



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO



**“ESTUDIO Y CONTRIBUCIÓN EN CIENCIA
BÁSICA DEL COMPORTAMIENTO EN LA
INTERFASE METAL / SOLUCIÓN DE LOS
ADITIVOS CITRATO Y TIOCIANATO, PARA
ELECTRODEPÓSITOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. OMAR ISRAEL GONZÁLEZ PEÑA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

ABRIL, 2007

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Omar Israel González Peña

DIRIGIDA POR

Dr. René Antaño López

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar.

Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges.

Secretario

Firma

Dr. René Antaño López.

Vocal

Firma

Thomas W. Chapman, Ph D.

Vocal

Firma



I. Q. OMAR ISRAEL GONZÁLEZ PEÑA

M. en EQ.

2007

2.5 cm.

2.5 cm.

RESUMEN

Los iones de citrato y tiocianato son frecuentemente usados como aditivos en baños de galvanoplastia para reducir manganeso o cinc, ello amén de mejorar las características del depósito y la eficiencia del proceso. No obstante, pocos estudios han sido consumados sobre el mecanismo de adsorción de estos aditivos. En este trabajo se presentan los resultados de la adsorción de estos iones sobre platino; en el cual varias concentraciones de citrato y tiocianato fueron estudiadas en 0.1 M HClO_4 como solución electrolítica. Las observaciones del estudio simultáneo de las técnicas Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) y Voltametría Cíclica (VC) indican, que conforme se incrementan las concentraciones de estos aditivos, el grado fraccional de recubrimiento interfacial se incrementa en la región de sobrepotencial de deposición del hidrógeno (SPD H), como también la formación anódica de PtO a potenciales más positivos es inhibido y reducido. Los masogramas de la MECC permiten comparar la acumulación de masa sobre la superficie con la corriente indicada de la VC. Consecuentemente, la comparación permite distinguir los procesos Farádicos y no Farádicos; asimismo, indica la influencia particular del aditivo sobre la adsorción y desorción de hidrógeno, ello como un paso para el entendimiento de la posible depositación de un metal. En adición, es factible observar con los estudios del SCN^- una tendencia irregular de corriente anódica con respecto a la concentración del aditivo. Para entender esto, se utilizó la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), evaluándose así 4 diferentes mecanismos de reacción que involucran la adsorción y oxidación del tiocianato. Para cada uno de estos mecanismos evaluados, una función de transferencia fue desarrollada y evaluada para obtener un buen ajuste con los datos experimentales. Por comparación cualitativa, el mecanismo que mejor ajustó involucra la formación de $(\text{SCN})_2$ como intermediario. Finalmente, se discuten las variables y algunos aspectos del mecanismo que mejor ajustó, ello para mostrar las características del comportamiento de adsorción y oxidación del tiocianato.

ABSTRACT

Citrate and thiocyanate ions are frequently used as additives in the electrodeposition of metals such as manganese or zinc in order to improve deposit characteristics and process efficiency. Nevertheless, few studies have been reported on the mechanisms of citrate and thiocyanate adsorptions. This paper presents the results of studies of these additives adsorptions onto platinum from solutions of various citrate and thiocyanate concentrations in 0.1 M HClO₄ electrolyte solution. Simultaneous observations with an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) and Cyclic Voltammetry (CV) indicate that with increasing concentrations of these additives, the fractional surface coverage by them rises in the region of hydrogen UPD, and the anodic formation of PtO at more positive potentials is inhibited and reduced. The EQCM massograms allow comparison of mass accumulation on the surface with the currents indicated by CV. Thus, this approach can distinguish between Faradaic and non-Faradaic processes and indicate in particular the influence of the additive on the adsorption and desorption of hydrogen as a step in understanding metal deposition. In addition, it is possible to observe with the SCN⁻ studies an irregular tendency of anodic current with respect to the concentration of the additive. To understand this, we used Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), testing four different reaction mechanisms that involve the adsorption and oxidation of thiocyanate. For each one of the tested mechanisms a transfer function was proposed and fitted to the experimental data. According to the qualitative comparison, the best fitted mechanism involves the formation of (SCN)₂ as an intermediate. Finally, we discussed the variables and some aspect of the best fitted mechanism in order to show the behavior of the adsorption and oxidation of thiocyanate.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

AGRADECIMIENTOS...No, mejor ¡REVALORACIÓN DE PROPOSITOS!

The Education of Chemists.....	I
The Hearbeat of Science.....	VII
Y bien ¿Estas seguro de que te quieres dedicar a la investigación científica en tu país?.....	XIV
ACRÖNIMOS.....	XIX

CAPITULO I (Introducción)

I. 1. Historia y cultura de los aditivos.....	1
I. 2. Clasificación de los aditivos.....	3
I. 3. Mecanismos de acción de los aditivos.....	4
I. 4. Referencias.....	5

CAPITULO II (Justificación, Objetivo General y Objetivos Particulares)

II. 1. Justificación.....	7
II. 2. Objetivo general.....	11
II. 3. Objetivos particulares.....	12
II. 4. Referencias.....	12

CAPITULO III (Premisas e Hipótesis)

III. 1. Premisas.....	14
III. 2. Hipótesis.....	14

CAPITULO IV (Metodología: Método Científico “estrategia de estudio”, Condiciones Experimentales e Instrumentación)

IV. 1. Metodología.....	15
IV.1.a. Método científico.....	15
IV.1.b. metodología para la limpieza del electrodo.	16
IV.1.c. Metodología para el estudio de la adsorción de citrato y	

tiocianato por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltametría Cíclica (VC) y Lineal Voltametría Lineal (VL).....	16
IV.1.d. Estudio de la adsorción y oxidación de tiocianato por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).....	17

CAPÍTULO V (Análisis y Discusión de Resultados Experimentales de Estudios Electrogravimétricos de la Adsorción y Oxidación del Citrato ($C_6H_5O_7$) en Pt / $HClO_4$ 0.1M por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL)).

V. 1. Introducción.....	20
V. 2. Caracterización del perfil de Pt-MECC en 0.1 M $HClO_4$.....	20
V. 2.a. Estudio por Voltametría Cíclica (VC).....	21
V. 2.b. Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).....	25
V. 2.c. Evaluación de la masa molar por el Método de Uchida.....	27
V. 2.d. Masograma.....	30
V. 3. Estudio de la adsorción de citratos sobre Pt-MECC.....	32
V. 3.a. Estudio por Voltametría Cíclica (VC).....	32
V. 3.b. Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).....	39
V. 3.c. Masograma del sistema de estudio.....	42
V. 4. Estudio por VL y MECC.....	44
V. 5. Estudio del citraty por VC y MECC en el intervalo -1.4412 V vs ENH.....	50
V. 6. Conclusiones.....	53
V. 7. Referencias.....	54

CAPITULO VI (Análisis y Discusión de Resultados Experimentales de Estudios Electrogravimétricos de la Adsorción y Oxidación del SCN^- , así como también la Coadsorción del SCN^- y Cl^- en Pt / $HClO_4$ 0.1M por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL)).

VI. 1. Introducción.....	56
VI. 2. Antecedentes.....	56
VI. 3. Estudio Electroquímico de la Adsorción y Oxidación del SCN⁻ por VC.....	59
VI. 3.a. Resultados y discusión.....	59
VI. 4. Estudio electrogravimétrico de la adsorción y oxidación del SCN⁻ por MECC.....	64
VI. 4.a. Resultados y discusión.....	64
VI. 5. Estudio electroquímico y electrogravimétrico de la adsorción del SCN⁻ por VL y MECC.....	74
VI. 6. Estudio electroquímico y electrogravimétrico de la coadsorción del SCN⁻ y Cl⁻ por VL y MECC.....	77
VI. 7. Conclusiones.....	81
VI. 8. Referencias.....	82
CAPITULO VII (Análisis y Discusión de Resultados Experimentales de Estudios de la Adsorción y Oxidación del Tiocianato (SCN⁻) en Pt / HClO₄ 0.1 M Voltametría Cíclica por Inversión de Potencial (VC))	
VII. 1. Introducción.....	83
VII. 2. Estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del SCN⁻ por VC.....	83
VII. 2.a. Resultados y discusión en ausencia del SCN ⁻	84
VII. 2.b. Resultados y discusión a diferentes concentraciones del SCN ⁻	85
VII. 3. Conclusiones.....	90
CAPITULO VIII ((Análisis y Discusión de Resultados Experimentales de Estudios electroquímico de la Adsorción y Oxidación del Tiocianato (SCN⁻) en Pt / HClO₄ 0.1 M por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).	
VIII. 1. Introducción.....	92
VIII. 2. Antecedentes.....	93
VIII. 3. Estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del SCN⁻ por EIE.....	95

