . Posteriormente, se observa la reducción de la película de PtO (pico O_c).

III.2.1.b Inversiones de potencial en el intervalo de - 0.45 a 1.6 V/ ECS.

Con el propósito de determinar el comportamiento de Mn (II) a potenciales más anódicos se realizaron barridos de potencial en diferentes intervalos, variando el límite de potencial de inversión (E_λ) anódico (0.9, 1.0, 1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS). La figura 2 muestra los voltamperogramas obtenidos con diferentes potenciales de inversión en una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$. La línea punteada corresponde al voltamperograma obtenido en una solución S_0 , cuando $E_\lambda = 1.2 \text{ V/ ECS}$.

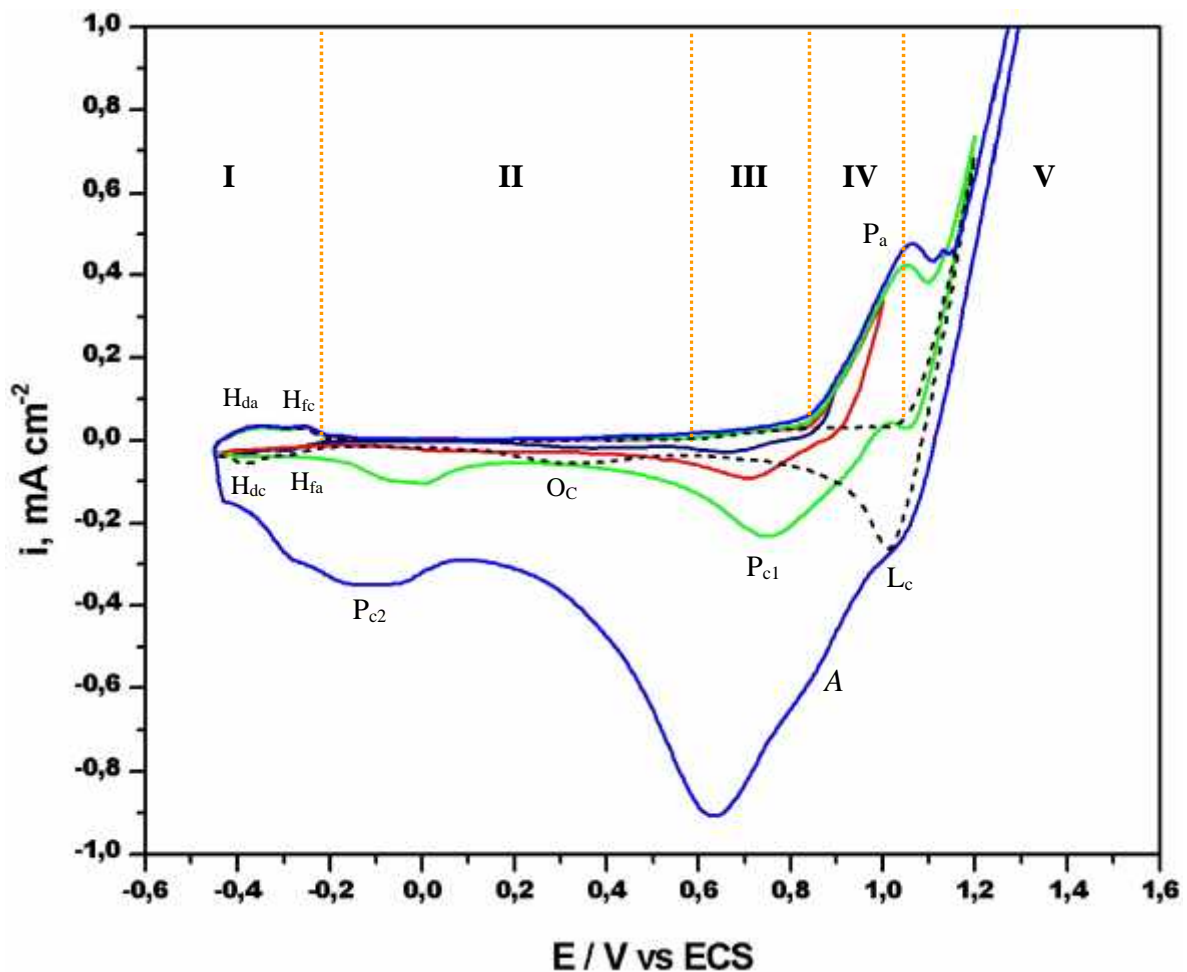


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ sobre Pt-mecc a 50 mV s^{-1} con diferente potencial de inversión. (—) $E_\lambda = 0.9 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.0 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.2 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.6 \text{ V/ ECS}$. (.....) Voltamperograma de Pt-mecc en S_0 a un $E_\lambda = 1.2 \text{ V/ ECS}$.

Para mayor claridad, el estudio de las curvas se dividen en cinco regiones: la **región I**, de -0.45 a -0.2 V/ ECS, corresponde a la región de electroadsorción y desorción de hidrógeno, la **región II**, de -0.2 a 0.6 V/ ECS, corresponde a la región de carga de la doble capa, la **región III**, de 0.6 a 0.84 V/ ECS, corresponde a la formación de la película de PtO, la **región IV**, de 0.84 a 1.05 V/ ECS, corresponde a la oxidación de manganeso (II), la **región V**, de 1.05 a 1.6 V/ ECS, corresponde a la oxidación de manganeso (II) junto con la oxidación de iones cloruro.

III.2.1.b1 Estudio de la parte anódica del voltamperograma

En la **región I**, **II** y **III**, se observa que las curvas presentan el comportamiento observado en presencia de manganeso descrito anteriormente en la sección III.2.1.a2.

En la **región IV**, se observa la formación de un pico P_a , asociado a la oxidación de manganeso (II) a $MnO(OH)$. Diversos autores [3-4] han propuesto que el mecanismo de formación de $MnO(OH)$ es de tipo Electroquímico-Químico: donde se presenta una reacción electroquímica (1) formando una especie intermediaria Mn^{3+} ; esta especie puede reaccionar químicamente formando una especie hidrolizada sobre la superficie de platino (película de $MnO(OH)$), como lo indica la reacción química (2).



A potenciales de inversión más anódicos (**región V**), se observa un importante incremento de corriente debido a dos procesos de oxidación: a la oxidación de la película de $MnO(OH)$ a MnO_2 y a la oxidación de iones cloruro a Cl_2 . El mecanismo de formación del electrodeósito de MnO_2 , propuesto por diversos autores [3-4] es a partir de la oxidación electroquímica de la película de $MnO(OH)$ (reacción 3). La oxidación electroquímica de iones cloruro a Cl_2 sobre la superficie de platino, ocurre en el intervalo de potencial de 1.05 a 2.0 V/ECS, como lo indica la reacción (4) [10].

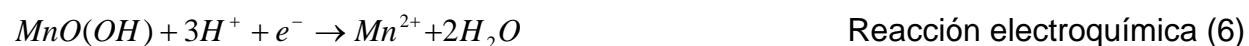


Por lo tanto el mecanismo completo para la formación del electrodepósito de MnO₂ es de tipo Electroquímico-Químico-Electroquímico (EQE) de acuerdo a las reacciones (1), (2) y (3) [3-4]. La reacción global del proceso de oxidación del electrodepósito de MnO₂ es la siguiente [3-4]:



III.2.1.b1 Estudio de la parte catódica del voltamperograma

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica, a potenciales de inversión menores a $E_\lambda = 1.0$ V/ ECS, se observa la formación de un pico P_{c1} asociado a la reducción de la película de MnO(OH). Diversos autores sugieren la reducción electroquímica de la película de MnO(OH) a Mn²⁺ de acuerdo a la reacción (6) [3-5]. Es interesante hacer notar que al terminar el barrido de potencial la superficie de platino regresa al perfil característico en ausencia de manganeso. Esto indica que se reduce completamente la película de MnO(OH) formada en el barrido anódico. Posteriormente ocurre la reducción de la película de PtO (pico O_c), aunque no se observa claramente en la figura 2 debido a la escala, sin embargo en la figura 1 el efecto es claro.



A potenciales de inversión mayores a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4, y 1.6 V/ ECS), se observa la reducción del MnO₂ en dos picos P_{c1} y P_{c2} y una onda A, acompañados de la reducción del Cl₂ residual sobre el sustrato (pico L_c).

Es importante mencionar que estudios realizados en medio ácido a base de sulfatos [5], reportan dos picos de reducción representados por la reacción (6) (en 0.4 V/ECS) y (7) (en 0.9 V/ECS), sin embargo en este estudio, se observa únicamente el pico de reducción, P_{c1} (en 0.7 V/ECS). Esto implica que en presencia de cloruros la reducción del electrodepósito de MnO₂, presenta un mecanismo diferente al reportado en medio ácido a base de sulfatos. El pico P_{c2} (en -0.1 V/ECS) y la onda A (en el intervalo de 0.7 a 1.0 V/ ECS), no han sido reportados en la literatura, por lo que se requiere más información para asociarle un proceso.



Asimismo se observa al terminar el barrido de potencial, un depósito de color café, sobre la superficie de platino, cuando se realizan potenciales de inversión mayores a 1.0 V/ ECS.

Para verificar el mecanismo de oxidación y proponer un mecanismo de reducción del dióxido de manganeso se realizaron estudios por MECC a diferentes potenciales de inversión.

III.2.2 Estudio por MECC.

Los resultados de la microbalanza obtenidos simultáneamente con VC a diferentes potenciales de inversión, permiten obtener mayor información sobre los procesos químicos o electroquímicos que están ocurriendo sobre la interfase metal/solución.

III.2.2.a Intervalo de potencial de - 0.45 a 0.9 V/ ECS.

La figura 3 muestra los cambios de masa (Δm) en ausencia (S_0) y en presencia de manganeso ($S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$) por unidad de área en función del potencial, en el intervalo de potencial de -0.45 a 0.9 V/ ECS. Estos cambios de masa fueron medidos simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 1. En la figura 3 el offset de masa se fijó en $E = -0.45 \text{ V/ ECS}$. Para su estudio, las curvas se dividen en los intervalos descritos en la sección III.2.1.a.

III.2.2.a1 Estudio en ausencia de manganeso

Barrido de potencial en dirección anódica.

En la **región I** (Fig. 3, línea punteada), se observa un incremento de masa en la superficie de platino, debido a la adsorción de moléculas de agua, las cuales

sustituyen al hidrógeno adsorbido [11-12]. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.2.

En la **región II**, se observa un ligero incremento de masa, asociado a la adsorción de aniones y moléculas de agua sobre la superficie de Pt [12-13]. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.2.

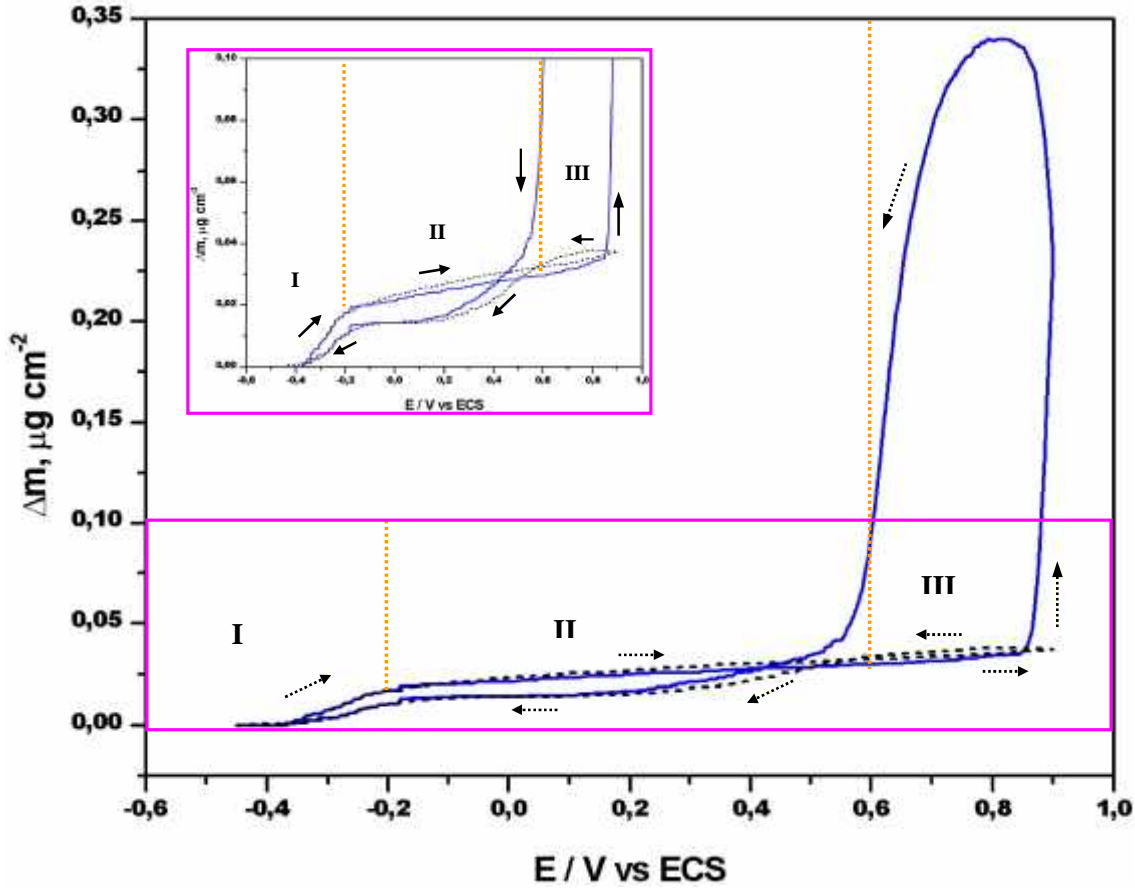


Figura 3. Datos de la MECC sobre Pt-mecc registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la Fig.1. (.....) S_0 y (—) $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ a 50 mV s^{-1} .

En la **región III**, en dirección anódica, se observa un ligero incremento de masa debido a la formación de la película de PtO. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.2.

Barrido de potencial en dirección catódica

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_\lambda = 0.9 \text{ V/ ECS}$ (Fig. 3, línea punteada), el Δm disminuye, en el intervalo de 0.9 a 0.2 V/ ECS, debido a la reducción de la película de PtO. Posteriormente en el intervalo de 0.2 a -0.2 V/ ECS, se observa una ligera disminución de masa, asociada a la desorción de aniones y moléculas de agua. En el intervalo de -0.2 a -0.45 V/ ECS, se observa una

disminución de masa, debido a la desorción de moléculas de agua durante la electroadsorción de hidrógeno. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.2.

Al final del barrido de potencial el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial demuestra que en el proceso global observado no existe masa acumulada y que no se disuelve el electrodo de Pt, cuando el potencial de inversión fue de $E_{\lambda} = 0.9 \text{ V/ ECS}$.

III.2.2.a2 Estudio en presencia de manganeso

Barrido de potencial en dirección anódica

En la **región I** y **II** (Fig.3 línea continua), se observa un comportamiento similar al observado en ausencia de manganeso (ver recuadro).

En la **región III**, se observa un ligero incremento de masa debido a la formación de la película de PtO. Posteriormente cuando el potencial fue de $E = 0.84 \text{ V/ ECS}$, se observa un incremento brusco de masa comparado con el observado en ausencia de manganeso. Este incremento de masa es asociado al inicio de la formación de la película de MnO(OH). Como ya se mencionó anteriormente el mecanismo de formación de MnO(OH), involucra dos etapas: la oxidación electroquímica de Mn^{2+} a Mn^{3+} (reacción 1) y la reacción química de Mn^{3+} formando una película de MnO(OH) sobre la superficie de platino (reacción 2).



Barrido de potencial en dirección catódica

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_{\lambda} = 0.9 \text{ V/ ECS}$ (Fig. 3 línea continua), se observa un incremento de masa, debido a la formación de la película de MnO(OH) hasta un potencial de $E = 0.84 \text{ V/ ECS}$. Posteriormente se observa un decremento importante de masa, en el intervalo de 0.84 a 0.5 V/ ECS, asociado a la reducción de la película de MnO(OH) a Mn^{2+} , como lo indica la reacción (6).



En el intervalo de potencial de 0.5 a 0.2 V/ ECS, se observa un ligero decremento en masa, debido a la reducción de la película de PtO. En el intervalo de potencial de 0.2 a -0.45 V/ ECS, los valores de Δm se traslapan completamente con los valores en ausencia de manganeso. Esto indica que en estas condiciones, el manganeso no interfiere en el proceso de desorción de moléculas de agua durante la electroadsorción de hidrógeno sobre Pt.

Al final del barrido de potencial el Δm regresa al valor inicial. El hecho de que la masa final sea la misma que la masa inicial, demuestra que en el proceso de oxidación/reducción de Mn (II) en estas condiciones, no existe masa acumulada y que no se disuelve el electrodo de Pt.

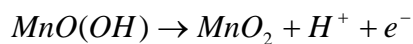
III.2.2.b Estudio en presencia de manganeso con diferentes potenciales de inversión, en el intervalo de - 0.45 a 1.6 V/ ECS.

La figura 4 muestra los cambios masa (Δm) en presencia de manganeso ($S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$) por unidad de área en función del potencial, con diferentes potenciales de inversión: $E_\lambda = 0.9, 1.0, 1.2, 1.4$ y 1.6 V/ ECS . Estos cambios de masa fueron medidos simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 2. En la figura 4 el offset de masa se fijó en $E = -0.45 \text{ V/ ECS}$. La línea punteada muestra el Δm vs E obtenido en una solución S_0 , cuando $E_\lambda = 1.6 \text{ V/ ECS}$. Para su estudio, las curvas se dividen en los intervalos de potencial descritos en la sección III.2.1.b.