VIII. 3.a. Parte experimental.....	95
VIII. 3.b. Resultados y discusión.....	96
VIII. 4. Conclusiones.....	110
VIII. 5. Referencias.....	111
[CAPITULO IX (Epílogo General y Perspectivas).	
IX. 1. Conclusiones generales.....	112
IX. 2. Pespectivas.....	113
APÉNDICES.	
A. I. Cálculo del área electroactiva del electrodo de trabajo Pt.....	115
A. II. Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).....	119
A. III. Calibración de la constante de sencibilidad (C_f) de la MECC.....	124
A. IV. Método de construcción de los masogramas por MECC.....	128
A. V. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).....	131
A. VI. Sistemas Lineales y Funciones de Transferencias.....	136
A. VII. Propiedad del estado estacionario en EIE y estudio de validación.....	141
A. VIII. Evaluación de las trasformadas de Kramers-Kronig en el estudio de EIE.....	145
A. IX. Interpretación de loes estudios de Impedancia Faradica mediante modelos electrocinéticas.....	153

¿Agradecimientos?...No; mejor
¡REVALORACIÓN DE PROPOSITOS!

Throughout my career the greatest inspiration for research came to me as a result of preparing for classes, and trying to present a rational story when there was none available. Without active engagement in research, a teacher cannot impact to his students the reasoning and tools necessary for understand and mastering nature.

- Charles W. Tobias –

[The Beginnings of Electrochemical Engineering at Berkeley, The Electrochem. Soc., Interface, Fall1994]

Sé que en los avatares de trazar un nuevo camino, en el que esta lleno de inciertos, prolongadas jornadas que se extienden más allá de lo previsto y muchas veces sin destino final, es lo que todo estudiante de postgrado experimenta al realizar una tesis. Es por ello que en la gran cruzada de la ciencia, tienen un especial sentido el poder agradecer. Si, agradecer el apoyo, comprensión, educación y cariño que se recibe, para ser más que un crac en la investigación. una persona catalizadora de cambios, es decir “una institución caminante”. Por ello este dossier esta dedicado a aquellos que lo han hecho posible, ellos saben bien quienes son; ellos tienen mi más profundo reconocimiento, respeto y lo más importante, cariño.

Sin embargo, hoy quisiera ser pionero en la institución donde adquirí el grado en que esta circunscrita la tesis, en la manera en como se escribe la misma, quiero decir que en el proceso final de una investigación, los estudiantes deberían de proporcionar sus reflexiones en su visión de mejora, o simplemente “*revaloración de propósitos*” para mejorar la calidad del postgrado y de hacer ciencia; Donde éstos, están constituidos por los investigadores y estudiantes; ya que finalmente, son los que hacen que lo impensable se convierta en el habito, y como consecuencia, la creatividad marque siempre la diferencia.

Es por ello estimado colega, que es importante compartirte los pensamientos de regios electroquímicos, que hoy son ignorados en el plan de estudios de cualquier institución, organización o sociedad. Y que sin embargo, por su autoridad académica y científica en electroquímica, deberíamos de retomar para nuestro desarrollo profesional. A continuación te comparto, “*literalmente*”, los discursos de Warren C. Vosburgh y Larry R. Faulkner para su mejor comprensión:

“The Education of Chemists”

My thoughts on the education of chemists are by no means a formal report of research done, but are rather observations and reflections based on the experience of many years. I shall not consider chemical engineering education, or the training of technicians, because I have had no experience with either. Also, I shall omit from consideration the chemical training of the important group of students who are preparing for medical school. There remains the undergraduate and graduate training of those who intend to pursue some branch of chemistry professionally.

When we think of undergraduate students we may perhaps think of football, parties, fraternities, dating, and various other student activities. Such activities are usually encouraged, because they provide necessary diversion from the serious work of the college, and because many of them are educational.

But activities do sometimes interfere with the educational task of the college. With parties on Friday night and football on Saturday afternoon, Saturday morning classes are likely to be poorly attended. A more recent threat to Saturday classes is the beach party. Duke University is located four or five hours drive from the nearest ocean beaches. Subtract nine hours travel time from the time between Saturday noon and Sunday night, and it is easy to see why Saturday classes are unpopular.

However, this is not a true picture of modern undergraduates. Student activities get more publicity than do classes, laboratories, and study. Actually, the great majority of students are serious-minded most of the time.

To begin the consideration of chemical education let us ask "what is education." We all feel that we know, but can we put it into words? Here is one way of saying it. Education is preparation for living in our complex society as an active member. The greatest contribution most educated people make to society is in their professional activity. It follows that professional education is an important part of the whole. This seems to be better recognized today than in my college days when anything practical was looked on with suspicion by some educators.

While specialized, or professional, education is important in preparation for one's major occupation, its importance is not entirely limited to this. Some years ago I had a conversation with a classmate whom I had not seen since our graduation many years before. He had been an engineering student, and I asked him if he was still in engineering work. He replied that he had left engineering and become an insurance executive. He went on to say that if he had his college work to do over, he would still study engineering. Engineering education, he said, teaches one to think.

I believe my classmate's observation is a special case of a general rule. Most subjects of study, if pursued far enough, will teach one to think. Certainly advanced chemistry students must do considerable thinking. Hence, the modern requirement in undergraduate education of a major subject which must be pursued to an advanced stage.

We are concerned with chemistry as the major subject. It is generally understood that the chemistry student must learn some mathematics and physics. These three together may constitute half of the college course. Also necessary are some foreign language study and English. Something in other sciences is desirable. Colleges generally have requirements to prevent too narrow specialization. For science students this might be a certain minimum in social studies and humanities. The total requirement is large, and students have only a little time for advanced science or other free elective studies. I have helped many students with their course programs and have been impressed with how few of the offerings of a university the undergraduate student can actually include in his four-year program.

We often hear people say that students should be taught this or students should be taught that, and while the suggestions are good, the sum total is impossible. The only hope is to teach each of the desirable subjects to some of the students in the hope that in a community of people a large variety of knowledge will be represented.

Some educators have favored the organization of the four-year college course so that a general education comes first and the major study, or professional education, later. This was suggested once to a curriculum committee of which I was a member. The scientists opposed it. The science courses were organized in sequences that could not well be compressed into a shorter period than four years. Also, I can imagine a serious-minded chemistry student being quite impatient at being told that he must defer his professional studies for two years in order to get a general education. It is a much better arrangement to take nonscience courses concurrently with science.

Since the choice of studies is limited by lack of time, we may ask which of the humanities and social studies are likely to be most useful to a chemist. I like to answer this in a negative way. One cannot use knowledge that one does not have. Of course, various studies can be selected as the more likely to be useful, but I would hesitate to say that any would be of no use whatever, and would urge that the choice be made on the basis of interest.

One student, whom I was helping with his program for the next year, said that he had no interest in anything but science. But, something other than science was required, so I persuaded him to register for a course in economics. Some months later I asked him how the economics was going. He felt much better about it. He had found the course interesting and easy. Eventually he became a chemical economist.

The college chemistry curriculum has changed considerably over the years with the growth of the science. When I was an undergraduate at Union College there were four chemistry courses, general chemistry, qualitative analysis, quantitative analysis, and organic chemistry, one for each college year. The general chemistry course was mostly descriptive. The electron theory of valence had not yet been proposed. In the analytical courses, methods and laboratory practice were emphasized, but there was little theory.

After graduation I stayed on at Union and taught the qualitative analysis course for sophomores the next year. We used the book by Stieglitz in which the Arrhenius ionization theory and equilibrium theory were applied to the reactions of qualitative analysis. In later years, solution theory and reactions of electrolytes in solution became the important part of the course. The wet methods of qualitative analysis became of little practical importance. They were retained mainly for laboratory illustration of the theory. About 20 years ago at Duke University we replaced nearly all of the qualitative analysis with simple physical chemistry experiments. Now, the course deals with the physical chemistry of reactions in water solution, and even includes some thermodynamics. Sophomore chemistry has changed enormously since my college days.

The changes in the rest of the chemistry curriculum over the years were similar. Emphasis on fundamental principles increased and on descriptive chemistry decreased. Analytical chemistry became of less relative importance, and physical chemistry of much greater importance, while inorganic nearly disappeared for a time. Students applying for graduate school usually made a choice between organic and physical for further study.

Inorganic chemistry has become of increased importance in the curriculum in recent years. This has been largely the result of the electron theory of valence, modern structural theory, the complex salt field, and research in inorganic chemistry in connection with atomic energy research. Analytical chemistry is of increased importance as the result of the development of instrumental methods.

The changes since my college days can be summarized by saying that much more attention is now paid to fundamental laws and theories and much less to isolated facts. As a result much more chemistry is taught in a given period. The difference can be illustrated by the subject of oxidation and reduction. In the old days we learned a

number of such reactions, and how to write equations for them, and saw that they followed the common pattern of valence change. Now, oxidation and reduction are taught in terms of some simple electrochemistry, including the Nernst equation, and a table of oxidation potentials.

Students come to college better prepared now than they did even a few years ago. The first chemistry course at Duke University is now planned for students with previous chemistry training. This is not a formal requirement, and a few are admitted without it, but they are given special instruction. The best prepared of the entering students are put in a more advanced course. If they do well enough they can pass on to a sophomore course in the second half of their first year. In 1957 I taught this sophomore course to about 24 advanced freshmen. Last spring 90 students were allowed to take it.

Another sign of improved preparation of entering students is that calculus is now the normal freshmen mathematics course at Duke. This makes the use of calculus possible even in freshman chemistry. Calculus is used in chemical theory not to make it hard, but rather to make it easy. There are some things that are easier to learn with the help of calculus than without it. Reaction kinetics and thermodynamics are examples.

We have experimented at Duke with research for undergraduates, nearly always in the senior year. The results have been outstanding.

In the graduate school one of the first problems is to see that the preparation of new students is up to standard. Entering students usually come from several colleges. Deficiencies in preparation may result from unavailability of an essential course, or failure for some reason to attain sufficient mastery of an important subject.

Few colleges can offer to undergraduates all of the course work that should be required for an advanced degree. So, additional course work is necessary for even the best prepared graduate students. The present tendency seems to be to keep this to a minimum, mostly of essential fundamental courses. The primary objective of course work in the graduate school should be to provide a sound foundation for continuing independent study in the student's field of specialization.

Another type of course work that belongs in the graduate school curriculum is the specialized course given by a teacher who is engaged in research in the field. Such a course is a convenience for students doing research in the field and of good educational value for others.

Electrochemistry is a specialized part of chemistry, and an advanced course should be taught by a specialist. However, much electrochemistry is necessarily a part of fundamental chemistry and is taught in courses that do not have the name electrochemistry. Especially notable are the modern electroanalytical methods. Much theoretical electrochemistry is involved if one comes to a satisfactory understanding of some of these methods. Other parts of an electrochemical education are to be found in the physics department, electricity, electronics, and solid state theory, for example.

If chemistry students are to specialize in electrochemistry, it will usually be in connection with the Ph.D. research. Graduate students will often have made a choice among the major branches of chemistry before entering graduate school, especially

between organic and one of the others. The choice of a particular restricted field within the major branch is often made in connection with the choice of a research topic. This may depend on several factors, such as interest in the subject, personality and scientific reputation of a staff member, availability of financial support in the form of a fellowship or research assistantship, the attractiveness of the field of work for permanent employment later, and the recommendation of other students working in the field.

Graduate students find their research interesting, and they willingly put in long hours of work on it. They find an increased interest in study in the field of their specialty. Learning takes on a new meaning in the light of research experience. Research is properly considered the most important part of a graduate student's training.

The research requirement for the Ph.D. degree has sometimes been stated as the completion of a piece of independent research. In my experience the Ph.D. research has seldom been independent, but rather has been done under direction. I am convinced that this is better. A beginner in research can learn much from close contact with an experienced director who collaborates in the solving of the many problems that any significant research entails.

It is only fair to mention, however, that there are some who believe that research students should be neglected and thrown on their own responsibility. I believe they will learn faster the other way, provided that the director makes partners of them and not merely laboratory technicians.

These considerations throw some light on the question of whether university teachers should spend part of their time at research. Some feel that research detracts from teaching ability, and others that it enhances teaching ability. Too often it is overlooked that it is essential for teachers to be engaged in research if they are to guide beginners in their first attempts at research. It is important for the research training of students that the research problems be real ones, and that their solutions be genuine contributions to knowledge.

The attainment of the Ph.D. degree (or other terminal degree) must not be considered to mark the completion of education. It marks the completion of formal university education, but education must continue. There is much knowledge in the field of specialization yet to be attained. One must also keep up with new developments, if his work is to be most effective. The older ones of us have seen how fast knowledge increases as the years go by. There is no reason to think that progress has stopped. It is necessary to run fast just to keep even, and the younger chemists must run faster yet, because they have a handicap to make up.

There is much organized activity to encourage continuing education in chemistry. Post-doctorate research fellowships are available at many universities. Our Society publishes two journals and sponsors a number of books. The American Chemical Society in addition to similar activities has made available short courses of instruction on specialized topics at its meetings. Various conferences and symposia on special topics are available. Local sections of scientific societies sponsor lectures. Young chemists need to be encouraged to take full advantage of such of these as will contribute to their advancement in knowledge.

I emphasize continuing education because I have seen, since my retirement seven years ago, how fast one falls behind with respect to the growth of knowledge, when it is no longer urgent to keep up to date.

Some of the universities have adopted a new kind of examination that should help in the continuing education. Examinations are given to stimulate the reading of current chemical literature and the retention of what is read. I understand that the rules governing these examinations differ in different universities. At Duke, examinations are held at intervals, on different portions of the chemical literature. Each examination is announced ahead of time, with specification of the literature to be covered, and students who feel prepared take it. Each student must pass a certain number of these examinations. Failure means merely that one must try again. It does not disqualify a student from eventual attainment of a degree, but the student must keep working until he satisfies the requirement. There seems to be evidence that the examinations are effective. Students learn the value of the current journals and get the habit of reading them.

Employers of chemists complain that young chemists are often poor report writers. The complaint is doubtless justified. In fact, it agrees with some of my experience as a Divisional Editor of our JOURNAL. However, the implication that the colleges should do something about it may not be justified. The freshman student who plans to major in chemistry probably does not realize that some day he will need to write reports. If he did, he probably would not doubt his ability to do it. So he is not greatly interested in his English course, which may be his last course emphasizing English composition.

Some chemistry students first become aware of the problem of report writing in connection with their Ph.D. research. My own experience is a good illustration. When I had obtained some significant experimental results, my research director, the late Professor J. M. Nelson of Columbia University, asked me to write a report. His first impression was that my writing was better than some he had seen. A little later he called my attention to a particular section and remarked "we do not want to say this." I reread the section and quickly agreed.]I had not intended to say that, but there it was nevertheless, and I had written it. As time went on I had other lessons in good writing. Some came as the result of my own critical faculties and some important ones as the result of comments by reviewers of manuscripts I had submitted for publication. I have been sincerely grateful for the latter.

We should not be too quick to blame the colleges when their graduates cannot write reports to suit us. The colleges have relatively little time for teaching reluctant students an art that takes long to learn. We should be patient with the younger chemists who have not yet become proficient in this art. Report writing, including the writing of technical papers for the journals, is another topic for continuing education during employment.

Along with writing we should think of oral communication. For a number of years I was in charge of a general seminar, in which all of the graduate students were required to take part. Each student selected one or more papers from current or fairly recent journals for oral presentation to the seminar. Some simple rules by which we operated kept the performance on quite a high level. In making a semester's program in advance I always scheduled the most experienced speakers first. This gave the less experienced a standard of quality by showing them what could be done by students like themselves.

I also asked students not to read their presentation. Reading, I told them, is for experienced speakers; beginners can do much better by talking from a good outline.

Advanced work in chemistry is given with the expectation that the training will be used in some kind of creative activity. I like to think that creative ability is widespread, but in many cases needs to be developed. A few have the qualities of high intelligence, interest, observation, perseverance, excellent memory, imagination, and perhaps others, that enable them to make creative contributions at the borderlines of knowledge. Others, slower to advance, or with different interests, find outlets for creative activity in filling gaps in our knowledge, or in development or engineering work, or in other ways, such as finding new ways of teaching.