III.2.2.b1 barrido de potencial en dirección anódica

En la **región I, II, III y IV** (Fig. 4, recuadro), se observa que las curvas presentan el comportamiento observado en presencia de manganeso descrito anteriormente en la sección III.2.2.a2.

En la **región V**, se observa un cambio de pendiente ($\Delta m/\Delta E$), con respecto a la **región IV**. La pendiente de la **región V** es menor en comparación con la pendiente de la **región IV**, lo cual indica un incremento de masa más lento. El incremento de masa de la **región V**, es asociado al electrodeposición de dióxido de manganeso (MnO_2). Como ya se mencionó anteriormente el mecanismo de formación del electrodeposición de MnO_2 , es a partir de la oxidación electroquímica de la película MnO(OH) , como lo indica la reacción (3).



Reacción electroquímica (3)

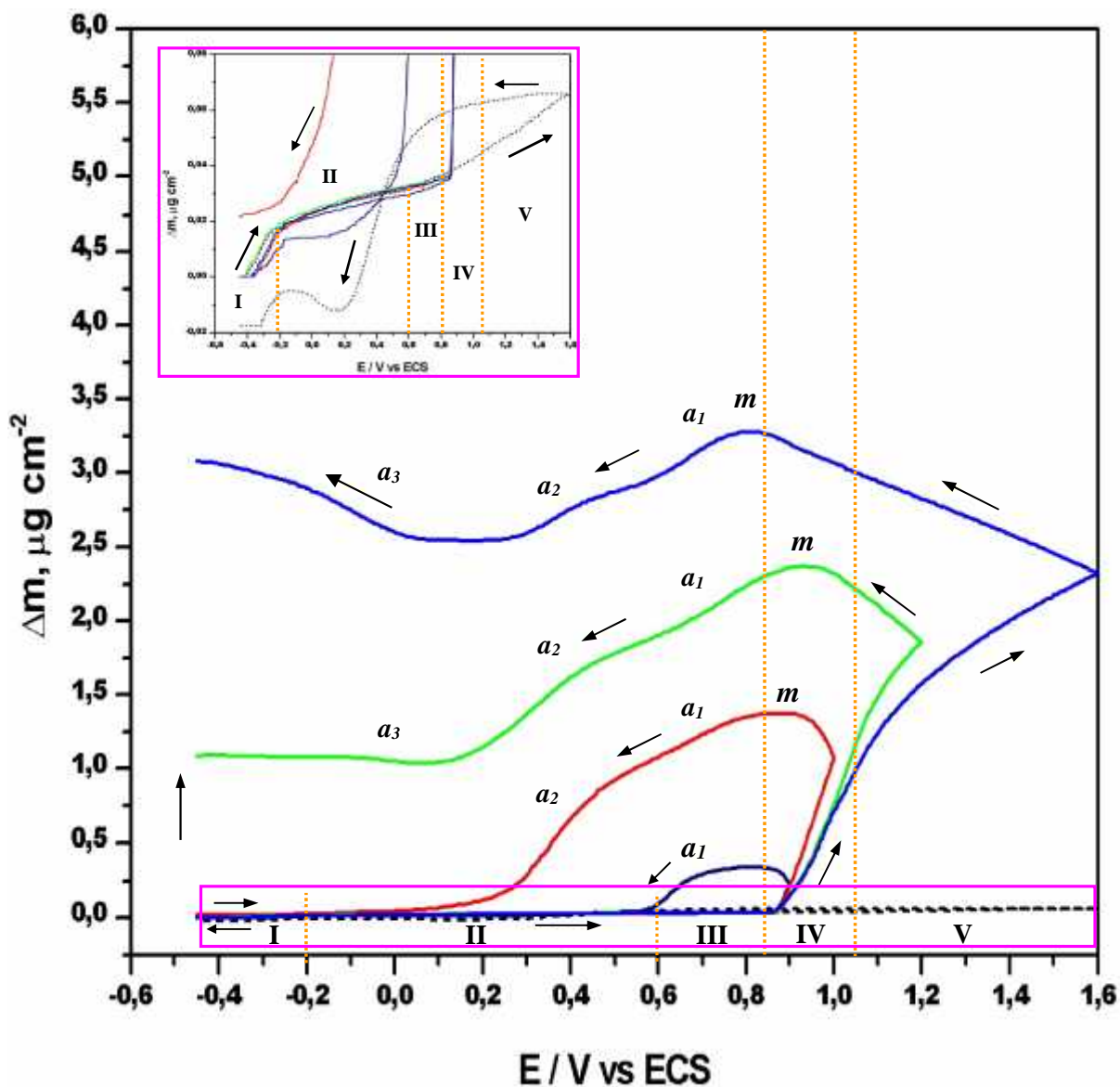


Figura 4. Datos de la MECC sobre Pt-mecc registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la Fig.2. (—) $E_{\lambda} = 0.9 \text{ V}$, (—) $E_{\lambda} = 1.0 \text{ V}$, (—) $E_{\lambda} = 1.2 \text{ V}$, (—) $E_{\lambda} = 1.6 \text{ V/ ECS}$. (.....) S_0 a $E_{\lambda} = 1.6 \text{ V}$.

III.2.2.b2 barrido de potencial en dirección catódica

Con el propósito de estudiar la reducción del electrodeposición de MnO_2 , se realizaron diferentes potenciales de inversión: $E_{\lambda} = 1.0, 1.2, 1.4$ y 1.6 V/ ECS , registrando los cambios de masa por unidad de área en función del potencial (Fig. 4).

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_{\lambda} = 1.0$ V/ ECS (Fig.4), se observa un incremento de Δm hasta alcanzar un máximo (m). Este incremento de Δm , es asociado a la formación de MnO_2 que continua depositándose sobre la superficie de Pt. Asimismo al incrementar el potencial de inversión a valores mayores a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4 y 1.6 V /ECS), se observa un incremento de Δm , lo cual indica más formación de MnO_2 sobre la superficie de Pt.

A potenciales más catódicos que el potencial del pico m , se observa una disminución de Δm formando dos ondas: onda a_1 , en el intervalo de potencial de 0.8 a 0.5 V/ ECS y onda a_2 , en el intervalo de potencial de 0.5 a 0.1 V/ ECS. En el intervalo de potencial donde se forma la onda a_1 , se observa el pico P_{c1} en el voltamperograma de la figura 2, esto indica que la variación de masa de la onda a_1 , es debida a un proceso faradáico, que corresponde al pico P_{c1} . Por otra parte comparando el gráfico Δm vs. E y el voltamperograma de la figura 2, se observa que no existe un pico en el voltamperograma asociado a la onda a_2 , por lo que el proceso observado en la onda a_2 corresponde a un proceso no faradáico, es decir que ocurre una reacción química de disolución, ya que se observa una disminución de Δm . Es importante hacer notar que la onda a_2 se forma cuando el potencial de inversión fue mayor a 0.9 V/ ECS. De acuerdo a este resultado se demuestra que a potenciales mayores a $E > 0.9$ V/ ECS, inicia la oxidación de la película de $MnO(OH)$ a MnO_2 ; por lo tanto la onda a_2 , esta directamente relacionada con el electrodepósito de MnO_2 .

En el intervalo de potencial de 0.1 a -0.45 V/ ECS y cuando el potencial de inversión fue mayor a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4 y 1.6 V /ECS), se observa un incremento de Δm , formando una onda a_3 . Comparando el gráfico Δm vs. E y el voltamperograma de la figura 2, se observa que la onda a_3 corresponde al pico P_{c2} del voltamperograma, por lo que el proceso observado en la onda a_3 es debida a un proceso faradáico. Por esta razón la onda a_3 puede asociarse a una reacción electroquímica de reducción con ganancia de masa.

Al final del barrido el Δm no regresa al valor inicial y existe una masa acumulada ($\Delta m > 0$) sobre la superficie de Pt, que se incrementa con el potencial de inversión.

Para verificar el mecanismo de oxidación y proponer un mecanismo de reducción del proceso del MnO_2 se construyeron gráficas $d\Delta m dt^{-1}$ vs. E , con diferentes potenciales de inversión. Estas gráficas son conocidas como masogramas (ver Anexo IV). Donde $d\Delta m dt^{-1}$ es la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo. Cuando este parámetro es graficado contra el potencial de electrodo, es completamente análogo a un voltamperograma. Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, es posible distinguir cambios de masa debido a procesos faradaicos como no faradaicos, como es el caso de las reacciones químicas [14].

III.2.3 Masogramas.

III.2.3.a Intervalo de potencial - 0.45 a 0.9 V / ECS.

La figura 5 muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$, en el intervalo de -0.45 a 0.9 V/ ECS y su correspondiente masograma ($d\Delta m dt^{-1}$ -E). La línea punteada corresponde al masograma obtenido a partir de una solución S_0 , cuando $E_\lambda = 0.9 \text{ V/ ECS}$. Para su estudio las curvas se dividen en los intervalos descritos en la sección III.2.1.a.

III.2.3.a1 Estudio en ausencia de manganeso

Barrido de potencial en dirección anódica

En la **región I** (Fig. 5 recuadro, línea punteada), se observa una variación del flujo de masa positivo asociado a la adsorción de moléculas de agua, las cuales sustituyen al hidrógeno adsorbido. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

En la **región II**, se observa un flujo de masa positivo muy pequeño, asociado a la adsorción de aniones y moléculas de agua sobre la superficie de platino [11-12]. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

En la **región III**, se observa un flujo de masa positivo muy pequeño asociado a la formación de la película de PtO . Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

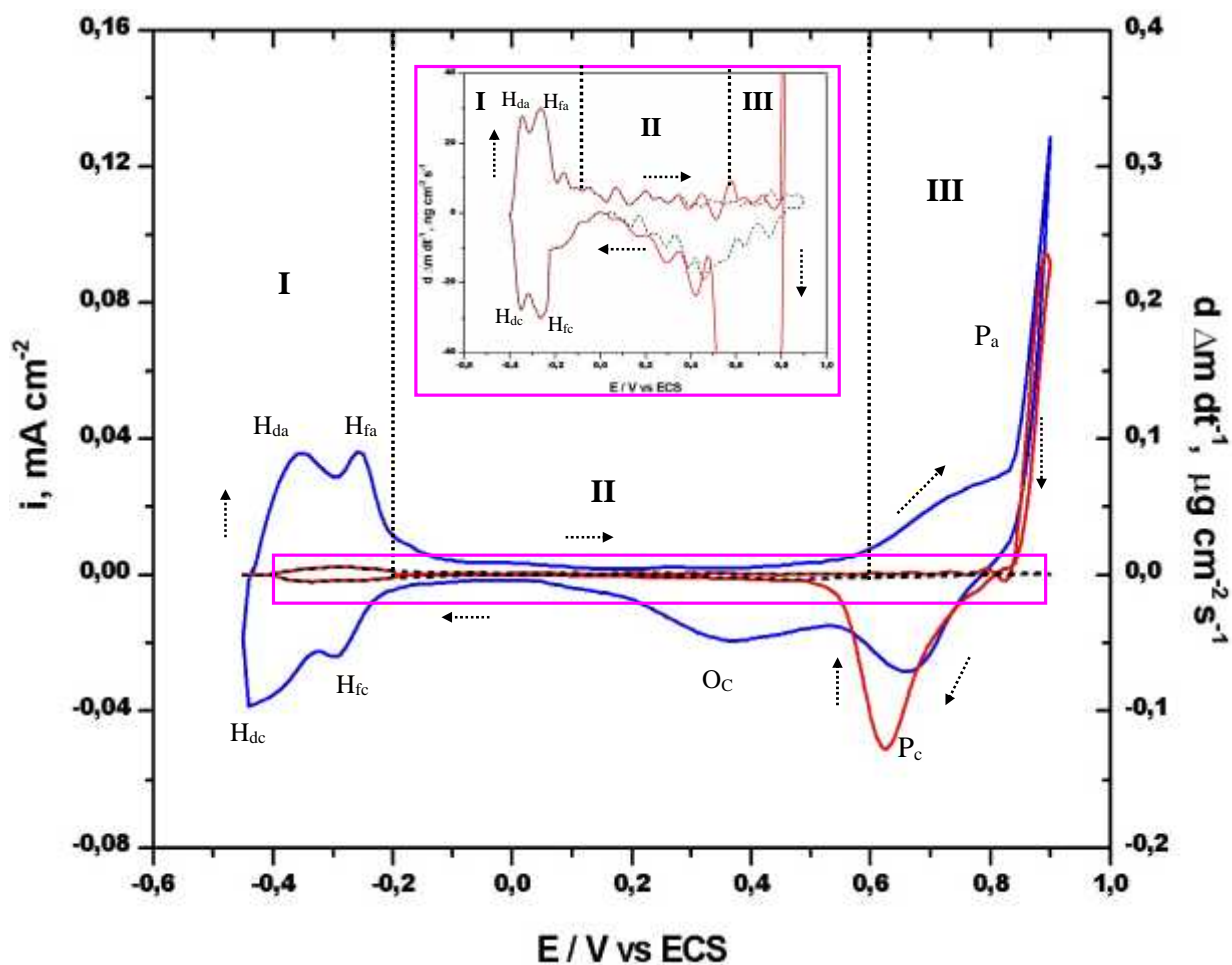


Figura 5. (—) voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ y su correspondiente masograma (—). Recuadro: masogramas a partir de una solución S_0 (.....) y $S_0 + 0.6 \text{ M Mn}^{2+}$ (—).

Barrido de potencial en dirección catódica

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_\lambda = 0.9 \text{ V/ ECS}$ (Fig. 5 recuadro, línea punteada), se observa un flujo de masa negativo asociado a la reducción de la película de PtO. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

En el intervalo de 0.2 a -0.2 V/ ECS , se observa un flujo de masa negativo asociado a la desorción de aniones y moléculas de agua. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

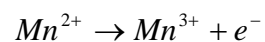
En el intervalo de -0.2 a -0.45 V/ ECS , se observa un flujo de masa negativo asociado a la desorción de moléculas de agua [11-12]. Este comportamiento ha sido descrito en detalle en la sección II.2.3.

III.2.3.a2 Estudio en presencia de manganeso

Barrido de potencial en dirección anódica

En la **región I y II** (Fig.5 recuadro, línea continua), se observa un flujo de masa similar al observado en ausencia de manganeso.

En la **región III**, se observa un flujo de masa positivo muy pequeño asociado a la formación de la película de PtO. Posteriormente cuando el potencial fue de $E = 0.84$ V/ ECS (Fig. 5), se observa un flujo de masa positivo (P_a), más importante en comparación con el flujo de masa obtenido en el proceso de formación de la película de PtO. Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma se observa claramente, que el flujo de masa P_a , es debido a un proceso faradáico. Esto puede ser debido a la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} (reacción 1). Para comprobar esta reacción, se calcula la carga asociada al proceso de oxidación de Mn (II) (Q_{ox}^{MnII}), en el intervalo de potencial de 0.84 a 0.9 V/ ECS a partir del voltamperograma de la figura 5 (restando la carga asociada al proceso de formación de la película de PtO). La Q_{ox}^{MnII} obtenida en el intervalo de potencial, fue de 0.065 mC cm^{-2} . Considerando que la carga es proporcional a la masa depositada de acuerdo a la Ley de Faraday y suponiendo que el Mn^{2+} se oxida a Mn^{3+} (reacción 1), puede obtenerse un valor teórico de masa. El valor de masa obtenido a estas condiciones es de 0.037 μg cm^{-2} . Comparando el valor de masa teórico con el valor de masa obtenido por la microbalanza (0.143 μg cm^{-2}), en el mismo intervalo de potencial, se observa que es mucho menor, por lo que se sugiere que el mecanismo de oxidación en este intervalo es de tipo Electroquímico-Químico: donde se presenta la reacción de oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} (reacción 1), y la formación de la película de $MnO(OH)$ (reacción 2). Además la película de $MnO(OH)$ puede tener presente moléculas de agua, ya que en estudios por microbalanza del manganeso en medio alcalino [7], se ha encontrado que los óxidos o hidróxidos de manganeso pueden estar acompañados de moléculas de agua.



Reacción electroquímica (1)



Reacción química (2)

Por otra parte Bodoardo y col. [6] sugieren la formación de una mezcla de varios óxidos de manera hidratada, reacción (9).



Estos resultados podrían justificar la variación de masa obtenida por la microbalanza.

Barrido de potencial en dirección catódica

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_\lambda = 0.9$ V/ ECS (Fig. 5), se observa un flujo de masa negativo, formando un pico P_c . Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, se observa claramente, que el flujo de masa P_c , es debido a un proceso faradáico. Este resultado sugiere la reducción electroquímica de la película de $MnO(OH) \downarrow$ a Mn^{2+} que se formó durante el barrido anódico (reacción 6).



En el intervalo de potencial de 0.5 a 0.2 V/ ECS (Fig. 5 recuadro, línea continua), se observa un flujo de masa mucho menor en comparación con el flujo de masa debido al proceso de reducción de la película de $MnO(OH) \downarrow$. Este flujo de masa es debido a la reducción de la película de PtO.

En el intervalo de potencial de 0.2 a -0.45 V/ ECS, se observa un flujo similar al observado en ausencia de manganeso. Esto indica que en estas condiciones el manganeso no interfiere en el proceso de desorción de moléculas de agua durante la electro-adsorción de hidrógeno sobre platino y que en el proceso de oxidación/reducción de Mn(II), no existe masa acumulada.

III.2.3.b Estudio en presencia de Manganeso a diferentes potenciales de inversión, en el intervalo de - 0.45 a 1.6 V/ ECS.

La figura 6 muestra una familia de masogramas obtenidos a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$, a diferentes potenciales de inversión: $E_\lambda = 0.9, 1.0, 1.2, 1.4$ y 1.6 V/ ECS y corresponden a la variación de masa de los voltamperogramas mostrados en la figura 2. La línea punteada corresponde al masograma obtenido a partir de una solución S_0 , cuando $E_\lambda = 1.6 \text{ V/ ECS}$. Para su estudio las curvas se dividen en los intervalos descritos en la sección III.2.1.b.