There is reason for suspicion that our educational process discourages creativity. We can at least safely say that the earlier part of today's educational program does little to cultivate it. It is easy to see why. The secondary and high schools have the task of imparting sufficient well established knowledge in a variety of fields so that the students can become adapted to present day civilization. That is a large task. But, if schools do not encourage creativity, young people sometimes find outlets for it in extracurricular activities. Colleges might do more than they do now to cultivate the imagination and the critical faculties, and to dispel any idea that everything is now known.

One drawback in education for creativity is a lack of understanding of what constitutes creativity. This is being investigated. I would like to relate an experience that has seemed to throw at least a little light on the creative process.

Some years ago I was a member of the University Lectures Committee. One of our lecturers was the poet Robert Frost. In addition to the main public lecture, there was a meeting of a small group, mostly from the English Department, at which Mr. Frost gave some of his thoughts on the origin of a poem. The poet, he said, has two ideas in his mind that have not been considered related, but which he suddenly realizes are related. The relationship is then subject-matter for a poem. Afterward, I told Mr. Frost that I had had the same experience in my research. A relationship would suddenly appear between two ideas that had seemed unrelated, and this relationship was needed in solving the current problem. He was much pleased at this, and so was I. It seems too simple to account for all creative processes, but might be considered a model to help in the understanding of some. It has been useful to me, and I pass it along in the hope that it may be useful to others.

- Warren C. Vosburgh -

[Edward Goodrich Acheson Award Address delivered Oct., 11, 1966 at the Philadelphia Meeting on Electrochem. Soc. J. Electrochem. Soc. Dec., 1966, 309C].

“The Heartbeat of Science”.

It is a wonderful honor to join the roll of members of this Society who have been chosen to receive this award. Recognition by peers for contributions made to the health of science is among the greatest satisfactions that can be drawn from the scientific

enterprise. Recognition at this level by a Society that has so faithfully served my science for almost a century adds great warmth to the occasion. This is a remarkable organization, worthy of the investment that you are making in it. I hope that, at the close of your scientific career, you are as proud of it as I am.

By the nature of its charter, the Edward Goodrich Acheson Award is given to members of the Society who have been around for a while "senior members," one might say. Alas, I must admit that I am no longer a young turk, no longer even in mid-career. A person in my shoes, obligated now to address you on a serious topic, runs a great risk of entrapment in the past.

When I started to develop this talk, I thought I might work with the title, "Impressions from the Golden Age." (How's that for entrapment in the past?) The idea was simply to recognize that, during the years of my career, science has passed through a remarkable time of advance. How striking it has been! How different is the base of knowledge and the tools taught to chemistry undergraduates now, by comparison with the contents of the curriculum I had. We certainly have had a Golden Age, and we are probably still in it. I thought I might explore with you just what we have learned from that time about the conditions that can bring about a new golden age, or that might be needed to extend the one we have.

But I began to think about the fact that science has a rhythm: It pulses and consolidates pulses and consolidates. This is certainly true of individual fields like physical electrochemistry or battery technology; and as the separate cycles of separate fields reinforce each other, science as a larger enterprise pulses, too. This is what I mean by the heartbeat of science. I am old enough to have seen several cycles in each of my own domains.

When I use the word "science" here, I mean to include technology. And I mean to have technology understood as quite a bit more than information technology.

What makes the heart beat? What can keep it beating in a healthy way?

In my mind, the big forward pulse in each cycle always comes from the advent of an exceptionally valuable tool, technique, or insight. Consolidation follows as it is used to explore a broad range of systems or phenomena, and as theory is critically tested. In a healthy field, the consolidation is thorough enough and well enough targeted to critical issues to lay the foundation for the next major invention: another new tool or technique, or an illuminating insight. And the cycle repeats.

In periods of rapid advance, the heart beats fast. New tool leads to quick, broad application, which leads to insight, which suggests new techniques and new tests, and on and on.

Let me illustrate with some experiences. I was born into science as a graduate student with Allen Bard at the University of Texas in the 1960s. The powerful tool that drove that era was the operational amplifier, which radically changed the experimental repertoire of electrochemistry. It led to new techniques, like cyclic voltammetry, which led in turn to very broad exploration. New insights arose. Important among them was the concept that an electrode surface is a chemical entity, not just a physical one. In the

early 1970s, this led to the idea of deliberate synthesis of chemical structures on a surface, and the field of modified electrodes exploded. It was greatly advanced by the tools from surface science, which were brought into electrochemistry at about the same time. Electrochemists began to think smaller, and by the early 1980s, they were interrogating tiny spaces with tiny electrodes. As these ultramicroelectrodes were applied broadly, new phenomena were seen, and insights followed about how they could be used to extend measurements into very short time domains or into systems of high resistance. By the middle 1980s, the new piezoelectric positioning technology used in scanning tunneling microscopy had been brought into electrochemistry and was driving many advances, including the characterization of surfaces at active electrodes and the invention of new tools, such as scanning electrochemical microscopy.

And all along, there have been parallel advances in critical areas of theory, such as the fundamentals of electron transfer or the treatment of complex mass transfer and kinetic problems. Spectroscopic techniques have also come into the field from time to time and have had a big impact.

To keep the heart beating, the system of science needs to place a fair emphasis on tools, techniques, and insights. But there is fine structure here: Tools and techniques are often essential to advance fundamental insights in any particular area of science, but they are not enough to sustain the heartbeat. They can create a cycle, perhaps even a few in sequence, but in a field where understanding is very fully developed, new tools and techniques confirm what is already known, and new insights are rare. The heart begins to beat slowly, or even comes to a stop. New insight is the essential.

For this reason, the scientific enterprise cannot afford to support work that is oriented entirely to tools and techniques. It needs theorists; it needs people interested in chemical processes, kinetics, mechanisms. It must never forget to ask, "Why?" In our pragmatic age, fascinated as we are with the technology of the possible, there is a temptation to devalue that propensity, especially on the physical side of science.

The heart responds to exercise and adrenaline, too. For the scientific heart, these things are found in the form of public and private investment and social urgency. It is no secret that science operates on money. Wealthy societies invest more, and the pace of their science is more rapid. Political or social concerns can inject special conditions into the picture and can quicken the pace markedly, especially if national security is involved. In my time, I have seen many examples, including two big waves of research on electrochemical processes at semiconductors driven by public concerns over energy supplies. Even now, we are seeing an extra push in research on batteries and fuel cells driven by that concern and by the public interest in environmental protection.

The heartbeat of science depends so much on innovation that it is worth our while to try to define elements that can encourage it.

Here is my list:

- Talent
- Funding appropriate to opportunity
- Social purpose
- Personal fascination among individuals
- Room for entrepreneurship

An old saying in real estate is that the three most important aspects of a property are location, location, and location. In any field where innovation is at a premium, at the top of the list of desirables are talent, talent, and talent. In science, as in opera or baseball, there is indeed such a thing as talent; and in science, as in opera or baseball, there is no substitute. The health of science depends above all on drawing into it people with the talent to bring about the innovation that sustains the heartbeat.

I have spoken already about funding and about the role of social purpose. Let me add here a point about the latter. Not everything in science needs to be focused on application. Indeed history proves that critical, insight-giving fundamental work often provides the largest new stimuli for further progress. But a clear social purpose (including profitable business) does motivate many individual scientists and helps to build scientific communities around large, important goals.

My favorite in this list of elements, rarely mentioned otherwise, is personal fascination. Albert Einstein once wrote to a young student, "Science is a wonderful thing if one does not have to earn one's living at it." With this pithy remark, he expressed the pleasure that a committed soul gains just from doing science for the fascination of it, without worry over the nuts and bolts of scientific enterprise proposals and publications, agencies and committees, budgeting, and personnel. While we cannot escape those nuts and bolts after all many of us do earn our living at science we can give higher place to fascination. Fascination is among the highest and best of human motivations. A great fraction of creativity in science, the arts, and many other fields derives from it. In a cynical, pragmatic world, it simply evaporates from the human soul. Invaluable indeed it is, and we should find deliberate ways to honor it, to cultivate it, and to allow it to flower.

The last element on my list is room for entrepreneurship. In the 1920s, John Dewey wrote, "Every great advance in science has issued from a new audacity of imagination." With this remark, Dewey placed an emphasis on the dual importance of the individual and venturesome thought. Powerful new ideas germinate in the minds of individuals. Colleagues can help develop them, but room needs to remain in science for individuals to think and to develop their ideas. And there ought to be room to start new ventures, new schools of thought or investigation. There must be mechanisms, too, for the unsuccessful ones to fail.

In the glow of our golden age, are there reasons for concern over the vitality of science? I think so, and I would like to give you my list:

- Graduate education takes too long and is too oppressive.
- The attention span of the community is too short.
- Granting procedures are overcoded.

In the United States, the average time required to earn a doctoral degree in science has lengthened markedly -by two years or more- over the past three decades. Moreover, the emphasis has shifted from development of the student to production of publications and meeting abstracts. Results have always been important. After all, it was Michael Faraday whose motto was "Work. Finish. Publish." But publications have not always been everything in graduate school. When students of ambition, energy, and talent look at the current system of graduate education, many opt for other ways to

develop a career, ways that allow them to see quicker results and to become professional more quickly. Moreover, the system is so tightly focused that it tends to eradicate fascination in students as they proceed, and that is a real shame. We need to find ways to shorten graduate education and to breathe life back into it. Perhaps elevating the professional standing of postdoctoral appointments would be a valuable parallel effort.

My second concern is that the attention span of our community is too short. This has happened because making a living from science has become too complicated. Einstein would not do well at all. Too many nuts and bolts. Too many proposals, committees, publications. Too little time to think. The Internet hasn't helped that. To address this ill, I suggest that the scientific societies and a key academic organization such as the Association of American Universities seriously engage the issue of fragmented, repetitive publication and overcommitment of scientists. Whatever they learn about the academic side should be at least partly applicable to industrial science. Without changes in editorial and review practices in important journals and without changes in policies concerning career advancement of scientists, there will be no progress here. But it is important to make progress. The current system does not make the best use of talent, and it discourages creativity. It does encourage innovation, but more in the mode of change of fashion, rather than substantial invention leading to broad impact.

My last point concerns the practices of granting agencies, which may be the most important factor of all, because they have a substantial effect on the current nature of graduate education and on the factors leading to a short attention span. Key agencies should surely be engaged in the process that I suggested earlier concerning fragmented publication and overcommitment of scientists. My expression was that their procedures are "overcoded," which is a way of saying that processes are cumbersome, require too much overall effort from all parties, and often are aimed at accomplishing too many things in a single process. The result is a system that can lead investigators away from science and into insubstantial arrangements with colleagues or students just to satisfy specifications of what a contemporary proposal ought to be about. It ought to be about science.

I am sympathetic with program officers who staff the agencies. This is not a story about them. My experience is that they work in good faith to do the right thing for science and for the nation. But they work under boundary conditions defined by Congress, policy boards, or advisory committees, all of whom act with little understanding of the way in which small requirements roll up into an overall system that is far less than optimal.

And it is not altogether a bad system. In my experience, it allocates resources fairly well to scientists who manage to do a lot of science with those resources. But I think the system could achieve the same results with much less effort by all of the parties, and perhaps in a way that could also increase the scientific attention span and do a better job of encouraging serious innovation. Such measures as broader use of reviewed preproposals, lengthened terms for grants, and mechanisms for consolidating grant support are all worthy of consideration.

Balancing these concerns are some bright things that can keep the heart of our science beating for some time to come. I will cite three:

- Important new domains, such as nanoscience and nanotechnology are so broad as to be surely rich areas for new applications, tools, techniques, and insights.
- The advent of very powerful new computational tools will open important new approaches for the understanding of complex materials and systems.
- The vitality of science is broadening geographically as democracy extends itself, education becomes more highly valued, and wealth develops.

We live in very interesting times, with spectacular opportunities as well as daunting challenges. Some in each category are so great as to involve all humankind. We can neither realize the opportunities nor meet the challenges without science. Those of us here can take pride and satisfaction in that realization, but we also must realize that science is itself an organism that must sustain and renew itself. Precisely because science is indispensable, we in the scientific community need to keep a careful watch on the health of science itself.

- Larry R. Faulkner -

[Edward Goodrich Acheson Award Address delivered Fall 2000, at the Phoenix Meeting on Electrochem. Soc., The Electrochem. Soc. Interface, Winter, 2000 p19].

En adición estimado colega, te comento que después de haber desarrollado el ejercicio de realización de una tesis de maestría, tenía posteriormente que preguntarme; ¿y ahora que sigue? Quiero decir, que a sabiendas (desde antes de empezar hacer mis pinitos, y ahora con mayor razón) el mecanismo de cómo se manejan las cosas al realizar “*ciencia a la mexicana*”, esto es, muchas veces con: (morosidad, a la llanero solitario, cicateramente, etc.) Tuve entonces que hacer una pausa para realmente reflexionar, y preguntarme ¿Realmente quiero seguir el oficio del investigador?

Como se vio en los discursos de los profesores W. Vosburgh y L. Faulkner, la respuesta esta en ¿Cómo se forma completamente a un investigador? Y por supuesto esto va ligado a, ¿Qué posibles mejoras del postgrado, se pueden hacer en las instituciones y sociedades para formar a éste?

Como ya lo notaste, la respuesta no se limita chabacantemente a seguir de forma única el método científico, o tratar las competencias laborales que ya tratamos con los profesores W. Vosburgh y L. Faulkner, y que hoy muchos ignoran; Por supuesto, cubrir estas competencias por parte del prospecto, ya sería andar en caballo de hacienda, “diría mi abuelita”.

Formar entonces a un completo investigador como lo viste en los discursos, implica mucho más, ya que en adición a lo anterior; estoy convencido que es necesario desarrollar metodologías para una mejor administración de nuestro tiempo, saber gestionar como organizar el desarrollo de equipos interdisciplinarios, pero no para

buscar como propósito único, el ganar una licitación que nos de los recursos del proyecto o para colgarnos una medalla ante la sociedad en los logros alcanzados, es decir que hay que considerar, la motivación del afligido compañero o estudiante cuando los problemas se complican, aún aunque no me ponga en el artículo o su tema no tenga relación con el mío, desarrollar excelentes valores para una integridad grupal, estar concientes de nuestro impacto ante la sociedad con nuestro oficio, por ello, la responsabilidad y ética es imprescindible, ser auténticos vendedores en el reclutamiento de una nueva conciencia, así como en el aumento de nuestro gremio, simbolizar ante la comunidad una fuerza impulsora del progreso y compromiso con el bien común, implementar estándares de eficiencia que comulguen con una misión, dicha misión debería llevarnos a una visión concientemente estructurada hacia una mejora académica como personal del individuo, y no como una maquina ajena de emociones o deshumanizada.

Como trabajamos mucho con la lucidez, debemos atender como habito, actividades que estén dentro del campo de la gimnasia cerebral, pues solo así se puede llegar a una armonía como a la mejorar de pensamientos estructuralmente más refinados en el cerebro: (flexibilidad mental, potencia mental, resistencia mental y coordinación mental), saber dar retroalimentación fraterna cuando las cosas se puedan mejorar. Colega, te seguro que es importante dar siempre crédito al compañero por su labor, por muy simple que sea, pues solo así se generan los héroes y líderes que hoy exigimos tener, ya que todos psicológicamente necesitamos que se nos reconozca, con ello podemos sentirnos importantes como útiles para los demás.

Por otra parte sería importante estructurar en las universidades y organizaciones que plantea el Dr. L. Faulkner, exámenes de admisión para un postgrado o una plaza de docente y/o investigador, donde estos indaguen en la búsqueda de un diagnóstico de la inteligencia emocional del solicitante, en ves de medir únicamente el coeficiente intelectual, después de todo, en las pruebas de campo para cualquier profesión el primero ha dado siempre muestras de ser más crítico para el fin éxito de cualquier proyecto y crecimiento del individuo.

En todo lo que hagamos, tenemos que ser más humanistas y considerar siempre la historia que a dado origen y relación directa a los más sorprendentes postulados, pues eludir este hecho, reflejaría que en el pasado los más admirados colegas nunca interaccionaron primeramente de forma cívica o social, recuerda colega que en las biografías de éstos, nunca se narra que se ganaban la vida trabajando por destajo de ecuaciones; ya que vivían pagando impuestos, cumpliendo muchas veces con lo establecido por las religiones para tener licencia en su chamba, atendiendo sus necesidades fisiológicas, conviviendo en familia, disfrutando su música, comida, libro y deporte favorito y gozando su fascinación al soñar, pues solo así se ejecutaba la magia y ese impulso de seguirse cuestionando. En general actuar de forma menos adocenada y darnos cuenta que mientras más ecuménicos seamos en nuestra filosofía de vida, más aptos nos volveremos para adaptarnos a los cambios y poder sobrevivir, diría el amigo Darwin.