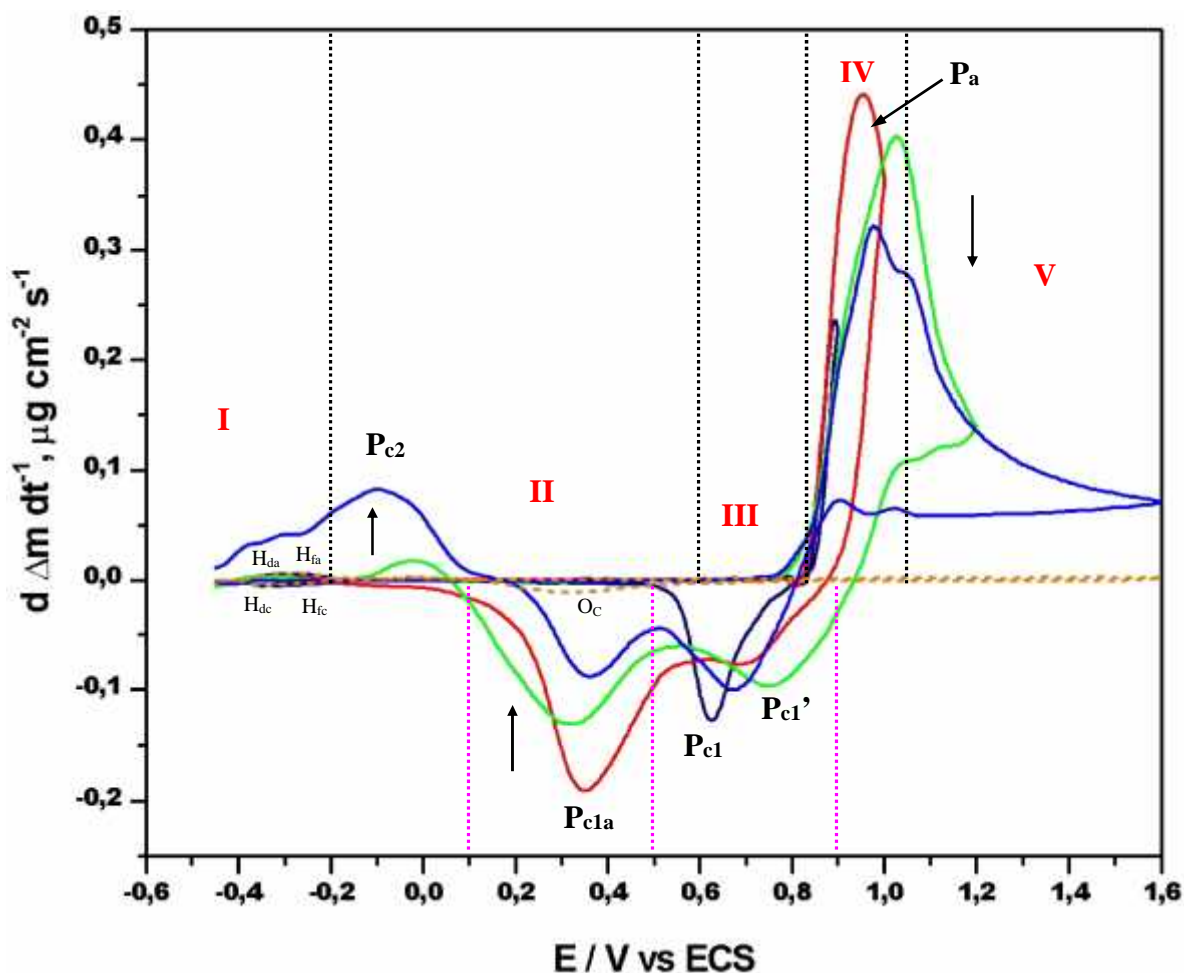


Figura 6. Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 2a. a) (—) $E_\lambda = 0.9 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.0 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.2 \text{ V}$, (—) $E_\lambda = 1.6 \text{ V/ ECS}$. b) (·····) masograma a partir de la Fig. 4b.

III.2.3.b1 Barrido de potencial en dirección anódica

En la **región I, II y III** (Fig. 6), en dirección anódica, se observa que las curvas presentan el comportamiento observado en presencia de manganeso descrito anteriormente en la sección III.2.3.a2.

En la **región IV** (Fig. 6), se observa un flujo de masa positivo, que se incrementa con el potencial hasta alcanzar un máximo, cercano a $E = 1.0 \text{ V/ ECS}$ (formando un pico P_a). Comparando las curvas i - E del voltamperograma de la figura 2 con sus correspondientes Masogramas de la figura 6, se observa claramente que el pico P_a del voltamperograma corresponde al pico P_a del masograma, por lo que el proceso observado es debido a un proceso faradáico. El mecanismo de reacción asociado a este proceso es de tipo electroquímico y se asocia a la oxidación de la película de $\text{MnO(OH)} \downarrow$ para formar el depósito de $\text{MnO}_2 \downarrow$ según la reacción siguiente[3-4]:



En la **región V** (Fig. 6), se observa una disminución en el flujo de masa. Este efecto no se observa en el voltamperograma de la figura 2, debido a la contribución de corriente de oxidación de los iones cloruro a Cl_2 gas. Rodríguez y col. [5], estudiaron el depósito de MnO_2 en medio ácido a base de sulfatos y encontraron que la corriente del pico anódico se incrementa linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), sugiriendo que la reacción de formación del depósito de MnO_2 es controlada por difusión.

En la figura 7 se muestra el esquema del mecanismo de oxidación del manganeso (II), para la formación del electrodeposición de MnO_2 sugerido en medio ácido a base de cloruros: es de tipo Electroquímico-Químico-Electroquímico (EQE), donde se presenta una reacción electroquímica (1) formando una especie intermediaria Mn^{3+} , en el intervalo de potencial de 0.84 a 1.0 V/ ECS; esta especie puede reaccionar químicamente (2) formando una especie hidrolizada sobre la superficie de platino (película de MnO(OH)); esta película se oxida electroquímicamente a potenciales mayores a 1.0 V/ ECS, formando el depósito de MnO_2 (3). La reacción global del proceso de oxidación del electrodeposición de MnO_2 es de acuerdo a la reacción (5) [3].

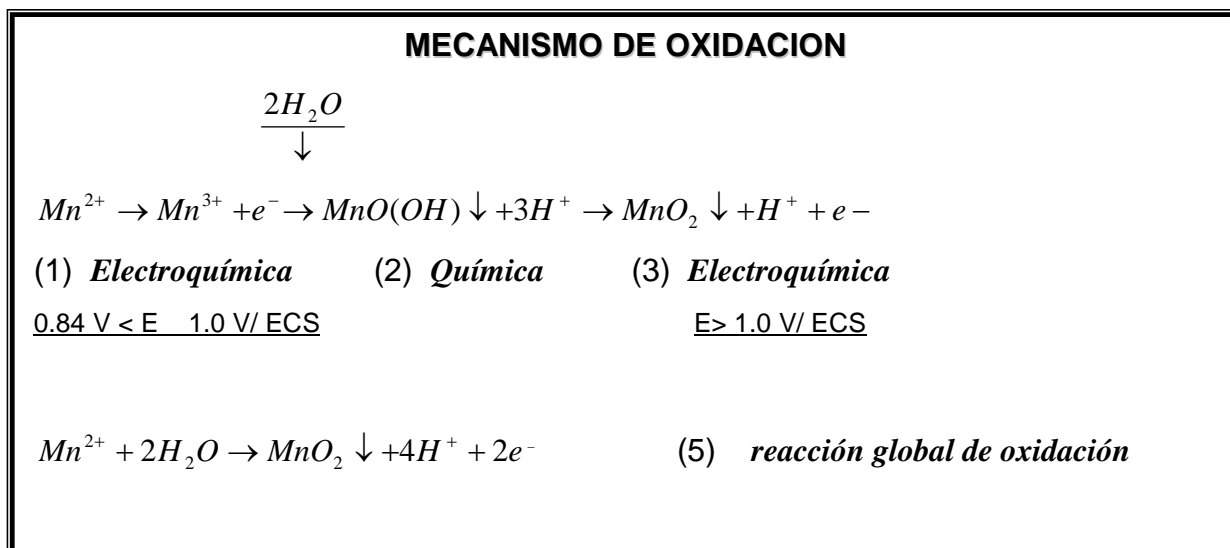


Figura 7. Esquema del Mecanismo de Oxidación del Mn (II) en medio ácido a base de cloruros.

III.2.3.b2 Barrido de potencial en dirección catódica

Con el propósito de proponer un mecanismo de reducción del electrodepósito de MnO_2 , se realizaron diferentes potenciales de inversión: $E_\lambda = 1.0, 1.2, 1.4$ y 1.6 V/ ECS, construyendo sus masogramas (Fig. 6) a partir de los resultados por MECC (Fig.4).

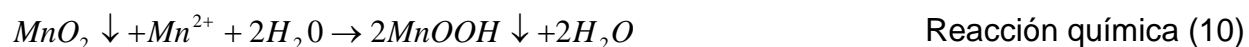
Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica a partir de $E_\lambda = 1.0$ V/ ECS (Fig. 6), se observa un flujo de masa negativo formando un pico P_{c1}' , en el intervalo de potencial de 0.5 a 0.9 V/ ECS. Asimismo se observa que el pico P_{c1}' se desplaza a potenciales más anódicos que el pico P_{c1} cuando se incrementa el potencial de inversión. Por otra parte comparando las curvas i - E del voltamperograma de la figura 2 y sus correspondientes masogramas (Fig. 6), se observa que la onda A del voltamperograma corresponde al pico P_{c1}' del masograma, por lo que el proceso observado es debido a un proceso faradáico. En base al estudio termodinámico del Capítulo I, el MnO_2 (reacción 9) puede reducirse electroquímicamente a Mn_2O_3 formando un depósito sobre la superficie del electrodo. El potencial asociado a la reacción (9), es calculado utilizando la ecuación (1), y sólo es válida en el intervalo de $5.1 \leq pH \leq 14$.



$$E_{MnO_2/Mn_2O_3} = 0.90 - 0.06pH \quad \text{V/ ECS} \quad \text{Ecuación (1)}$$

El valor obtenido es de 0.59 V/ ECS cuando el pH=5.1 y presenta un valor cercano al observado en el pico P_{c2} del masograma de la figura 6 y del voltamperograma de la figura 2. Por lo que se propone que el pico $P_{c1'}$, corresponde a la reacción de reducción de MnO_2 (reacción 9) formando un precipitado Mn_2O_3 , y que durante el barrido de potencial existe un incremento de pH superficial para que sea válida esta reacción electroquímica.

A potenciales más catódicos que el pico P_{c1} , se observa un flujo de masa negativo formando el pico P_{c1a} , en el intervalo de potencial de 0.1 a 0.5 V/ ECS. Comparando las curvas i-E del voltamperograma de la figura 2 con sus respectivos masogramas de la figura 6, se observa que no existe ningún pico asociado al pico P_{c1a} , por lo que el proceso observado en el pico P_{c1a} corresponde a un proceso no faradáico, es decir, que ocurre una reacción química de disolución, ya que se observa un flujo de masa negativo. En este intervalo de potencial se propone que el pico P_{c1a} , corresponde a un proceso completamente químico debido a que el MnO_2 puede reaccionar con el Mn^{2+} para formar la película de $MnO(OH)$ (reacción 10), y ésta reaccionar con iones H^+ para formar el Mn^{3+} (reacción 11) o también el MnO_2 puede formar directamente el Mn^{3+} (reacción 12) sin formar la película de $MnO(OH)$ [16].



En el intervalo de potencial de 0.1 a -0.45 V/ ECS y cuando el potencial de inversión fue mayor a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS), se observa un flujo de masa positivo, formando un pico P_{c2} . Comparando las curvas i-E del voltamperograma de la figura 2 con sus respectivos masogramas de la figura 6, se observa que el pico P_{c2} del voltamperograma corresponde al pico P_{c2} del masograma, por lo que el proceso observado es debido a un proceso faradáico. Asimismo se observa un aumento en la intensidad del pico P_{c2} , mientras que la intensidad del pico P_{c1a} , disminuye al incrementar el potencial de inversión a valores mayores a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS). Este efecto puede explicarse, considerando que disminuyen las reacciones químicas que ocurren en el pico P_{c1a} y se favorece el depósito faradáico que ocurre en

el pico P_{c2}. De acuerdo al estudio termodinámico del Capítulo I, el Mn₂O₃ puede reducirse electroquímicamente a Mn₃O₄, como lo indica la reacción (13) formando un depósito sobre la superficie de Pt.



$$E_{Mn_2O_3 / Mn_3O_4} = 0.448 - 0.06pH \quad \text{V/ ECS} \quad \text{Ecuación (2)}$$

El potencial asociado a la reacción (13), es calculado utilizando la ecuación (2), y solo es válida en el intervalo de $5.1 \leq pH \leq 14$. El valor de potencial obtenido en este intervalo de potencial es de 0 a -0.39 V/ ECS y tiene un valor muy cercano al observado en el pico P_{c2} del masograma de la figura 6 y del voltamperograma de la figura 2. De acuerdo a los resultados se propone que el pico P_{c2}, es debido a la reducción de Mn₂O₃ formando un precipitado de Mn₃O₄ de acuerdo a la reacción (13) y que durante el barrido de potencial existe un incremento de pH superficial para que sea válida esta reacción electroquímica.

En la figura 8 se muestra el esquema del mecanismo de reducción de MnO₂, sugerido en medio ácido a base de cloruros, donde se presentan dos tipos de reacciones a partir del depósito de MnO₂: una reacción electroquímica, en el intervalo de potencial de 0.5 a 0.9 V/ ECS, donde se reduce el depósito de MnO₂ a Mn₂O₃↓ (9) y otra reacción química en el intervalo de potencial de 0.1 a 0.5 V/ ECS, donde el depósito de MnO₂ reacciona con Mn²⁺ para formar Mn³⁺ (10-12).

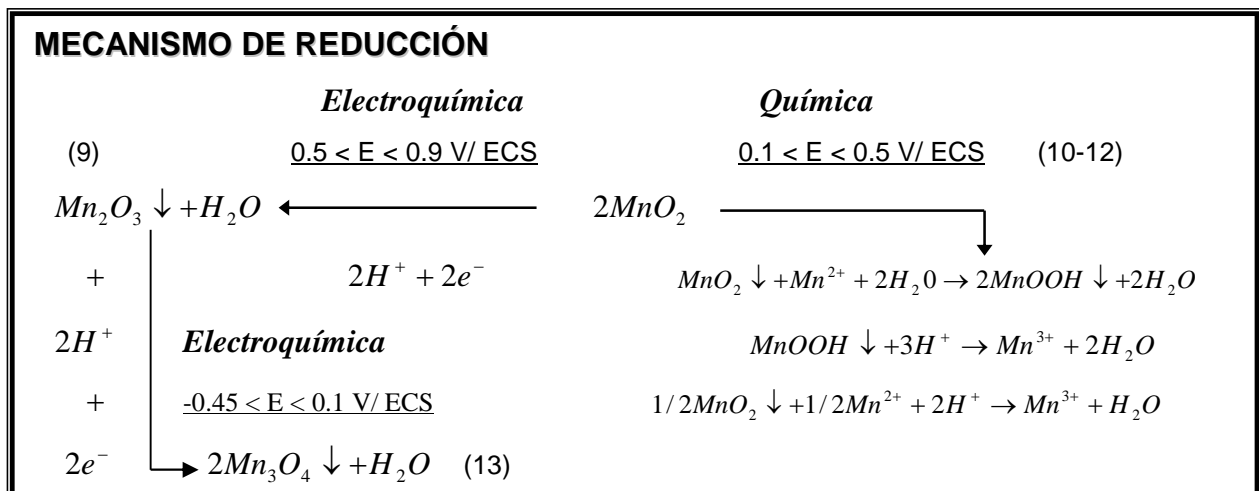


Figura 8. Esquema del Mecanismo de Reducción del depósito de MnO₂ en medio ácido a base de cloruros.

Cuando el potencial de inversión fue mayor a 1.0 V (1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS), el $\text{Mn}_2\text{O}_3 \downarrow$ se reduce electroquímicamente, en el intervalo de potencial de -0.45 a 0.1 V/ ECS, formando el precipitado de $\text{Mn}_3\text{O}_4 \downarrow$ (13) que permanece sobre la superficie de platino, lo que justifica una masa acumulada al final del barrido de potencial (Fig. 4).

III.2.4. Conclusiones.

Es importante mencionar que en la mayoría de los trabajos reportados recientemente en la literatura, sobre el mecanismo de oxidación/reducción del electrodepósito de MnO_2 , se han reportado en medio ácido y alcalino a base de sulfatos [3-7]. Asimismo no se ha empleado la técnica de los masogramas para obtener información complementaria sobre el mecanismo de oxidación/reducción del electrodepósito de MnO_2 .

Los masogramas junto con la gráficas i-E, permitieron relacionar los procesos químicos y electroquímicos, registrados por la MECC que ocurren en la interfase metal solución, en el intervalo de potencial de -0.45 a 1.6 V/ ECS. Asimismo permitieron proponer un mecanismo de oxidación/reducción del electrodepósito de dióxido de manganeso en medio ácido a base de cloruros. El mecanismo de oxidación de Mn(II) a Mn(IV) propuesto es de tipo Electroquímico-Químico-Electroquímico (EQE): donde se presenta una reacción electroquímica (1) formando una especie intermediaria Mn^{3+} ; esta especie reacciona químicamente (2) formando una película de $\text{MnO}(\text{OH}) \downarrow$ sobre la superficie de Pt; esta película se oxida electroquímicamente a $\text{MnO}_2 \downarrow$ (3). El mecanismo propuesto para la reducción del MnO_2 en presencia de cloruros, presenta un mecanismo diferente al reportado en soluciones ácidas [3-5], y depende fuertemente del potencial de inversión (E_λ). El depósito de MnO_2 presenta dos tipos de reacciones de reducción: una reacción electroquímica, pico $P_{c1'}$, donde se reduce el depósito de MnO_2 a Mn_2O_3 (9) y otra reacción química, pico P_{c1a} , donde el depósito de MnO_2 reacciona químicamente con el Mn^{2+} para formar Mn^{3+} (10-12). Cuando el potencial de inversión fue mayor a 1.0 V (1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS), el Mn_2O_3 se reduce electroquímicamente formando el precipitado de $\text{Mn}_3\text{O}_4 \downarrow$, pico P_{c2} , que permanece sobre la superficie de platino.

III.3.1. Estudio por Voltamperometría Cíclica.

Con base en el estudio termodinámico del Capítulo I, la especie predominante a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$, es el tetracloruro de manganeso (MnCl_4^{2-}) y el potencial de reducción de acuerdo a la reacción (14): $\text{MnCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Mn}^0 + 4\text{Cl}^-$ es -1.48 V/ ECS a $\text{pH} = 4.0$. En estas condiciones de trabajo, se realizó el estudio electroquímico del electrodeposición de manganeso, iniciando el barrido de potencial en dirección catódica a partir del potencial de reposo (E_{rep}), en el intervalo de potencial de 0.3 a -1.8 V/ ECS a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , registrando un ciclo continuo de potencial. Antes del estudio electroquímico, se realizó la caracterización del electrodo de Pt-mecc, obteniendo el perfil característico en 1.0 M de H_2SO_4 . Después de caracterizar la superficie de Pt-mecc, se obtuvo el área real del electrodo, a partir de la cantidad de carga de hidrógeno adsorbido, obteniendo un área real de 6.0 cm^2 y un factor de rugosidad de $f_r = 4.38$ (Ver detalles en Anexo III).

La figura 9 muestra los voltamperogramas obtenidos en ausencia (S_0) y en presencia de manganeso ($S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$) sobre Pt-mecc.

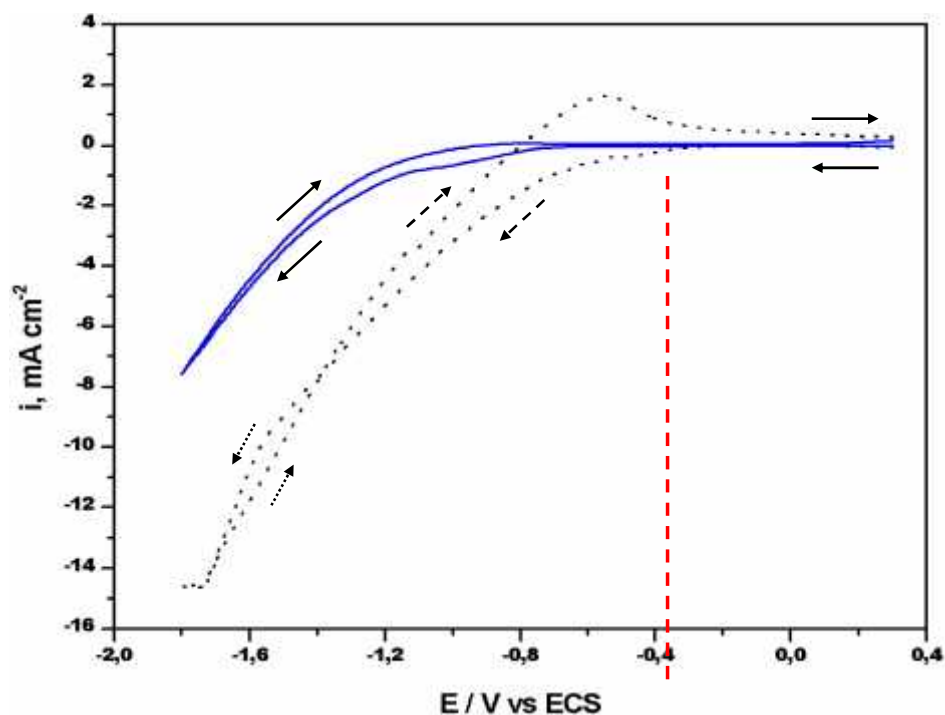


Figura 9. (.....) Voltamperograma obtenido a partir de una solución S_0 . (—) Voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ sobre Pt-mecc, a 50 mV s^{-1} .

III.3.1.a Estudio en ausencia de manganeso

En la figura 9 (línea punteada), en dirección catódica, se observa un incremento de corriente a partir del potencial de $E = -0.4 \text{ V/ ECS}$. Este incremento de corriente es asociado a la reducción del medio en la interfase de platino, ocasionando la evolución de hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Al invertir el barrido de potencial ocurre la reacción electroquímica sugerida por diversos autores [11-12] para la electrodesorción de hidrógeno de acuerdo a la reacción 16.



III.3.1.b Estudio en presencia de manganeso

En la figura 9 (línea punteada), en dirección catódica, se observa que en ausencia de manganeso inicia la reducción del medio a un potencial de -0.4 V/ ECS . Un comportamiento diferente es observado en presencia de manganeso (línea continua), donde el potencial de reducción del medio inicia a un potencial de -0.8 V/ ECS . Por lo que en presencia de manganeso se desplaza el potencial de reducción del medio a potenciales más catódicos, retardando la reacción de evolución de hidrógeno. Asimismo se observa que al final del barrido catódico, en presencia de manganeso (línea continua), la corriente de reducción del medio es mucho menor en comparación a la observada en ausencia de manganeso (línea punteada). Esto indica que la presencia de manganeso inhibe la evolución de hidrógeno.

A potenciales más catódicos que -0.8 V/ ECS , se observa un incremento de corriente, debido a la contribución de dos procesos de reducción: a la reducción del medio en la interfase de platino, ocasionando la evolución de hidrógeno y a la reducción de manganeso. Es importante observar que la corriente de evolución de hidrógeno enmascara la corriente de reducción de manganeso. Este comportamiento es similar al reportado por D. Sylla y col. [18] sobre un electrodo de acero, a partir de

una solución con concentración 2.31 M KCl + 0.4 M H₃BO₃ + 0.707 M MnCl₂ a pH = 4.9 y sugieren que el potencial de reducción de manganeso sobre un electrodo de carbón vítreo es a un potencial de -1.57 V/ ECS.

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC), ha sido empleada simultáneamente con la Voltamperometría, para obtener información sobre los procesos electroquímicos y químicos que ocurren en la interfase metal solución, ya que permite monitorear cambios de masa, debido tanto a procesos faradáicos como no faradáicos. Una de las características de la MECC a diferencia de la Voltamperometría es que no sensa el proceso faradáico de evolución de hidrógeno (oxígeno, cloro, etc), permitiendo observar claramente el proceso de reducción de manganeso sin la interferencia de evolución de hidrógeno como se muestra en la siguiente sección.

III.3.2 Estudio por MECC.

La figura 10 muestra el cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial a partir de una solución en ausencia (S_0) y en presencia de manganeso ($S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$). Estos cambios de masa fueron medidos simultáneamente durante el barrido de potencial del voltamperograma de la figura 9. En la figura 10 el offset de masa se fijó en $E_{rep} = 0.3 \text{ V/ ECS}$.

III.3.2.a Estudio en ausencia de manganeso

En la figura 10 se observa, que el cambio de masa en ausencia de manganeso (línea punteada) es mucho menor en comparación con la respuesta obtenida en presencia de manganeso (línea continua). Al final del barrido de potencial catódico, se obtiene un Δm acumulado de $0.54 \mu\text{g cm}^{-2}$ que puede ser debido a la adsorción de especies en solución como ya se menciona en el capítulo II.

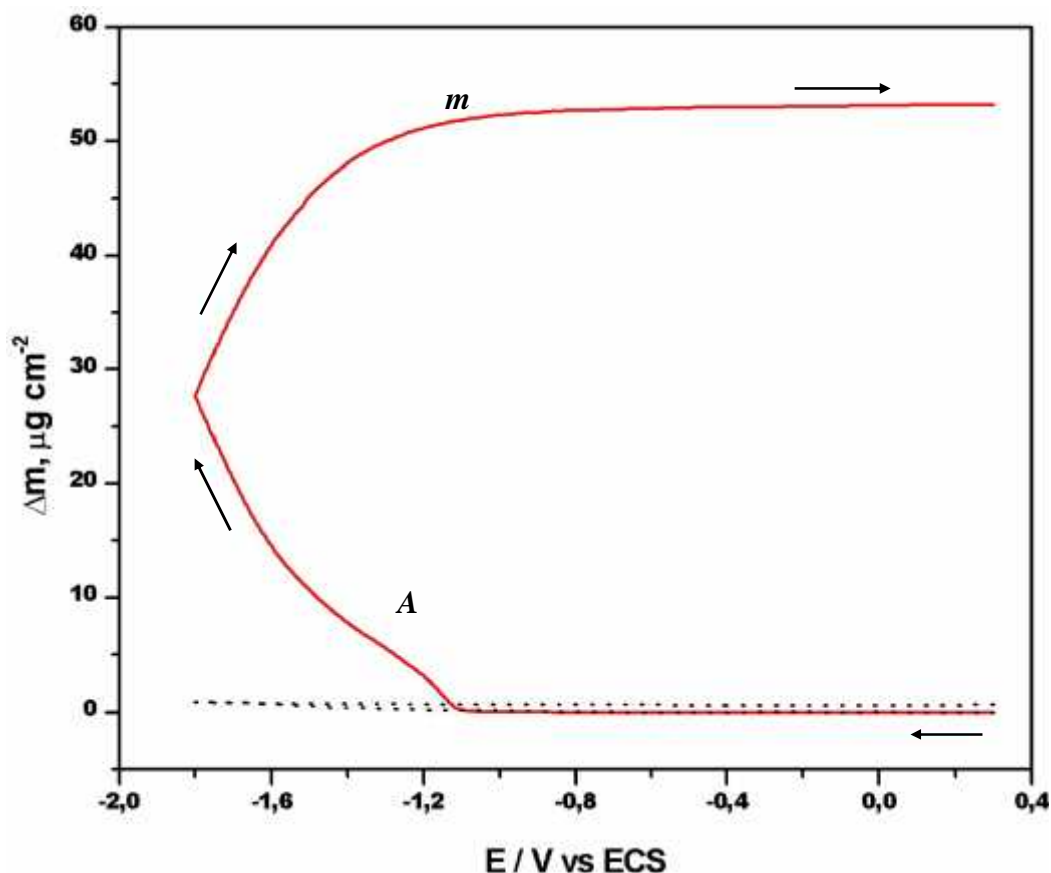


Figura 10. Datos de la MECC registrados simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 9. (.....) S_0 y (—) $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$.

III.3.2.b Estudio en presencia de manganeso

En la figura 10 (línea continua) en dirección catódica, en el intervalo de potencial de -0.3 a -1.1 V/ ECS, se observa que el Δm es similar al obtenido en ausencia de manganeso.

A potenciales más catódicos, se observan incrementos de Δm con diferente pendiente: en el intervalo de -1.1 a -1.4 V/ ECS, se observa la formación de una onda **A**, y en el intervalo de -1.4 a -1.8 V/ ECS, se observa un incremento lineal de Δm .

Cuando se invierte el barrido de potencial en dirección anódica a partir de $E = -1.8$ V/ ECS, se observa un incremento lineal de Δm hasta alcanzar un máximo (**m**) y permanece constante en todo el barrido anódico. Es importante observar que al final del barrido de potencial, el Δm no regresa al valor inicial.

El incremento de Δm observado en dirección catódica en la gráfica de la figura 10 (línea continua), puede ser debido a la reducción de $MnCl_4^{2-}$ a Mn^0 (reacción 14). Para comprobar esta reacción, se integra la corriente del voltamperograma de la figura 9 (línea continua), en el intervalo de potencial de -0.3 a -1.8 V/ ECS, en dirección catódica, obteniendo la carga catódica (Q_c). La Q_c obtenida fue de 58.6 mC cm^{-2} . Considerando que la carga es proporcional a la masa depositada de acuerdo a la Ley de Faraday, y que la eficiencia del depósito de manganeso es del 100%, puede obtenerse un valor teórico de masa, el valor de masa teórico obtenido fue de $16.6 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ (considerando la masa molar de Mn), ver figura 11 línea punteada. Por MECC se obtuvo una masa de $27.15 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$, restando la masa debida a la adsorción del medio ($0.54 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$), en el mismo intervalo de potencial. Comparando el valor de masa teórico ($16.6 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$), con el valor de masa obtenido por MECC ($27.15 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$), se observa que el valor de masa por MECC es mucho mayor que el valor de masa teórico, por lo que la consideración hecha (depósito de manganeso), no es válida, por lo que se sugiere que la masa observada durante el barrido catódico puede ser debida a la formación de hidróxido de manganeso ($Mn(OH)_2$).

La formación del hidróxido de manganeso puede ocurrir a partir de una reacción química, provocada por la reducción del agua $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (reacción 15). Los iones OH^- reaccionan con el Mn^{2+} para formar el precipitado $Mn(OH)_2 \downarrow$ (reacción 17).



Para comprobar esta reacción, se calcula la masa teórica considerando la formación de $Mn(OH)_2$ (de la misma manera que se realizó para el depósito de manganeso). El valor de masa teórico obtenido fue de $27 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ (ver Fig. 11 línea continua). Comparando este valor con el valor de masa obtenido por MECC ($27.15 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$), se observa que son muy cercanos, por lo que se propone que la masa observada durante el barrido de potencial catódico es debida a la formación del precipitado de $Mn(OH)_2 \downarrow$ sobre la superficie de platino. Este hecho justifica la masa acumulada al final del barrido, debido a que el precipitado de $Mn(OH)_2$ permanece

sobre la superficie de platino y que existe un incremento de pH superficial debido a la evolución de hidrógeno que ocasiona la formación del precipitado de $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$.

Cuando el $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ se oxida en el aire, se forma un óxido hidratado color café con estequiometría $\text{MnO}(\text{OH}) \downarrow$ [17]. Esto concuerda con lo observado al final del experimento. La figura 11 muestra la comparación de los valores de masa teóricos con los valores de masa obtenidos por MECC (línea semicontinua).

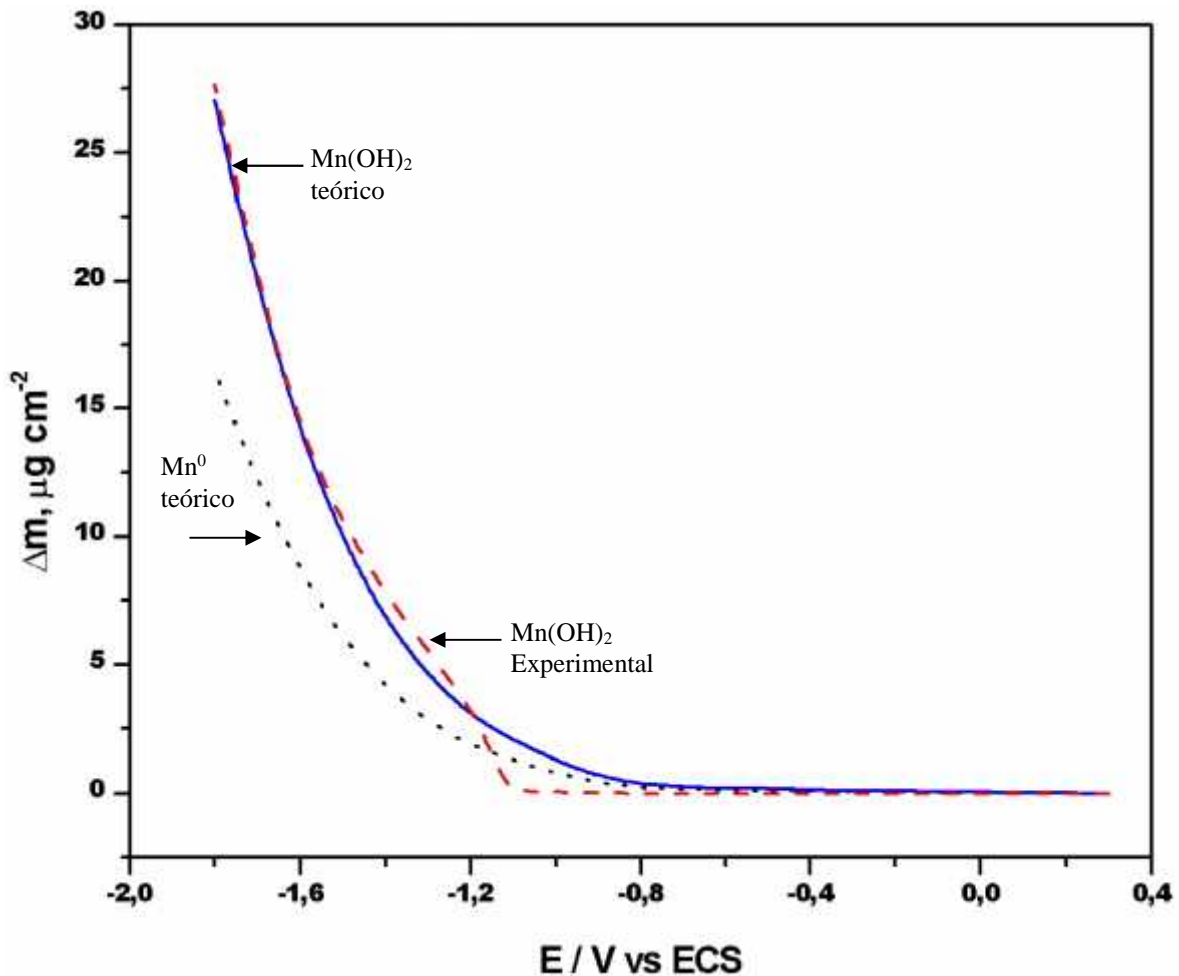


Figura 11. Gráfica comparativa del Δm vs E . (.....) valores obtenidos considerando la reducción de manganeso, (—) valores obtenidos considerando la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. (- - -) valores obtenidos por MECC.