De lo mostrado también ilustra al completo investigador, formar conciencia, y posteriormente informar éticamente a nuestro gremio la realidad que hoy cubre nuestro cometido al hacer ciencia en un país de tercer mundo, o bien con eufemismo, en un país con un desarrollo de economía emergente. Hablo de aquellas “cosas” que a todos

nos marginan lentamente a diario y sin embargo nadie dice. “Cosas” que afortunadamente podemos y debemos cambiar para ser competitivos en esta globalizada cruzada de economías. Y por supuesto considerar las otras “cosas” que finalmente nos caracterizan como mexicanos, y que por tanto podemos sacarle provecho. Este tema logra ser abordado ampliamente y de forma valerosa por el Dr. Marcelino Cerejido, Y en donde personalmente agradezco que me haya orientado en motivarme en mi misión científica, cuando muchos otros por carencia de una verdadera identidad nacional e institucional y sobre todo de liderazgo, solo se limitan a observar.

Y bien, ¿Estás seguro de que te quieres dedicar a la investigación científica en tu país?

Espero que tu respuesta sea afirmativa, que en cada falla y en cada ventaja que he señalado, veas una circunstancia en la cual tu creatividad puede intervenir.

Cuando en mi juventud daba los primeros pasos de una carrera científica, mis maestros me aconsejaban leer libros que me hablan de las miserias con las que habían tenido que luchar Madame Curie y Louis Pasteur; asimismo me recomendaban ser abnegado, adoptar un ascetismo espartano, recordar que tengo un compromiso sagrado con la humanidad. En esos textos, los investigadores aparecían como una mezcla de San Francisco de Asís y Madre Teresa de Calcuta descrita por Walt Disney. Pero, la verdad es que yo no me veía razonando “premisa mayor, premisa menor...”, no inducía ni deducía, y me importaba tres pitos el empirismo lógico; peor aún, ni lo conocía. Para rematar la cosa, yo advertía que ante una idea brillante no se me enfriaba el cerebro, sino que se me calentaba el corazón y me daban ganas de bailar en una pata; tampoco me levantaba por la mañana pensando en que la humanidad me necesitaba: me encantaban el fútbol, los chistes picarescos, la música popular, las motocicletas de varios cilindros y la ropa despampanante. Vistos retrospectivamente, aquellos libros llenos de santas recomendaciones, me parecían guardar con la tarea de investigar la misma relación que la pornografía con el sexo: describen poses, actitudes exóticas, ejemplos extremos, pero no incitan, sino que asquean.

A pesar de que me parece maravilloso ser investigador, he puesto entre acápites iniciales de este libro la frase de un profesor de biología de Berkeley “Encuentro cada vez más difícil el recomendarle esta carrera en investigación básica a los jóvenes brillantes que cada día me piden mi opinión” [Science: the end of the frontier?, Washington, DC, enero de 1991]. Porque refleja el conflicto personal que me aflige cada vez que un joven me pide opinión: aconsejarle que no se haga investigador significa ocultarle que la investigación científica, hecha con un mínimo de apoyo y buena suerte, es la tarea más atractiva que puedo imaginar. Pero aconsejarle a un joven que se dedique a la investigación en Latinoamérica, me hace sentir como un verdadero estafador de la confianza que el muchacho deposita en mi respuesta. ¿Cómo ocultarle que esos libros con relatos de Galileo, Einstein, Planck, Fermi y Michael Faraday no tienen mucho que ver con el trabajo que él deberá llevar a cabo en esta región? ¿Cómo ocultarle que la escasez e irregularidad del apoyo económico, las instituciones, las trabas administrativas, los sindicalistas que dificultan la participación de los auxiliares y técnicos, y las patrañas de los seudocientíficos encaramados pueden convertirlo, muy probablemente, en un emigrado y, si es un cuestionador, en un exiliado? ¿Cómo ocultarle que si luego, cansado de penurias y privaciones, acepta

trabajar en el primer mundo, puede acabar como el tornillito número 128 del equipo de un *operator*, o presentando farragosas solicitudes que serán evaluadas por un *peer review group* que no tratará de ver sus méritos, sino de encarnizarse con pequeños defectos en el estilo de llenar los papeles, como si se tratara de abogados litigantes? ¿Cómo no prevenirle que esos mamotretos llorones que se publican sobre las penurias de la ciencia en el tercer mundo ignoran que hubo y hay grupos productivos, prestigiosos y felices, funcionarios que se esmeran por organizar las instituciones científicas sensatamente, y centros que hacen malabarismos para poder albergarnos y apoyarnos?

Finalmente, deseo resaltar un punto que, de todos modos, no te habrá pasado inadvertido: tú eres una persona de carne y hueso, no una región del Globo Terráqueo; de modo que, si bien espero que tu preferencia y solidaridad social te impulsen a luchar porque superemos las dificultades señaladas, me apresuro a asegurarte que, en último término, *todos* los que se propusieron ser investigadores y tuvieron los dotes necesarias, lo han logrado. Al decir *todos* no ignoro por supuesto quienes han perdido la vida en la lucha política, ni a los que tuvieron que exiliarse; sólo me estoy refiriendo al hecho de que no recuerdo casos de jóvenes inteligentes que, tras algunos topetazos con la realidad de sus terruños, no se hayan convertido en investigadores tan aptos como los de cualquier región del Planeta. *Si tú te empeñas, la ciencia no te puede detener.*

Por todas estas razones me he sentido llevado a escribir este texto. Para poder darte luego la siguiente opinión: Si te atrae conocer, analizar y discutir modelos de la realidad así como meditar sobre la estructura y la importancia social del conocimiento, además de divertirse experimentando; si no te vas a limitar a medir cosas de 9 a 14 horas, ni te metes a tontas y a locas, ignorando la patología inserción del conocimiento en nuestra cultura, ni la dependencia que tendrás de las instituciones de tus pueblos; si te das cuenta del esfuerzo que se hace por entender y corregir las anomalías que se van presentando cuando se progresa; si piensas participar sin mohines preadolescentes en la solución, sin que todo termine condenando “al sistema”... antes de irte a radicar a Chicago; *vamos: si sabes en qué consiste ser un verdadero investigador profesional en el tercer mundo, entonces hazte investigador científico, pues te encantara y te necesitamos.*

- Marcelino Cerejido -

[Ciencia sin seso locura doble, siglo XXI editores, capítulo 21, 1994].

Por lo anterior, hoy tiene mucho sentido como parte de este escrito reconocer que “el maestro que quiero ser para mis alumnos y que he tenido de modelo, es el que, habiéndose hecho una idea clara del mecanismo que debe desarrollar, tiene presente todavía el camino que ha recorrido él mismo para llegar allí, que, colocándose en el lugar en que ha encontrado el alumno, que no deja de ser el mismo que en él que se encontraba antes, vuelve a comenzar con él el viaje por el mismo camino que ha seguido y le enseña, salvando los obstáculos que ha vencido, los falsos caminos y los escollos que él mismo ha sufrido o evitado”.

[Le Cat, *suite du premier discours préliminaire de la physique du corps humain*, 1744 -1749, p. 2]

Soy institucional, por tanto siempre apoyare a la Universidad de Guadalajara, el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, la Sociedad Mexicana de Electroquímica, The Electrochemical Society y International Toastmaster. Ya que en dichas instituciones estoy formando parte. Por lo que en este documento, reitero mi compromiso con estas para aportar lo necesario en su prospero crecimiento.

Sin embargo, en esta “Revaloración de Propósitos”, recapitulé información relevante, para romper como dice el PNL los metamodelos o paradigmas al hacer ciencia junto contigo estimado colega, al informarte de lo que he visto en el proceso de formación y hacer mis comentarios con un enfoque únicamente reflexivo sin exhibir a nadie, después de todo, ¿todos hemos contribuido en formar ese escenario no crees? Por ello, hoy queda en ti y te exhorto al compromiso de cambiar las cosas, de fundar un estilo diferente de hacer investigación; porque no empezar a hacer una reingeniería de lo observado, con acciones a los puntos señalados por los doctores W. Vosburgh, M. Cerejido, mis comentarios y los demás que se sumen dentro del “room for entrepreneurship” que propone L. Faulkner y.

¡Solo queda en ti, te espero y confié en que me llamas!

Con un matiz académico doy reconocimiento a:

Dr. René Antaño López.

Dr. Thomas W. Chapman.