III.3.3 Masograma.

A partir de los datos de la MECC se puede construir el Masograma correspondiente al voltamperograma (Ver Anexo IV). Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, es posible distinguir cambios de masa debido tanto a procesos faradaicos como no faradaicos, como es el caso de las reacciones químicas.

La figura 12 muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$, en el intervalo de -0.3 a -1.8 V/ ECS y su correspondiente masograma.

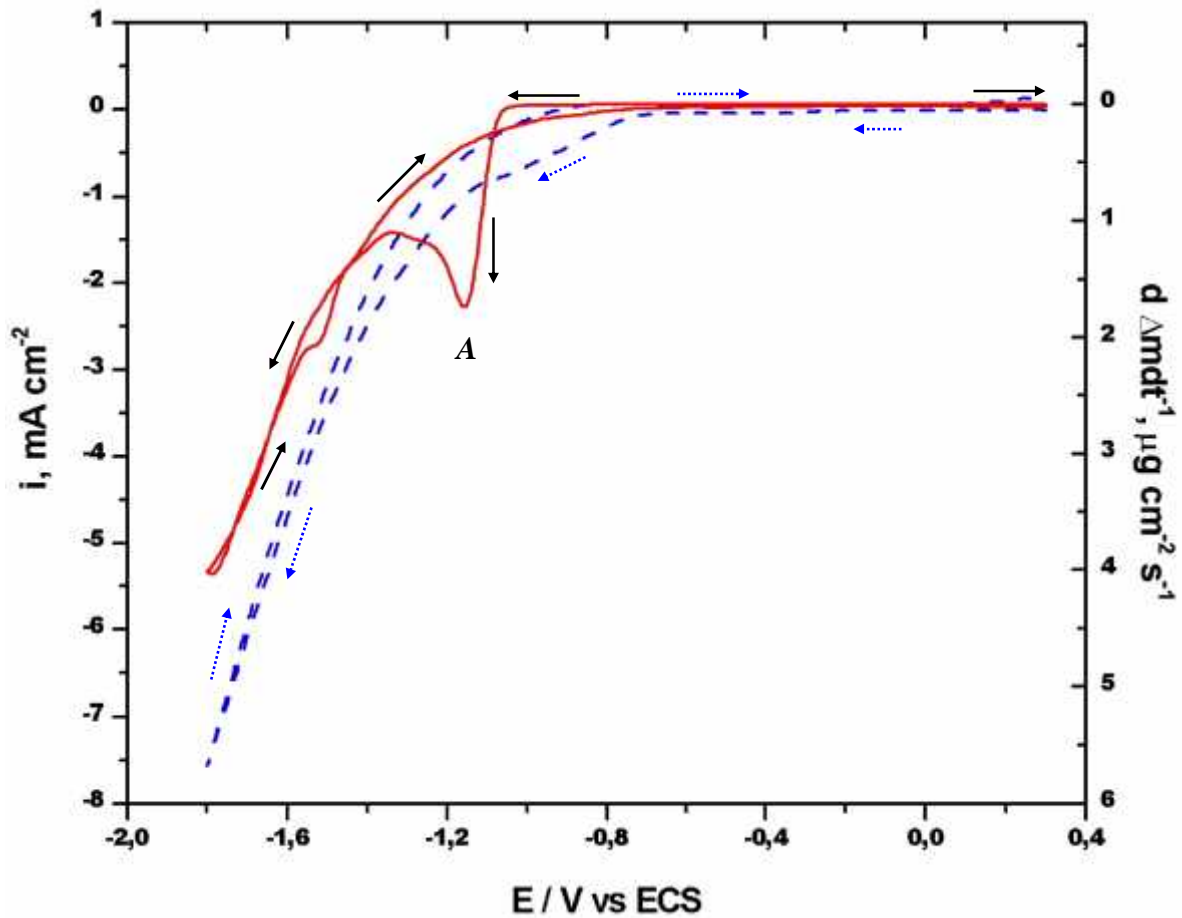


Figura 12. (- - -) voltamperograma obtenido a partir de una solución $S_0 + 0.6 \text{ M MnCl}_2$ y (—) su correspondiente masograma.

Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma, en el intervalo de potencial de -0.3 a -1.1 V/ ECS, en dirección catódica, se observa que la corriente del voltamperograma (línea semicontinua) incrementa mientras que el flujo de masa (línea continua) permanece constante. El incremento de corriente es debido a la reacción de evolución de hidrógeno (reacción 15), por lo que la microbalanza no sensa este proceso.

Continuando con el barrido de potencial en dirección catódica, en el intervalo de potencial de -1.1 a -1.4 V/ ECS, se observa un flujo de masa positivo que aumenta rápidamente sobre la superficie de platino, formando un pico *A* que corresponde a la formación de la onda *A* en la figura 10. Comparando el voltamperograma (línea semicontinua) con su correspondiente masograma (línea continua) no se observa ningún pico en el voltamperograma asociado al pico *A* del masograma. El pico *A* puede ser explicado considerando que las especies en solución cercanas a la interfase metal solución, se adsorben sobre la superficie del electrodo. Sin embargo debido a que no se tienen suficientes elementos, no es posible asignar un proceso a este pico.

Comparando el voltamperograma con su correspondiente masograma a potenciales más catódicos que el pico *A*, se observa que la corriente del voltamperograma (línea semicontinua), se incrementa linealmente al igual que el flujo de masa (línea continua). En la sección anterior se propuso que la masa observada, durante el barrido catódico, corresponde a la formación del precipitado de $\text{Mn(OH)}_2 \downarrow$ sobre la superficie de platino, a partir de una reacción química, provocada por la reducción del medio (reacción 17).

Al invertir el barrido de potencial (Fig. 12 línea continua), se observa que el flujo de masa se regresa por la misma ruta, en el intervalo de potencial de -1.8 a -1.4 V/ ECS, sin embargo en el intervalo de -1.4 a -0.8 V/ ECS, se observa una histéresis, lo que muestra la formación de otra fase en este intervalo. Es interesante hacer notar, que no se observa pico de oxidación, debido a que el hidróxido de Manganeso es estable y permanece sobre la superficie del electrodo.

III.3.4 Análisis por SEM y EDS

La morfología del depósito fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), debido a que las imágenes obtenidas por esta técnica son de mejor resolución y calidad en comparación con las técnicas ópticas.

La figura 13 muestra la morfología del depósito al final del experimento. Se observa que el recubrimiento obtenido es amorfo, y no es compacto.

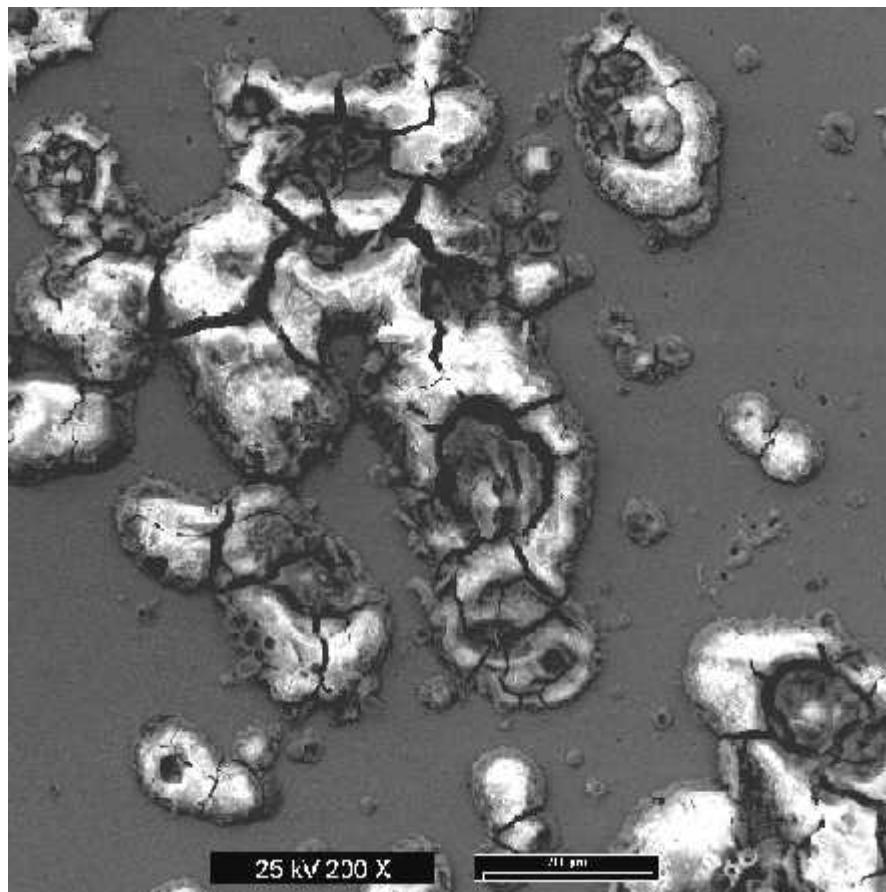


Figura 13. Foto Micrografía obtenida por SEM del electrodepósito de manganeso a partir de una solución S_{0+} 0.6 M $MnCl_2$ sobre Pt a 200X.

Con la finalidad de identificar los elementos presentes en el recubrimiento de la figura 12 se realizó un análisis cualitativo por espectrometría de energía dispersiva de rayos-x (EDS, por sus siglas en inglés), obteniendo el espectro de la figura 14.

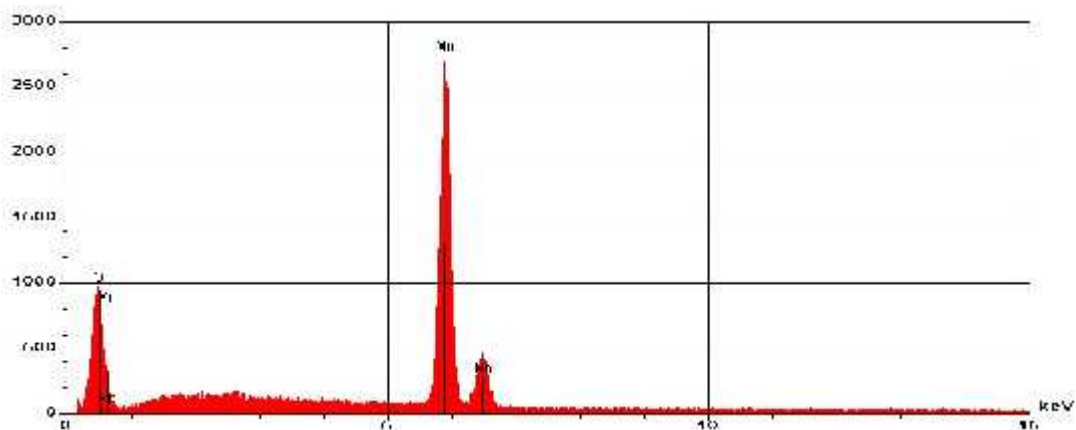


Figura 14. Espectro del recubrimiento de manganeso correspondiente a la foto micrografía de la Fig. 12.

El espectro de la figura 14, muestra la presencia de manganeso y oxígeno. Este resultado puede sugerir la formación de un óxido de manganeso. Este resultado junto con el estudio por MECC, comprueba la formación de hidróxido de manganeso.

Es importante hacer notar que al final del experimento, la película formada sobre la superficie de platino, presentaba un color café, del oxido hidratado con estequiometría $\text{MnO}(\text{OH})\downarrow$ [17], el cual es formado por la oxidación de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ en contacto con el ambiente.

III.3.4 Conclusiones.

Los estudios presentados por MECC, demuestran que para estas condiciones de trabajo, el proceso favorecido es la reacción química de formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ (reacción 17), precipitado sobre la superficie del electrodo de platino, a partir de la reducción electroquímica del medio. Por otra parte el Masograma no muestra pico de oxidación, debido a que el $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ formado es estable y permanece sobre la superficie del electrodo.

Del análisis por SEM, se obtuvo la foto micrografía al final del experimento encontrando que el recubrimiento es amorfo y no compacto. Por EDS, el espectro muestra la presencia de manganeso y oxígeno. Estos resultados junto con el estudio por MECC, comprobaron la formación de hidróxido de manganeso sobre la superficie de platino.

ANEXOS.

**ANEXO I. CONSTANTES Y MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS
TERMODINÁMICOS**

CONSTANTES TERMODINÁMICAS

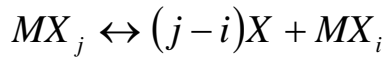
Las constantes termodinámicas reportadas en la literatura [1,2] corresponden a condiciones de T= 298 K, P= 1 atm, $\mu= 0$.

$Mn^{2+} + Cl^{-} = Mn(Cl)^{+}$	$S_1 = 10^{0.81}$
$Mn^{2+} + 2Cl^{-} = MnCl_2$	$S_2 = 10^{0.49}$
$Mn^{2+} + 3Cl^{-} = Mn(Cl)_3^{-}$	$S_3 = 10^{0.23}$
$Mn^{2+} + 4Cl^{-} = Mn(Cl)_4^{2-}$	$S_4 = 10^{-0.09}$
$Mn^{2+} + OH^{-} = Mn(OH)^{+}$	$S_1 = 10^{3.4}$
$Mn^{2+} + 2OH^{-} = Mn(OH)_2$	$S_2 = 10^{5.8}$
$Mn^{2+} + 3OH^{-} = Mn(OH)_3^{-}$	$S_3 = 10^{7.2}$
$Mn^{2+} + 4OH^{-} = Mn(OH)_4^{2-}$	$S_4 = 10^{7.7}$
$Mn(OH)_2 \downarrow = Mn^{2+} + 2OH^{-}$	$K = 10^{-12.30}$
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} = MnO_2 \downarrow + 2H_2O$	$E^{\circ} = 1.68 \text{ V/ ENH}$
$MnO_2 \downarrow + 4H^{+} + 2e^{-} = Mn^{2+} + 2H_2O$	$E^{\circ} = 1.23 \text{ V/ ENH}$
$3Mn_2O_3 \downarrow + 2H^{+} + 2e^{-} = 2Mn_3O_4 \downarrow + H_2O$	$E^{\circ} = 0.69 \text{ V/ ENH}$
$Mn_3O_4 \downarrow + 2H_2O + 2H^{+} + 2e^{-} = 3Mn(OH)_2 \downarrow$	$E^{\circ} = 0.46 \text{ V/ ENH}$
$Mn^{2+} + 2e^{-} = Mn^0$	$E^{\circ} = -1.18 \text{ V/ ENH}$

MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Sistemas de tipo $MX_n/MX_{(n-1)}/\dots/MX/M/X$

En este caso MX , $MX_2, \dots, MX_{(n-1)}$ se conocen como anfolitos del sistema. Como se observa, existen varios equilibrios de disociación del tipo:



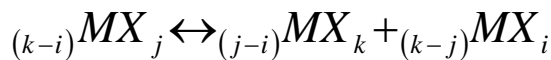
Cada uno de estos equilibrios define una ecuación de la forma:

$$pX = \frac{1}{(j-i)} pK_{(j-i)X}^{MX_j} + \frac{1}{(j-i)} \log \frac{[MX_i]}{[MX_j]} \quad ; \quad \text{Tipo Henderson-Hasselbalch}$$

$$\text{Con } K_{(j-i)}^{MX_j} = \frac{[MX_i][X]^{(j-i)}}{[MX_j]}$$

Donde $i \in \{0, 1, \dots, (n-1)\}$; $j \in \{(i+1), (i+2), \dots, n\}$

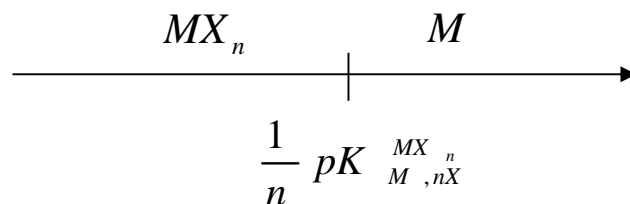
Y varios equilibrios de dismutación:



$$\text{Con } K_{(j-i)MX_k, (k-j)MX_i}^{(k-i)MX_j} = \frac{[MX_k]^{(j-i)}[MX_i]^{(k-j)}}{[MX_j]^{(k-i)}}$$

Donde $i \in \{0, 1, \dots, (n-1)\}$; $j \in \{(i+1), (i+2), \dots, n\}$

En el caso de que todos los anfolitos del sistema sean estables, el diagrama de zonas de predominio es de la forma:



ANEXO II. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron realizados en una celda electroquímica de tres electrodos con camisa de agua con capacidad de 500 mL, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat), para rutinas de limpieza y caracterización del electrodo en H_2SO_4 . Para el estudio de los aditivos en HClO_4 y para el estudio electroquímico de Manganese se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel ($\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$ sat); como electrodo auxiliar, una barra de grafito (grado espectroscópico PAR), el electrodo de trabajo es el cristal de cuarzo Pt/Ti de 5 MHz corte AT, pulido (Pt-mecc).

Los experimentos fueron controlados por un potenciostato/galvanostato PAR mod. 263A acoplado a una PC con el software EG&G m270m simultáneamente con una microbalanza Maxtek, inc. serie PM-710 acoplada a una PC con el software PMDL (ver Fig.1).

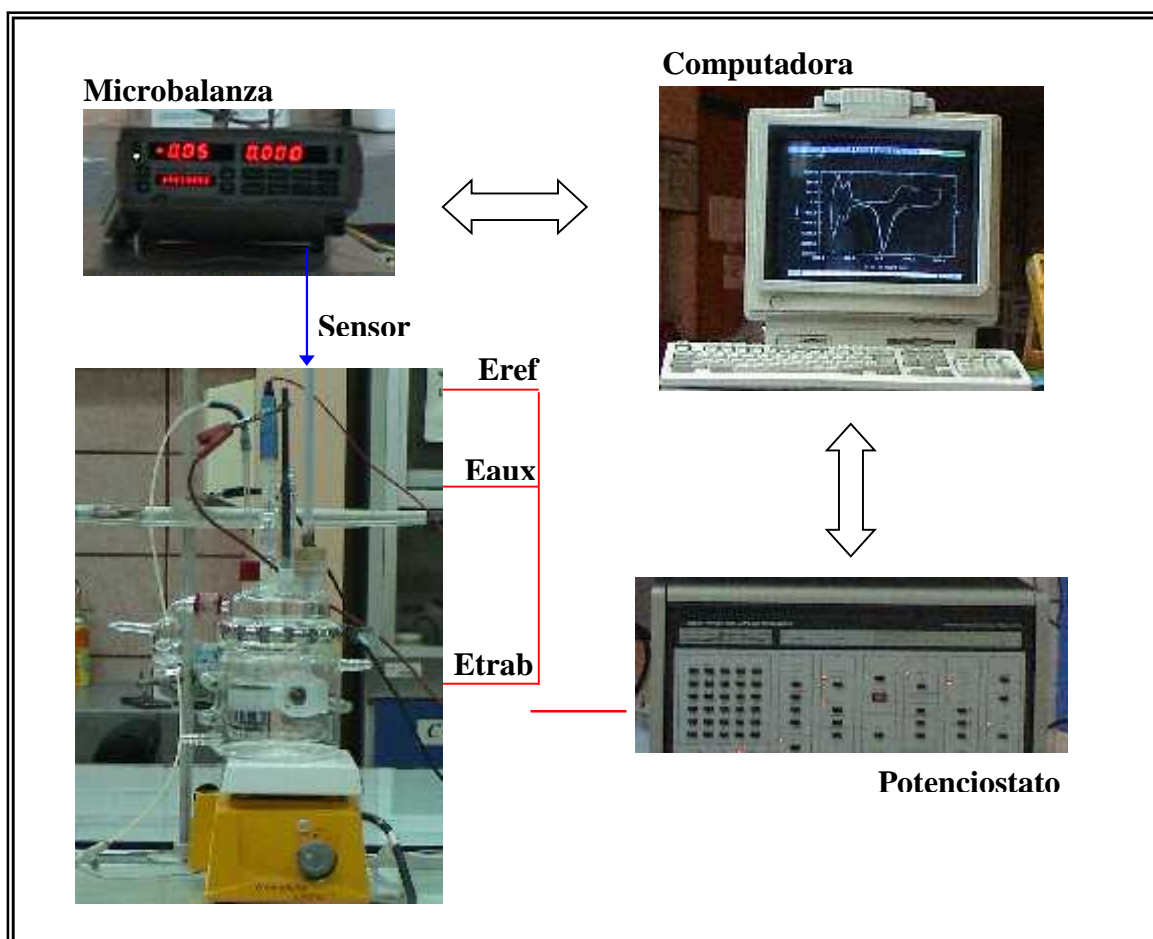


Fig.1 Esquema de un arreglo típico de medición para MECC.

Antes de cada experimento, la solución fue burbujeada durante 15 min. con gas N₂ ultra puro (Praxair) y durante el experimento se mantuvo la atmósfera de N₂. Los experimentos se llevaron a temperatura ambiente.

II.1 Limpieza y caracterización del electrodo de Pt-mecc en H₂SO₄.

Para efectuar la limpieza y determinar el área real del cristal de cuarzo de platino se preparó una solución de ácido sulfúrico 1.0 M a partir de H₂SO₄ (J.T. Baker 98.4%) y agua desionizada (18MΩcm). El electrodo de platino-mecc policristalino fue sometido a ciclos continuos de barrido de potencial, hasta obtener un perfil estable corriente-potencial (i-E).

II.2 Caracterización del electrodo de Pt en HClO₄.

La caracterización del electrodo de Pt-mecc se realizó en una solución de ácido perclórico 1.0 M, preparando a partir de HClO₄ concentrado grado analítico (J.T.Baker 69.5%) y agua desionizada (18MΩcm). El electrodo de Pt-mecc fue sometido a ciclos continuos de barrido de potencial hasta obtener un perfil i-E invariable.

II.3 Adsorción de iones cloruro en HClO₄.

El estudio de adsorción de iones Cl⁻ sobre Pt/HClO₄ 1.0 M, se realizó por adición de alícuotas de una solución de KCl 1.0 M, preparada a partir de KCl grado analítico (J.T.Baker 99.99%) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de iones cloruro fue de 1×10^{-6} Cl⁻ 1×10^{-2} M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.4 Adsorción de ácido bórico en HClO₄.

El estudio de adsorción de ácido bórico sobre Pt/HClO₄ 0.1 M, se realizó por adición de ácido bórico a partir de H₃BO₃ grado analítico (J.T.Baker 99.6%) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de ácido bórico fue de 0.1 H₃BO₃ 0.4 M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.5 Adsorción de polietilenglicol 8000 (PEG8) en HClO₄.

El estudio de adsorción de PEG8 sobre Pt/HClO₄ 0.1 M, se realizó por adición de alícuotas de una solución de PEG8 0.1 M, preparada a partir de Polyethylene glycol 8000 (crystalline Powder) grado analítico (J.T.Baker) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de PEG8 fue de 1×10^{-6} PEG8 8×10^{-6} M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.6 Adsorción de PEG8 y su coadsorción con iones cloruro en HClO₄.

Para llevar a cabo este estudio se preparó una concentración de 6×10^{-6} M de PEG8 por adición de alícuota de una solución de PEG8 0.1M, preparada a partir de Polyethylene glycol 8000 (crystalline Powder) grado analítico (J.T.Baker) en 0.1 N de HClO₄. Las adiciones de iones cloruro fueron a partir de una solución de KCl 1.0 M, preparada a partir de KCl grado analítico (J.T.Baker 99.99%) y agua desionizada (18MΩcm). Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.7 Estudio electroquímico del Manganese (II).

El estudio electroquímico de manganeso (II) se realizó siguiendo dos rutas: 1) Estudio electroquímico del electrodeposición de dióxido manganeso y 2) Estudio electroquímico del electrodeposición de manganeso. La oxidación de manganeso (II) correspondiente al electrodeposición de dióxido de manganeso, se realizó sobre el cristal de cuarzo Ti/Pt de 5 MHz corte AT, pulido (Pt-mecc). El estudio de la reducción de manganeso (II) que corresponde al electrodeposición de manganeso, se realizó sobre dos sustratos diferentes, sobre Pt-mecc y sobre un electrodo de Cr/Au/Fe de 5MHz corte AT, pulido (Fe-mecc). El baño electrolítico empleado para este estudio, corresponde a una solución 0.6 M MnCl₂ en 2.8 M de KCl + 0.4 M H₃BO₃, preparada a partir de cloruro de manganeso tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) grado analítico (SIGMA 99.0%), cloruro de potasio (KCl) grado analítico (J.T.Baker 99.99%), ácido bórico (H₃BO₃) grado analítico (J.T.Baker 99.6%) y agua desionizada (18MΩcm). El pH de la solución fue de 4.6.

ANEXO II. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron realizados en una celda electroquímica de tres electrodos con camisa de agua con capacidad de 500 mL, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat), para rutinas de limpieza y caracterización del electrodo en H_2SO_4 . Para el estudio de los aditivos en HClO_4 y para el estudio electroquímico de Manganeso se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel ($\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$ sat); como electrodo auxiliar, una barra de grafito (grado espectroscópico PAR), el electrodo de trabajo es el cristal de cuarzo Pt/Ti de 5 MHz corte AT, pulido (Pt-mecc).

Los experimentos fueron controlados por un potenciostato/galvanostato PAR mod. 263A acoplado a una PC con el software EG&G m270m simultáneamente con una microbalanza Maxtek, inc. serie PM-710 acoplada a una PC con el software PMDL (ver Fig.1).

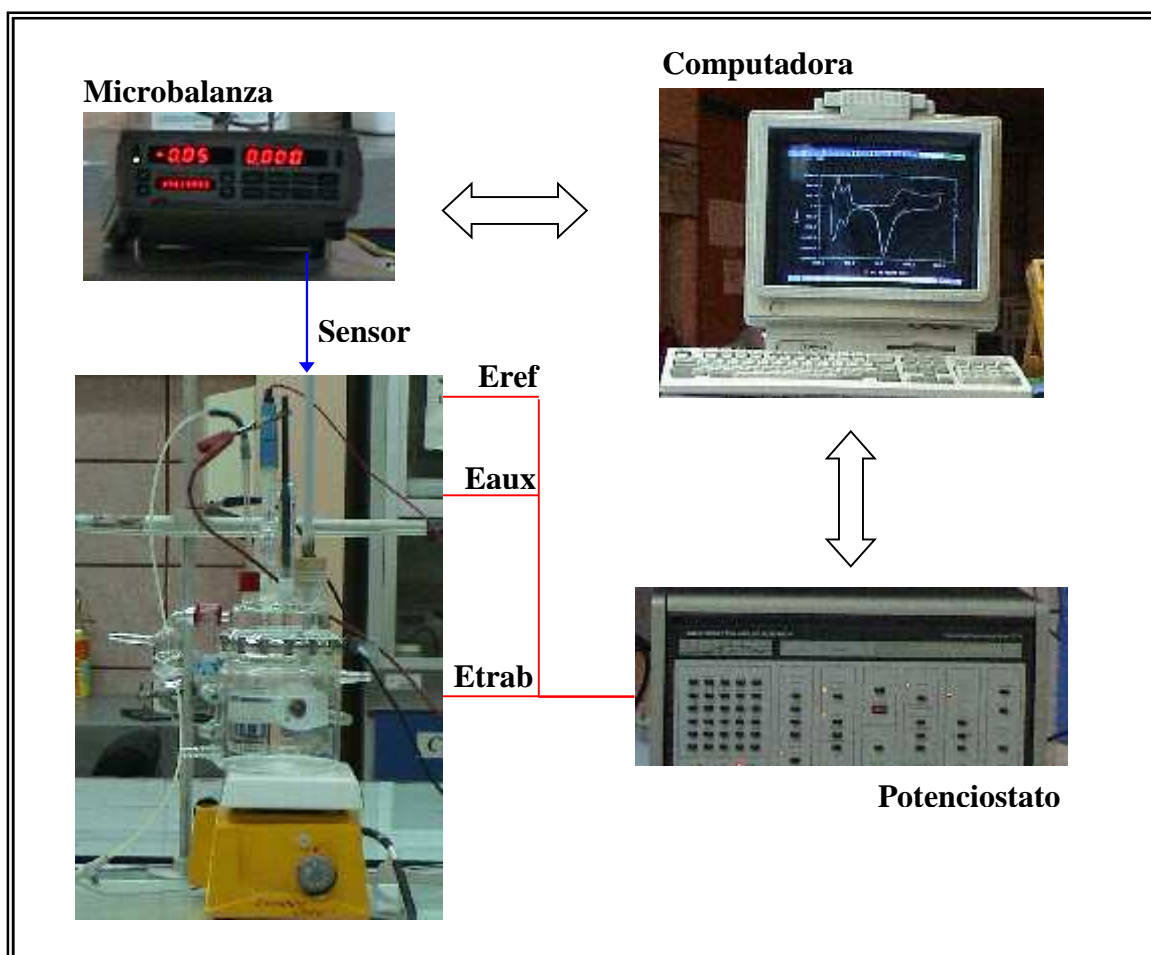


Fig.1 Esquema de un arreglo típico de medición para MECC.

Antes de cada experimento, la solución fue burbujeada durante 15 min. con gas N₂ ultra puro (Praxair) y durante el experimento se mantuvo la atmósfera de N₂. Los experimentos se llevaron a temperatura ambiente.

II.1 Limpieza y caracterización del electrodo de Pt-mecc en H₂SO₄.

Para efectuar la limpieza y determinar el área real del cristal de cuarzo de platino se preparó una solución de ácido sulfúrico 1.0 M a partir de H₂SO₄ (J.T. Baker 98.4%) y agua desionizada (18MΩcm). El electrodo de platino-mecc policristalino fue sometido a ciclos continuos de barrido de potencial, hasta obtener un perfil estable corriente-potencial (i-E).

II.2 Caracterización del electrodo de Pt en HClO₄.

La caracterización del electrodo de Pt-mecc se realizó en una solución de ácido perclórico 1.0 M, preparando a partir de HClO₄ concentrado grado analítico (J.T.Baker 69.5%) y agua desionizada (18MΩcm). El electrodo de Pt-mecc fue sometido a ciclos continuos de barrido de potencial hasta obtener un perfil i-E invariable.

II.3 Adsorción de iones cloruro en HClO₄.

El estudio de adsorción de iones Cl⁻ sobre Pt/HClO₄ 1.0 M, se realizó por adición de alícuotas de una solución de KCl 1.0 M, preparada a partir de KCl grado analítico (J.T.Baker 99.99%) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de iones cloruro fue de 1×10^{-6} Cl⁻ 1×10^{-2} M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.4 Adsorción de ácido bórico en HClO₄.

El estudio de adsorción de ácido bórico sobre Pt/HClO₄ 0.1 M, se realizó por adición de ácido bórico a partir de H₃BO₃ grado analítico (J.T.Baker 99.6%) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de ácido bórico fue de 0.1 H₃BO₃ 0.4 M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.5 Adsorción de polietilenglicol 8000 (PEG8) en HClO₄.

El estudio de adsorción de PEG8 sobre Pt/HClO₄ 0.1 M, se realizó por adición de alícuotas de una solución de PEG8 0.1 M, preparada a partir de Polyethylene glycol 8000 (crystalline Powder) grado analítico (J.T.Baker) y agua desionizada (18MΩcm). El intervalo de concentraciones de PEG8 fue de 1×10^{-6} PEG8 8×10^{-6} M. Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.6 Adsorción de PEG8 y su coadsorción con iones cloruro en HClO₄.

Para llevar a cabo este estudio se preparó una concentración de 6×10^{-6} M de PEG8 por adición de alícuota de una solución de PEG8 0.1M, preparada a partir de Polyethylene glycol 8000 (crystalline Powder) grado analítico (J.T.Baker) en 0.1 N de HClO₄. Las adiciones de iones cloruro fueron a partir de una solución de KCl 1.0 M, preparada a partir de KCl grado analítico (J.T.Baker 99.99%) y agua desionizada (18MΩcm). Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N₂ ultra puro (Praxair).

II.7 Estudio electroquímico del Manganeso (II).

El estudio electroquímico de manganeso (II) se realizó siguiendo dos rutas: 1) Estudio electroquímico del electrodeposición de dióxido manganeso y 2) Estudio electroquímico del electrodeposición de manganeso. La oxidación de manganeso (II) correspondiente al electrodeposición de dióxido de manganeso, se realizó sobre el cristal de cuarzo Ti/Pt de 5 MHz corte AT, pulido (Pt-mecc). El estudio de la reducción de manganeso (II) que corresponde al electrodeposición de manganeso, se realizó sobre dos sustratos diferentes, sobre Pt-mecc y sobre un electrodo de Cr/Au/Fe de 5MHz corte AT, pulido (Fe-mecc). El baño electrolítico empleado para este estudio, corresponde a una solución 0.6 M MnCl₂ en 2.8 M de KCl + 0.4 M H₃BO₃, preparada a partir de cloruro de manganeso tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) grado analítico (SIGMA 99.0%), cloruro de potasio (KCl) grado analítico (J.T.Baker 99.99%), ácido bórico (H₃BO₃) grado analítico (J.T.Baker 99.6%) y agua desionizada (18MΩcm). El pH de la solución fue de 4.6.

ANEXO III. Determinación del área real del electrodo de Pt-mecc policristalino.

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 evaluar la densidad de corriente se necesita conocer el área real específica del electrodo. Se define el área específica como el área activa de la superficie, que a su vez, está relacionada directamente con el número de sitios activos accesibles en la superficie del electrodo.

El método electroquímico para la estimación del área real específica del electrodo, se basa en los estudios de adsorción y/o desorción de hidrógeno y oxígeno, dependiendo del metal que constituye el electrodo. La determinación de la cantidad de hidrógeno adsorbido $Q_{H,S}$, para formar una monocapa, permite calcular el valor del área real específica del electrodo de platino considerando de que cada átomo del metal en la superficie puede adsorber un átomo de hidrógeno y que el grado de recubrimiento (θ) para una superficie de Pt pulido en H_2SO_4 1.0 M a 25 °C es 0.77 [3].

$$Q_{H,S} = \frac{Q_{exp}}{\theta} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Así, el método consiste básicamente en la medición de la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el electrodo a la saturación, esto es $Q_{H,S}$, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

Las cantidades de carga Q_{Hc} (catódica) y Q_{Ha} (anódica), indicadas en el voltamperograma de la Fig.2, resultantes de la integración del área bajo la curva, representan la carga involucrada en los procesos de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, respectivamente.