Dr. Digby D. Macdonald.

Dr. Alan C. West.

Dr. Mark E. Orazem.

Dr. Gabriel Trejo Córdova.

International Toastmaster, Inc: C:739971, División B Distrito 34.

Ya que en las etapas de este trabajo, sus intervenciones influyeron a darle un valor agregado. Así como a CONACYT y CONCYTEQ por los apoyos económicos recibidos de beca de maestría y asistencia a los congresos: XX del Sociedad Mexicana de Electroquímica y V de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno, Puente de Ixtla Morelos y 210th Joint International Meeting de The Electrochemical Society, Cancún.

TRABAJOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

1. Estudio de adsorción de citrato en la interfase Metal/Solución por EQCM. Omar Israel González Peña, Yunny Meas Vong, Raúl Ortega Borges, Gabriel Trejo Córdova (CIDETEQ). Electroquímica Analítica, XX congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, SMEQ y V congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno, SMH. Puente de Ixtla, Morelos. 27 Mayo 2005.

2. Estudio de adsorción de citrato en la interfase Metal/Solución por EQCM. Omar Israel González Peña, Yunny Meas Vong, Raúl Ortega Borges, Gabriel Trejo Córdova. Memorias del XX congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, SMEQ y V congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno, SMH. Puente de Ixtla, Morelos. Trabajo: EA-11, 2005.

3. Study of Adsorption and Oxidation of Thiocyanate at the Metal / Solution Interface by EQCM and EIS – O. I. Gonzalez Pena, Y. Meas Vong, R. Antano Lopez (CIDETEQ S. A.). F4 Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5. Lecture 1722. Wednesday, November 1st 2006. 210th Joint International Meeting.

4. Study of Adsorption and Oxidation of Thiocyanate at the Metal / Solution Interface by EQCM and EIS, Omar Israel González Peña, Yunny Meas Vong, Thomas W. Chapman, René Antaño López. Department of Electrochemistry, (CIDETEQ S. A.). F4 Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5. Transaction ECS, 2007, Electrochemical Society.

5. Study of Adsorption and Oxidation of Thiocyanate at the Metal / Solution Interface by EQCM and EIS, Omar Israel González Peña, Yunny Meas Vong, Thomas W. Chapman, René Antaño López. Journal Electrochemical Society, 2007, ECS. (In Process).

6. Study of Adsorption of Citrate at the Metal / Solution Interface by EQCM, Omar Israel González Peña, Thomas W. Chapman, Yunny Meas Vong, René Antaño López. Journal Electrochemical Society, 2007, ECS. (In Process).

ACRÓNIMOS

Tabla I: Clasificación de términos técnicos y nomenclatura de técnicas electroanalíticas, espectroscópicas, y microscópicas (*). En español.

ABREVIATURAS	SIGNIFICADO
MBT	Microscopia de Barrido de Efecto Túnel
MFA	Microscopia de Fuerza Atómica
MBEQ	Microscopia de Barrido Electroquímico
UAV	Ultra-Alto Vacío
DXS	Dispersión de rayos X en Superficie
EAX	Espectroscopia de Adsorción de rayos X
POX	Posición de Onda de rayos X
EIRTF	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
GSA	Generación de Segundo-Armónico
GSF	Generación de Suma de Frecuencias
IULE	Integrador de Ultra-larga Escala
MECC	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo
VC	Voltimetría Cíclica
VL	Voltimetría Lineal
EIE	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
ERNIRTF	Espectroscopia de Reflectancia Normalizada de Infrarrojo por Transformada de Fourier
ERIS	Espectroscopia Raman Intensificada por Superficie
Cronoamperometría	Cronoamperometría
EDR	Electrodo de Disco Rotatorio
Cronocolumbimetría	Cronocolumbimetría
EARPEE	Espectroscopia de Alta Resolución por Pérdida de Energía del Electrón
SPD H	Subpotencial de Deposición del Hidrógeno
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ECS	Electrodo de Calomel Saturado

Tabla II: Clasificación de términos técnicos y nomenclatura de técnicas electroanalíticas, espectroscópicas, y microscópicas (*). Convención Internacional.

ABREVIATURAS	SIGNIFICADO
STM	Scanning Tunneling Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
UHV	Ultrahigh Vacuum
SXS	Surface X-ray Scattering
EXAFS	X-ray Absorption Spectroscopy
XSW	X-ray Standing Wave
FTIR	Fourier Transform Infrared
SHG	Second-Harmonic Generation
SFG	Sum-Frequency Generation
ULSI	Ultralarge Scale Integrated
EQCM	Electrochemical Quartz Cristal Microbalance
CV	Cyclic Volatammety
LV	Lineal Voltammety
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
SNIFTIRS	Substractively Normalised Interfacial Fourier Trasform Infrared Spectroscopy
SERS	Surface-Enhanced Raman Scattering
Chronoamperometry	Chronoamperometry
RDE	Rotating Disk Electrode
Chronocoulometry	Chronocoulometry
HREELS	High-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy
H UPD	Hydrogen Under Potential Deposition
NHE	Normal Hydrogen Electrode
SCE	Saturated Calomel Electrode

En la revisión de esta tesis se consideró adecuar la clasificación de términos técnicos y nomenclatura de técnicas electroanalíticas, espectroscópicas, microscópicas en español. Por tanto el acrónimo de la tabla I sintetiza las abreviaturas que se manejaron en este escrito.

Sin embargo por recomendación del autor se anexa con el acrónimo de la tabla II, los términos Internacionales que se manejan, basándose en las reglas aprobadas por convención (*), donde se reporta una clasificación realizada por la comisión de química electroanalítica, en la ingerencia de la Analytical Chemistry Division, esto dentro de la “American Chemistry Society”, ACS.

Bibliografía:

(*). Pure and Applied Chemistry V.45, 83-97, 1976.

CAPÍTULO I

I. Introducción.

“Significant inventions are not mere accidents. The erroneous view [that they are] is widely held, and it is one that the scientific and technical community, unfortunately, has done little to dispel. Happenstance usually plays a part, to be sure, but there is much more to invention than the popular notion of a bolt out of the blue. Knowledge in depth and breadth are virtual prerequisites. Unless the mind is thoroughly charged beforehand, the proverbial spark of genius, if it should manifest itself, probably will find nothing to ignite”.

- Paul Flory -

Fragmento (haciendo referencia a los aditivos) del discurso de Paul Flory al recibir the Priestly Medal, el más alto honor concedido a un químico por la ACS. [R. M. Roberts, Serendipity, John Wiley & Sons, New York (1990)].

I.1. Historia y cultura de los aditivos.

Cuando se trata de conocer la historia de cualquier tema; todos, los historiadores pasando desde “Heródoto”, padre de la historia en el siglo V a.C. y hasta los contemporáneos como el profesor Peter N. Stearns de la Universidad Carnegie Mellon, coinciden en que es mejor cuando se cuenta desde el principio y de forma holística (1).

Más aún en nuestros tiempos es necesario, cuando ya quedó de forma axiomática el indicio de pensar, que la capacidad para pronosticar de forma precisa el futuro dependerá al 100% de cómo se interprete y entienda el pasado.

En mi pensar a medida que la tecnología reemplazaba a la intervención divina como catalizador de cambios drásticos, surgieron ya dos asunciones: la primera que un cambio tecnológico fundamental sería inminente, y la segunda, que dominaría el futuro humano. En otras palabras, la tecnología modela la historia humana y anuncia una era completamente nueva.

Observando lo relevante que es conocer la historia, es por lo cual se considera sensato pensar en conocer la historia de los aditivos, hoy comúnmente empleados en la industria de la galvanoplastia. Pero para ello, se tendría que hablar primeramente de la historia y evolución de los electrodepósitos que dieron el origen y justificación a los aditivos.

Cuando tratamos el tema de los electrodepósitos, es interesante contemplar o estudiar toda la ventana de tiempo en el que estos han sido empleados; no obstante, este ejercicio sería muy complicado efectuar, debido a lo extenso de su historia que alejaría los propósitos de esta tesis, ya que como ejemplo se puede ilustrar que los primeros indicios de la humanidad con respecto a la galvanoplastia son muy añejos hasta el punto de desconocerlos, razón por la cual, al igual que el Profesor W. Shwarzacher, coincido en pensar que los descubrimientos arqueológicos en Loma Negra, Perú son relevantes para discernir lo antiguo que es este oficio (2), en el citado hallazgo se encontró una máscara cuya manufactura implicó un electrodepósito de oro. Para mayor información del impacto que tuvo la máscara de más de 2000 años de antigüedad para los científicos, remito al lector a la referencia (3).