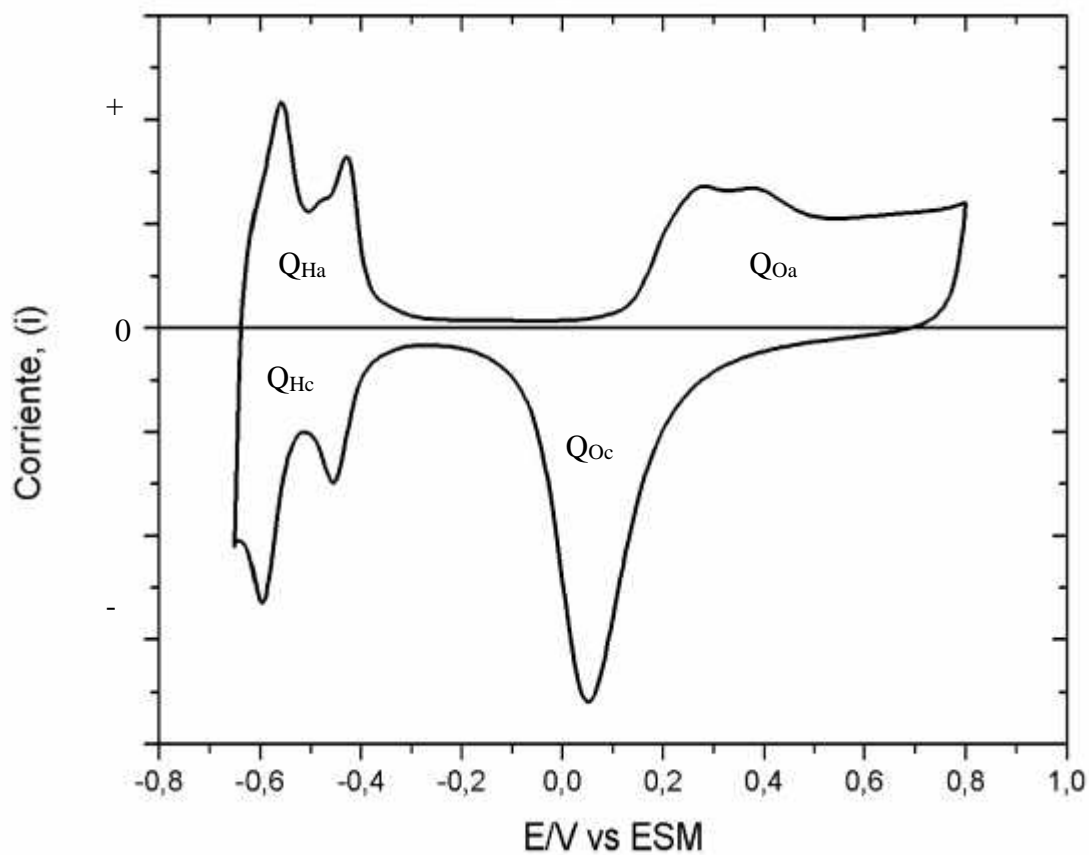


Fig.2 Voltamperograma de Pt policristalino en H_2SO_4 1.0 M (25°C) a 50 mV/s, muestra las cargas catódicas y anódicas de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno.

Gilman [4] sugiere que el E_{min} , que corresponde a la corriente mínima, después del segundo pico catódico de hidrógeno sea tomado arbitrariamente como límite para la integración de corriente de electroadsorción de hidrógeno sobre platino como se muestra en la Fig.3.

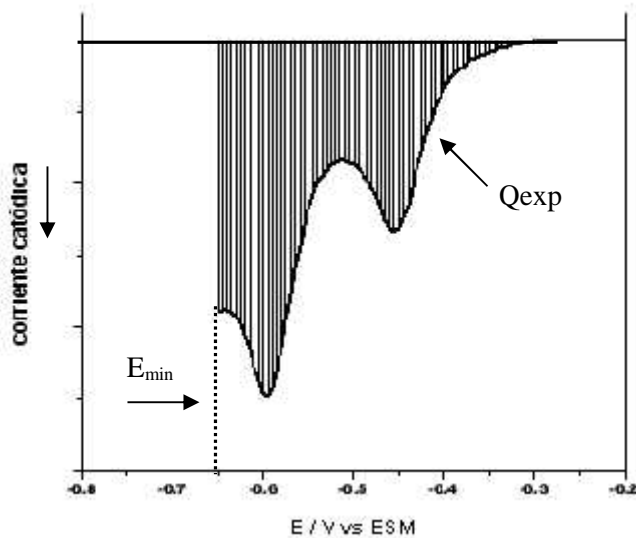


Fig.3 Área de integración del voltamperograma en la región de electroadsorción de hidrógeno sobre platino.

Cuando se consideran superficies policristalinas, es una costumbre general 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, Biegler [5] sugiere que se tome $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como estándar convencional para platino, considerando el plano (100) como predominante, y para el cual corresponden 1.31×10^{15} átomos/ cm^2 , con lo que queda establecida como unidad de área superficial.

Así el área real específica de la superficie del electrodo de platino policristalino se determina de manera simple mediante la siguiente ecuación:

$$Ar = \frac{Q_{H,S}(\sim C)}{210(\sim C / \text{cm}^2)} \quad \text{Ecuación (2)}$$

El área real del electrodo puede expresarse en relación con su área geométrica conocido como factor de rugosidad.

$$f_r = \frac{Ar}{A_g} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

- f_r Factor de rugosidad
- Ar Área real del electrodo (cm^2)
- A_g Área geométrica del electrodo (cm^2)

IV.1 Calibración de la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) ha sido empleada en Investigaciones Electroquímicas para el estudio de depósitos a subpotencial, adsorción de aniones y moléculas orgánicas [6, 7 y 8]. El interés en el uso de la MECC es su alta sensibilidad a los cambios de masa (Δm) además de ser capaz de realizar medidas in-situ en la solución durante el proceso electroquímico. Esta técnica permite monitorear simultáneamente los parámetros electroquímicos del sistema (corriente y voltaje) y la masa efectiva depositada o eliminada de la superficie.

La MECC consiste en un electrodo de cristal de cuarzo de corte AT con película metálica, una de las caras esta en contacto con la solución, el cual constituye el electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Esta técnica se basa en los cambios de frecuencia (Δf) del cristal de cuarzo que se inducen al ocurrir cambios de masa en su superficie. Así, el sistema es un sensor electroquímico capaz de medir cambios de masa de todas las especies que son depositadas en la superficie del electrodo, incluyendo especies que no son electroquímicamente activas.

La relación entre los cambios de frecuencia (Δf) y los cambios de masa durante los experimentos de electrodeposición o disolución está establecida en la ecuación de Sauerbray [9].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \dots q}} \Delta m = -C_f \Delta m \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde:

Δf Cambio en frecuencia (Hz).

f_0 Frecuencia del cristal de cuarzo antes del cambio de masa (Hz).

Δm Cambio de masa (ng cm^{-2}).

A Área activa del piezoeléctrico.

ρ_q Módulo de corte ($2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$).

$\dots q$ Densidad del cuarzo (2.648 g cm^{-3}).

El signo negativo indica la adición de masa y decremento de la frecuencia y viceversa. El cambio de frecuencia Δf es directamente proporcional al cambio de masa Δm y C_f es la constante de proporcionalidad en la ecuación de Sauerbray comúnmente llamada Factor de sensibilidad y sus unidades son $\text{Hz ng}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

La evaluación de los cambios de masa a partir de los cambios de frecuencia se requiere conocer el factor de sensibilidad C_f , por tanto surge la necesidad de realizar su evaluación exacta y confiable de C_f para relacionar cuantitativamente medidas de frecuencia a cambios de masa en la superficie del electrodo.

El valor de C_f puede diferir para cada cristal, geometría de electrodo y condiciones de trabajo. Para calibrar la microbalanza se requiere de una reacción electroquímica bien conocida en condiciones similares al experimento de interés. Generalmente se lleva a cabo con electrodepósitos de cobre o plata [10,11].

En nuestros experimentos la microbalanza fue calibrada por depósitos electrolíticos de plata (Ag^+) a potencial constante, considerando que el proceso de electrodepósito es 100% eficiente. El depósito de Ag sobre el electrodo de Pt-mecc, se realizó en una solución que contiene $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ en $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Relacionando la ecuación de Sauerbray y la Ley de Faraday se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta_f = -\frac{C_f M}{nF} Q \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

- Δf Cambio en frecuencia (Hz).
- Q Carga durante el proceso electroquímico (C).
- M Masa molar del metal depositado ($107.87 \text{ g mol}^{-1}$ para Ag).
- F Constante de Faraday ($96484.5 \text{ C mol}^{-1}$).
- n No. de electrones en la reacción electroquímica ($\text{Ag}^+ + 1e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$).
- C_f Factor de sensibilidad de la microbalanza de cristal de cuarzo.

La frecuencia del cristal de cuarzo disminuye con la cantidad de carga de forma lineal. Conociendo el valor de la pendiente de la ecuación (4) se obtiene el factor de sensibilidad C_f .

El gráfico de la Fig.4 se obtuvo registrando la respuesta electroquímica corriente-tiempo simultáneamente con la respuesta de la microbalanza frecuencia-tiempo, durante el electrodeposición de Ag a un potencial $E_d = -0.2$ V/ ESM, a diferentes tiempos de depósito (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300 s), empleando las ecuaciones anteriormente descritas.

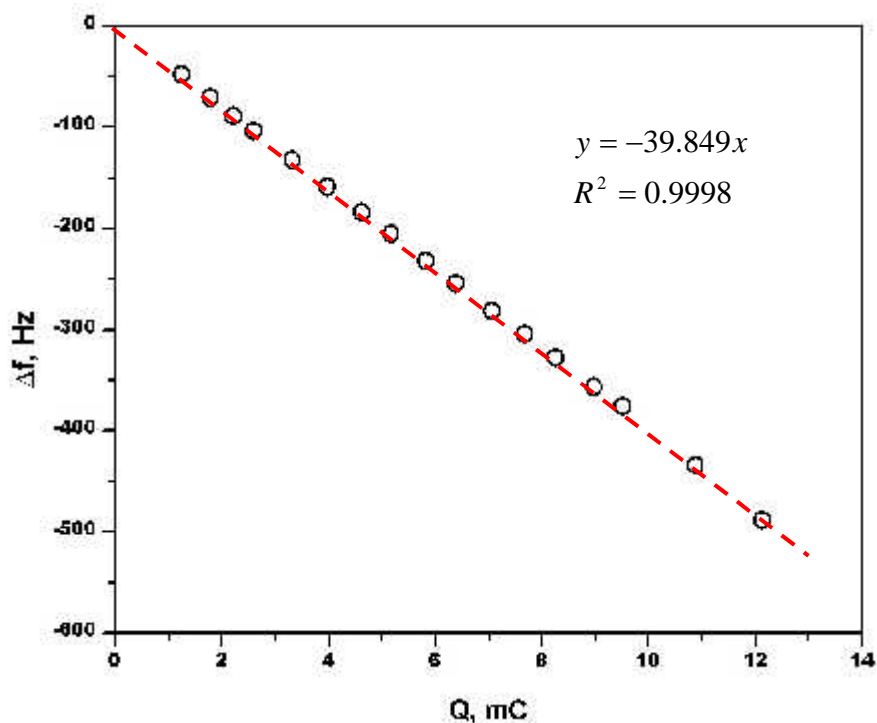


Fig.4 Cambio de frecuencia vs. Carga durante el electrodeposición Ag. La carga es calculada integrando los cronoamperogramas obtenidos para cada experimento. Electrodo de Pt-mecc, $E_d = -0.2$ V/ ESM, $[Ag^+] = 1 \times 10^{-3}$ M en $[H_2SO_4] = 0.2$ M.

A partir de la pendiente del gráfico de la figura 4 y de la ecuación (5) se obtiene el valor del factor de sensibilidad de $0.04883 \frac{Hzcm^2}{ng}$ como sigue:

$$C_f = -\frac{mnF}{M} \tag{Ecuación (6)}$$

$$C_f = \frac{-39.849 \frac{\text{Hz}}{\text{mC}} \left(1000 \frac{\text{mC}}{\text{C}} \right) \left(96484.5 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) (1.37 \text{cm}^2)}{107.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{\text{ng}}{1 \times 10^{-9} \text{g}} \right)} = 0.04883 \frac{\text{Hzcm}^2}{\text{ng}}$$

El factor de sensibilidad teórico para 5 MHz es de 0.0566 Hz cm⁻² ng⁻¹ [12] comparado con el factor de sensibilidad experimental se puede obtener el porcentaje de desviación (%Des). Esta desviación es debida a las condiciones experimentales.

$$\%Des = \frac{(0.0566 - 0.0488)100}{0.0566} = 13.78\%$$

IV.2 Construcción de Masogramas.

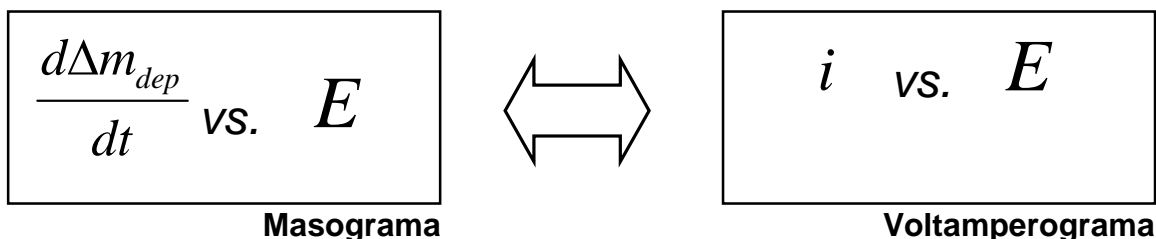
Michael Faraday en 1834 enunció que: “La masa del metal depositado en el cátodo durante el paso de corriente a través de la solución del ión metálico es proporcional a la carga que pasa a través de la solución” [13,14] (ver ecuación 7).

$$Q_{dep} \propto m_{dep} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Al derivar la ecuación anterior con respecto al tiempo se obtiene que la corriente es proporcional a la derivada de masa con respecto al tiempo ecuación (8).

$$I_{dep} \propto \frac{dm_{dep}}{dt} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Utilizando la MECC es posible obtener medidas directas del cambio de masa y transferencia de carga simultáneamente sobre la superficie del electrodo. Se define como masograma a la representación gráfica de la rapidez de ganancia o pérdida de masa vs. el potencial y es completamente análogo con el voltamperograma [15].



El masograma junto con el voltamperograma proporciona nueva información acerca de los fenómenos electroquímicos interfaciales. La corriente eléctrica observada en la interfase del electrodo/solución ha sido dividida en dos clases: corriente faradaica (I_f) y corriente no faradaica (I_{nf}). Se llama corriente faradaica a la corriente implicada en una reacción de electrodo, y corriente no faradaica a la carga o descarga de la doble capa electroquímica [16]. Ahora con la información adicional dada por el Masograma la corriente eléctrica puede ser dividida en dos clases: como corriente de deposición y corriente de no-deposición. Se llama corriente de deposición a aquella que exhibe cambios de masa detectables, mientras que la corriente de no-deposición no muestra cambios de masa. El siguiente diagrama de Venn muestra las cuatro clases de fenómenos que pueden ser distinguidos por la combinación del masograma y voltamperograma.

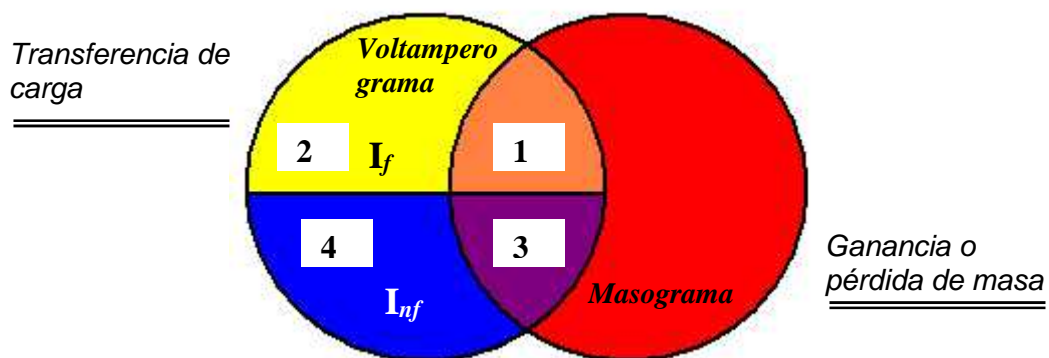


Diagrama de Venn. (1) Deposición faradaica, (2) No deposición faradaica, (3) Deposición no faradaica, (4) No deposición no faradaica.

La primera sección del diagrama de Venn corresponde al proceso faradaico asociado a cambios de masa. Un ejemplo claro que ocurre en la Electroquímica es la electrodeposición/electrodisolución. En la electrodeposición los cambios de masa son debidos a la nucleación y crecimiento del metal sobre la superficie del electrodo.

La segunda sección del diagrama de Venn corresponde a proceso faradaico que no asocia cambios de masa. Un ejemplo claro de este caso es la reacción de evolución de hidrógeno. Esta reacción ocurre en soluciones ácidas a potenciales suficientemente negativos sobre la superficie del electrodo. El masograma no responde a la reacción de evolución de hidrógeno a diferencia del voltamperograma, eliminando la corriente debida a la reducción de hidrógeno.

La tercera sección del diagrama de Venn corresponde al proceso no faradaico que asocia cambios de masa. La carga de la doble capa es un buen ejemplo de este caso. El cambio de masa es debida a la adsorción específica de especies en solución como aniones y moléculas del solvente. Se le llama adsorción específica cuando existen iones en contacto con la superficie del electrodo y los iones que no interaccionan fuertemente con el electrodo se le llama adsorción no específica [16]. Con la técnica de masogramas es posible separar la adsorción específica de la adsorción no específica porque la adsorción específica detecta cambios de masa y la adsorción no específica no detecta cambios de masa.

La cuarta sección del diagrama de Venn corresponde al proceso no faradaico que no asocia cambios de masa. Este proceso involucra la carga de la doble capa en ausencia de adsorción. Se puede obtener sólo la corriente capacitiva a partir del voltamperograma substrayendo la corriente del masograma.

La Técnica de los Masogramas se ha desarrollado recientemente y ofrece grandes expectativas debido a que nos proporciona información sobre los procesos electroquímicos in situ que ocurren en la interfase metal/solución con una sensibilidad para la detección de masa del orden de 10^{-9} g.

Trabajos



XVIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2003). Chihuahua, Chih. “Estudio de la adsorción de iones cloruro en ácido perclórico sobre un electrodo de platino policristalino utilizando la técnica de Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo”.

“Primer Lugar en el concurso de mejor trabajo presentado en Póster”.

XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2004). San Luis Potosí S.L.P. “Estudio de la adsorción de



SIBAE (2004) Polietilenglicol 8000 y su coadsorción con iones cloruro sobre Polietilenglicol Platino en soluciones de ácido perclórico”. **Presentación Oral.** Cartel.



Publicación de un artículo: “An EQCM study of polyethyleneglycol 8000 adsorption and its coadsorption with Cl^- ions on Pt in perchloric acid solutions”. E. Bahena, P. F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado, G. Trejo. *Electrochimica Acta* 49(2004)989-997. *Received 9 July 2003, revised 30 September 2003; accepted 3 October 2003.*



Capítulos en libro:

Título del libro: "Progress in Electrochemistry Research"

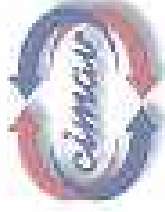
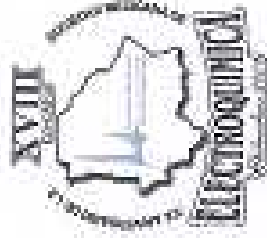
Editor: DR. Frank Columbus

Editorial: Nova Science Publishers, Inc. N. Y. USA

Título del capítulo: Use of EQCM in conjunction with voltammetry to study mass transfer and charge transfer at electrode surfaces

Autores: G. Trejo, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado and E. Bahena.

Año: aceptado junio 2004



La Sociedad Mexicana de Electroquímica otorga la presente constancia

A: Bahena E., Salgado L., Meas Y., Ortega R., Trejo G.

Por la presentación del trabajo:

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES CLORURO EN ÁCIDO
PERCLORICO SOBRE UN ELECTRODO POLICRISTALINO
DE PLATINO UTILIZANDO LA TÉCNICA DE MICROBALANZA
ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO**

Durante el XVIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica
y II Jornadas de Técnicas Electroquímicas para el Control de la Corrosión
26 al 30 de Mayo del 2003
Chihuahua, Chih, México

Dr. Alberto Martínez Villafañe
Presidente del Comité Organizador
XVIII Congreso SMEQ

Dra. Silvia Gutiérrez Granados
Presidenta de la Sociedad
Mexicana de Electroquímica



La Sociedad Mexicana de Electroquímica
otorga en la categoría de Maestría

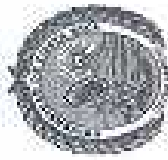
Primer Lugar en el Concurso de Posters

A: Bahena E., Salgado L., Meas Y., Ortega R., Trejo G.

XVIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica
y II Jornadas de Técnicas Electroquímicas para el Control de la Corrosión
26 al 30 de Mayo del 2003
Chihuahua, Chih. México

Dr. Alberto Martínez Villalón
Presidente del Comité Organizador
XVIII Congreso SIMEQ

Dra. Silvia Gutiérrez Grajales
Presidenta de la Sociedad
Mexicana de Electroquímica



UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
CENTRO DE ELECTROQUÍMICA Y ENERGÍA QUÍMICA
ESCUELA DE QUÍMICA



La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica

otorga el presente certificado de participación a:

*Ma. Elena Bahena, Perla Mandez, Leonardo Salgado, Raúl Ortega,
Yunny Meas, Gabriel Trejo.*

Por la presentación del trabajo:

*Estudio por EQCM de Adsorción de Polietilenglicol 8000 y su
Coadsorción con Iones CT Sobre Pt*

en la modalidad de Póster durante el XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, celebrado del 9 al 14 de febrero de 2004, en San José, Costa Rica.

Dr. Carlos León Rojas
Presidente del Comité Organizador

Dr. José R. González Narváez
Director del QUEEQ-C

Lic. Jorge Chacón Solano
Decano de la Escuela de Química



La Sociedad Mexicana
de Electroquímica



Otorga la presente

CONSTANCIA

a: *Elena Bahena, Gabriel Trejo, Yunny Meas,
Raúl Ortega, Leonardo Salgado*

Por la presentación del trabajo:

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE POLIETILENGLICOL 8000
Y SU COADSORCIÓN CON IONES Cl SOBRE Pt EN SOLUCIONES DE ÁCIDO PERCLÓRICO**

En el marco de actividades del

XIX Congreso Nacional de Electroquímica

celebrado del 24 al 28 de mayo de 2004,
en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Mercedes T. Oropeza
PRESIDENTA DE LA SMEQ

Dr. Luis Godínez
VICEPRESIDENTE DE LA SMEQ

An EQCM study of polyethyleneglycol 8000 adsorption and its coadsorption with Cl^- ions on Pt in perchloric acid solutions

U. Bahena^a, P.F. Méndez^a, Y. Meas^{a,1}, R. Ortega^a, L. Salgado^b, G. Trejo^{a,*}

^a *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico San Andrés,
Pedro Escobedo, A.P. 664, Querétaro C.P. 76700, México*

^b *Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Electroquímica, Apdo. Postal 55-534, México D.F. 09340, México*

Received 5 July 2003; received in revised form 30 September 2003; accepted 3 October 2003

Abstract

The adsorption of the additive polyethyleneglycol 8000 (PEG8) and its coadsorption with Cl^- ions was investigated by cyclic voltammetry and linear potential scans in conjunction with simultaneous measurements of the frequency change of an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). Data obtained from the studies of EQCM for solutions of HClO_4 containing PEG8, shows the formation of a peak (T-I) in the potential range from 0.2 to 0.4 V during the cathodic potential scan, which is due to the adsorption of PEG8 onto Pt. Analysis of simultaneously recorded massograms and voltammograms revealed that the adsorption of PEG8 occurs via a non-Faradaic process, and that no adsorption of PEG8 is observed at the open circuit potential. As the concentration of PEG8 in the solution was increased over the range $1 \times 10^{-5} \text{ M} < [\text{PEG8}] < 8 \times 10^{-5} \text{ M}$, the degree of coating by PEG8 on the Pt surface increased to 0.21. The presence of Cl^- ions in the solution inhibited PEG8 adsorption, and the degree of inhibition gradually increased with increasing Cl^- concentration.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Adsorption; EQCM; Massograms; Polyethyleneglycol (PEG)

1. Introduction

Organic compounds are commonly used as additives in metal electrodeposition processes to enhance the quality of the deposited metal. Typically, they are added to metal coating baths at concentrations of the order of parts per million, and their presence in these baths leads to the formation of smooth and shiny deposits. These effects on deposit morphology are primarily attributed to the adsorption of the organic molecules onto the electrode surface during electrodeposition. This incorporation or inclusion of additives into the matrix of the metal during deposition is a common process that in some cases is accompanied by the consumption of the additive. The additives can be included into the metal matrix in various forms, as individual molecules, as aggregates of molecules, or as species derived from decomposition of the additive.

The addition of certain polymers, for example polyethyleneglycol (PEG) of different molecular weight, and Cl^- ions to an electrolytic bath is essential for obtaining high quality metal coatings. The superior quality of metals deposited in the presence of such additives has generated increasing interest in the effect of additives on the morphology and physical properties of coatings. However, in spite of numerous studies on additives, their adsorption characteristics and modes of action remain poorly understood. Transmission electron microscopy (TEM) studies have shown that aggregates of PEG molecules are obstructed during the electrodeposition of copper onto steel [1]. On the basis of Raman spectroscopic data, Healy et al. [2] proposed that PEG is adsorbed in two different forms: one predominates close to the open circuit potential and will be a copper chloride complex with polyethyleneglycol as a ligand. The other prevails at the more negative potential; this is likely to be the simple neutral polymer molecule. Similar results have been obtained using ellipsometry [3], indicating that both PEG and Cl^- in solution induce a blocking effect during the reduction of copper and promote the formation of deposits that are homogeneous, compact

* Corresponding author. Tel: +52-442-211-6078, fax: +52-442-211-6001.

E-mail address: gtrejo@cidepeq.mx (G. Trejo).

¹ ISE member.

Thu, 1 Jul 2004

Dear Dr. Trejo,

Good day. Thank you for your email message. This is to acknowledge receipt of and thank you for the full version of your chapter **“Use of EQCM in conjunction with voltammetry to study mass transfer and charge transfer at electrode surfaces”** for publication in "Progress in Electrochemistry Research". This paper is confirmed as accepted for publication. We will be sending electronic page proofs as the chapter works its way through the production system.

I am attaching our Book Idea Form in the event you are considering any book-sized projects. We would welcome any ideas you may have in this regard.

Sincerely yours,
Frank Columbus

Nova Science Publishers, Inc.
400 Oser Avenue, Suite 1600
Hauppauge, NY 11788
Tel: 631- 231-7269, Fax: 631-231-8175
Email: novaeditorial@earthlink.net

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El propósito de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento electroquímico del manganeso en presencia de iones cloruro, polietilenglicol 8000 (PEG8) y ácido bórico. Asimismo se ha estudiado la adsorción de estos aditivos utilizando técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal acopladas a la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC), con la finalidad de conocer la forma en la que se adsorben sobre la interfase metal/solución.

Del estudio de la adsorción de los aditivos, utilizando la MECC, se encontró que en presencia de iones cloruro, la región de electroadsorción-desorción de hidrógeno, la densidad de corriente se incrementa y los picos de hidrógeno de enlace fuerte (H_{fc} , H_{fa}), se desplazan en sentido catódico al aumentar la concentración de iones Cl^- . Asimismo el número de sitios activos se incrementa con la concentración hasta un 12% cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl. En la región de la doble capa se adsorben los iones cloruro desplazando moléculas de agua, inhibiendo gradualmente la formación de la película de óxido de platino con el incremento de la concentración de iones Cl^- hasta un 53% cuando la concentración fue de 1×10^{-2} M de KCl. El estudio de adsorción de ácido bórico, se encontró que el perfil de platino no se modifica considerablemente al adicionar este aditivo, por lo que se puede proponer que en los baños electrolíticos funciona como amortiguador de pH para prevenir el incremento de pH interfacial.

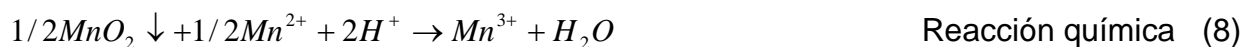
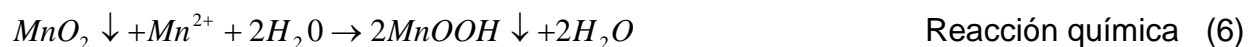
Otro aditivo importante en este trabajo fue el estudio del PEG8, y se encontró que PEG8, sufre un proceso de adsorción-desorción parcial durante el barrido de potencial en dirección catódica y que depende del potencial aplicado. La fracción recubierta por PEG8 adsorbido (Θ_{ads}^{PEG8}) se incrementa con la concentración de PEG8 en la solución, hasta un valor límite de 0.21, para concentraciones mayores a 8×10^{-6} M PEG8. Durante el barrido de potencial en dirección anódica se encontró que PEG8 se oxida a un potencial de 0.5 V/ ECS sobre la superficie del electrodo e inhibe ligeramente la formación de la película de óxido de platino. Por otra parte, en presencia de ambos, PEG8 y iones Cl^- , en solución se observa la inhibición gradual de adsorción de polímero por efecto de la adsorción específica de Cl^- . La fracción de PEG8 adsorbida disminuye drásticamente al incrementar la concentración de Cl^- en solución.

A concentraciones suficientemente altas de iones Cl^- , los gráficos i-E, Δm -E y masogramas correspondientes, presentan el comportamiento típico de adsorción de Cl^- sobre superficies de platino, por lo que en estas condiciones el aditivo PEG8 es completamente desorbido.

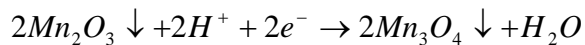
En el estudio del comportamiento electroquímico de manganeso se encontró que el manganeso (II) se oxida a MnO_2 , en el intervalo de 0.8 a 1.6 V/ ECS, mediante un mecanismo de tipo Electroquímico-Químico-Electroquímico (EQE), donde se presenta una reacción electroquímica (1) formando una especie intermediaria Mn^{3+} ; esta especie reacciona químicamente (2) formando una película de $\text{MnO}(\text{OH})\downarrow$ sobre la superficie del electrodo; esta película se oxida electroquímicamente a $\text{MnO}_2\downarrow$ (3).



El mecanismo de reducción del MnO_2 en presencia de cloruros, presenta un mecanismo diferente al reportado en soluciones ácidas [1-3] y depende fuertemente del potencial de inversión (E_λ). El depósito de MnO_2 presenta dos tipos de reacciones de reducción: una reacción electroquímica, pico P_{c1}' , donde se reduce el depósito de MnO_2 a Mn_2O_3 (5) y otra reacción química, pico P_{c1a} , donde se reduce el depósito de MnO_2 químicamente a Mn^{3+} (6-8).



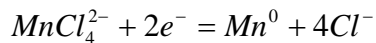
Cuando el potencial de inversión fue mayor a 1.0 V/ ECS (1.2, 1.4 y 1.6 V/ ECS), el Mn_2O_3 se reduce electroquímicamente formando $\text{Mn}_3\text{O}_4\downarrow$ (9), pico P_{c2} , que permanece sobre la superficie de Pt.



Reacción electroquímica (9)

En la hipótesis se planteó que el manganeso forma complejos estables con cloruros por lo que es posible depositar manganeso en un baño electrolítico en medio ácido, utilizando un sistema de aditivos: PEG8, ácido bórico y iones cloruro.

El análisis del efecto de los aditivos, partió de la determinación de las condiciones termodinámicas del baño electrolítico base. Se encontró que la especie de manganeso predominante en la solución es el $MnCl_3^-$, conocido como tricloruro de manganeso y la reducción se lleva a cabo a partir de la siguiente reacción:



$$E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0} = -1.48 \text{ V/ ECS}$$

Con base en los resultados experimentales por voltamperometría cíclica acoplada a la MECC, y Masogramas, obtenidos sobre un electrodo de Fe-mecc, se propone que la especie depositada es $MnCl_4^{2-}$ y que PEG8 no forma complejos con el manganeso, ya que el valor del potencial de sobrecruce E_{∞} es aproximado al potencial condicional $E'_{MnCl_4^{2-}/Mn^0}$. Los masogramas permitieron observar claramente el proceso de reducción/oxidación del depósito de manganeso, así como proponer que el depósito de manganeso se oxida a partir de una reacción química, ya que por VC no se observa pico de oxidación.

Los resultados experimentales por voltamperometría cíclica acoplada a la MECC y Masogramas, obtenidos sobre un electrodo de Pt-mecc, se encontró que el proceso favorecido es la reacción química de formación de $Mn(OH)_2 \downarrow$ precipitado sobre la superficie del electrodo de platino, a partir de la reducción del medio. Por otra parte el Masograma no muestra pico de oxidación, debido a que el $Mn(OH)_2 \downarrow$ es estable y permanece sobre la superficie del electrodo.

De la caracterización morfológica por SEM, de los depósitos de manganeso obtenidos en ausencia de aditivo, sobre un electrodo de acero, muestra que el recubrimiento no es compacto. En presencia de PEG8, el recubrimiento obtenido fue más compacto en comparación con el obtenido en ausencia de aditivo y al incrementar la concentración de aditivo, el recubrimiento fue más homogéneo. Sin embargo estos depósitos carecen de valor industrial, ya que no cumplen los requerimientos para un depósito utilizado en la industria automotriz o como depósito decorativo.

Como perspectivas para continuar con este trabajo, se propone el estudio de otros aditivos que permitan complejar al manganeso e inhiban la evolución de hidrógeno. En la siguiente tabla se muestra una lista de aditivos, así como su función para un baño electrolítico de manganeso en medio ácido a neutro, recomendados por la literatura [5-8].

ADITIVO	COMPOSICIÓN	FUNCIÓN
Citrato de sodio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Funciona como complejante. Da alto % de Mn, pero tiene la desventaja de dar baja eficiencia de densidad de corriente [5].
Gluconato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$	A concentraciones altas de gluconato provocan un ligero aumento del % de Mn y una mejor apariencia del depósito a altas densidades de corriente [6].
Tartrato de sodio	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Mejora la uniformidad de distribución del manganeso en el depósito que el gluconato [6].
Sorbitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	También funciona como complejante pero tiene menos distribución de manganeso y su apariencia no es mejor comparada con la del gluconato [6].
Bencilidenacetona	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3$	Promueve ligeramente el brillo del depósito [7].
Vainillina	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	Promueve ligeramente el brillo del depósito especialmente en zonas de alta densidad de corriente [8].
Tiocarbamida	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Incrementa la cantidad de depósito de Mn [8]

Tabla I. Lista de aditivos para un baño electrolítico de manganeso en medio ácido a neutro.

Referencias Bibliográficas

- [1] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta* 46(2000)395.
- [2] PH. Petitpierre, CH. Comninellis and E. Plattner, *Electrochim. Acta* 35(1990)281.
- [3] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, A. Shukla, *J. Appl. Electrochem.* 28(1998)1235.
- [4] F.A. Cotton y G. Wilkinson, 'Química Inorgánica Avanzada' (Limusa, México,1997)
- [5] M. Sagiyama, T. Urakaya, T. Adaniya, T. Hara, Y. Fukuda, *Plat. & Surf. Finish.* November (1987)77.
- [6] D. R. Gabe, G. D. Wilcox, A. Jamani, B. R. Pearson, *Metal Finish*, August (1993)34.
- [7] Eyraud, A. Garnier, F. Mazon, and J. Crousier, *Plat. & Surf. Finish.* January (1995)63.
- [8] B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, *Surf. & Coat. Techno.* 154(2002)294.