Sin embargo, pese al largo camino que ya ha trazado el oficio de la galvanoplastia, para el caso de los aditivos no se puede mencionar lo mismo. Expertos han coincidido que quizá en Inglaterra en 1847 fue la primera ocasión en que se escribió una patente con el empleo de un aditivo (carbon disulfide) en un baño alcalino de plata y cianuros (4). Más adelante Thomas A. Edison realizó algunos estudios del comportamiento de los aditivos por medio de prueba y error (5). Posteriormente, se desarrollaron diversos descubrimientos acerca de felices accidentes, en el cual la brillantez y mejor recubrimiento tenía estrecha relación o influencia al añadir los aditivos en los baños, lo anterior se discute en revisiones hecha por diversos investigadores (6-8). En el mismo periodo donde se tenía un primer acercamiento con el comportamiento de los aditivos, fue donde Arthur C. Clarke hizo alusión a los mismos por medio de la siguiente cita (“Third law” that “any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic” (9). King descubrió que el brillo del electrodepósito de níquel, se asociaba a la goma adhesiva para unir una dentadura postiza, ya que la misma cayó en los tanques (10). Curiosamente un sweater de lana que cayó a un baño alcalino de cadmio, abrió la posibilidad de tener un mayor brillo en el depósito (6, 8, 11). Imaginar que los estragos en el proceso de electrodeposición han generado un cambio en la forma de ver la tecnología hacia nuestros paradigmas, es sin lugar a dudas la constante cuando se invitó al tabaco escupido por los obreros en los tanques, el jarabe de la tos, el azúcar, productos alimenticios, o más sofisticadamente con la participación fortuita de algunos solventes de limpieza en los tanques de la NASA (6, 8,12-14).

Hoy en día no existe una completa descripción que explique cuál es el comportamiento que tienen los aditivos en la interfase metal solución. Es por ello que el padre de la ingeniería electroquímica en el mundo para la Electrochemical Society ,ECS, , “el profesor Charles W. Tobias”, fue uno de los primeros dentro de un grupo de millares de científicos, que han coincidido en decir, que un de los más estimulantes retos que azoran a los electroquímicos del siglo XXI, es el de poder abrir la caja de Pandora que resguarda todos los misterios que describan cual es el comportamiento en la interfase metal solución en presencia de los aditivos (15). Actualmente se cuenta con técnicas *in situ* que ayudan a develar la verdad escondida en el mundo nanométrico de la doble capa electroquímica, dentro de las cuales las más útiles según

la revisión hecha por O. M. Magnussen son: (MBT), (MFA), (MBEQ), (UAV), (DXS), (EXA), (POX), (EIRFT), (GSA), (GSF), (IULE) y las utilizadas en esta tesis. (16).

Sin embargo, para finalizar el proceso de compresión de los fenómenos interfaciales, es necesario tener ir más allá de la mera caracterización química y física del sistema metal / solución en los electrodepósitos. Esto es, que adicional a la búsqueda de parámetros electroquímicos del experimento, es necesario modelar el sistema con menores asunciones posibles. Esto implicaría asumir, en dicho modelaje que los procesos electroquímicos obedecerán a una clasificación que esta contemplada dentro de los dos únicos conjuntos posibles que hay dentro de la naturaleza, estos serían los fenómenos continuos o bien fenómenos no continuos, por ello de acuerdo a los doctores Richard C. Alkire y mi sinodal Thomas W. Chapman hoy contamos con metodologías para abordar fenómenos no continuos como lo son el uso de la dinámica molecular o bien Monte Carlo, y para el caso de los fenómenos continuos existen las metodologías de análisis numérico, como lo es el método de diferencias finitas, el elemento finito o bien la colocación ortogonal, lo anterior es necesario para predecir el comportamiento electroquímico ya sea desde nivel atómico y hasta la dimensión macroscópica, Por lo tanto solo de ésta manera se podrá tener una perfecta comprensión y posterior manipulación de los sistemas para su aplicación industrialmente optimizada (17,18).

I.2. Clasificación de los aditivos.

Diversa literatura ha diferido en la forma de clasificar a los aditivos a lo largo de la historia, mismas clasificaciones van desde las más simples y hasta las que contemplan diversos subíndices o subcategorías como también excepciones. Por lo anterior se consideró como la más conveniente optar por presentar solamente dos formas de clasificar a los aditivos en esta tesis, la primera contempla sólo las cuatro principales o más importantes categorías para clasificar a los aditivos, cuya clasificación Jack W. Dini manejó en su monografía (14).

- 1) refinadores de grano,
- 2) agentes inhibidores de aspereza dendrítica
- 3) Agentes niveladores y

4) agentes o surfactantes humectantes.

La segunda clasificación fue propuesta por L. Oniciu et. al. de acuerdo a la revisión que hicieron para ordenar a los aditivos (19). La misma se presenta en la Tabla I.a.

Tabla I.a: Clasificación de los aditivos por L. Oniciu et al. (19).

Propiedades	Clasificación
Naturaleza química	Compuestos orgánicos Compuestos inorgánicos
Actividad interfacial	Sustancias surfactantes Sustancias tensoactivas (Aniónicas, Catiónicas o no iónicas)
Tamaño de la partícula	Disoluciones moleculares Coloides
Mecanismos de Adsorción sobre el cátodo	Adsorción – Desorción rápida CLASE I: Abrillantadores (agentes por control de corriente) CLASE II: Abrillantadores (niveladores, polarizadores) CLASE III: Abrillantadores (Acarreadores, adsorción específica)
Efectos sobre el depósito	Agentes niveladores Agentes abrillantadores

I.3. Mecanismos de acción de los aditivos.

En cuanto a los efectos que producen los aditivos, brevemente se puede decir que estos actúan como refinadores del grano, así como también son niveladores, debido a sus efectos sobre 1) la cinética del electrodo y 2) la estructura de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo (20).

Puesto que los aditivos están típicamente presentes en pequeñas concentraciones cuando se usan en los baños, su transporte hacia el electrodo está casi siempre regido bajo control por difusión y por lo tanto es absolutamente sensible a las variaciones de corriente (21). Los efectos de los aditivos son manifestados a menudo por los cambios en las características de la polarización del cátodo. Muchos son pensados para funcionar por la adsorción en el substrato o formando complejos con el metal. Esto da lugar al desarrollo de un sobrepotencial catódico que se mantiene en un nivel que permite la producción de un depósito con crecimiento no dendrítico, por lo cual en la superficie la nucleación o reducción del metal es liso, ya que se tiene una estructura de grano fino, esto es lo deseado para tener en los procesos de electrodeposito una mejor calidad (20).

Numerosos mecanismos se han sugerido para explicar el comportamiento de los aditivos en la interfase metal / solución 1) bloqueos en la superficie, 2) cambios en el potencial de Helmholtz, 3) formación de complejos incluyendo la adsorción inducida y el enlazamiento del ion, 4) el ion que se aparea, 5) cambios en la tensión y película del electrodo, 6) efectos de la evolución del hidrógeno, 7) la absorción del hidrógeno, 8) el codepósito anómalo, y 9) el efecto sobre intermediarios. Éstos 9 son discutidos detalladamente en una revisión comprensiva por T. Franklin (22). Una excelente cobertura adicional sobre el mecanismo de nivelación y aclaración de adición de agentes puede ser encontrado en el artículo de L. Oniciu y L. Muresan (19). Milan Paunovic et. al. abordan brevemente un explicación de cómo pueden ser estudiados los aditivos desde el punto de vista termodinámico, añaden comentarios donde explican las bondades en el uso de algunas técnicas electroquímicas para obtener información en la interfase metal solución en presencia de aditivos y finalmente describen como éstos afectan el proceso de nucleación (23).

I.4. Referencias.

1. Millennium II, Century XXI: A Retrospective on the Future.
2. W. Shwarzacher, Interface V15, N1, spring 2006.
3. H. Lechtman, Sci. Amer., 250 (6), 56 (1984).
4. M. Lyons and W. Millward, British Patent, 11,632 (1847).
5. T. A. Edison, "process of electroplating", U.S. Patent 964,096 (1910).

6. K. G. Soderberg, "A glamorous Time-A Look, Back", *Plating* 53, 1262 (1966).
7. A. H. DuRose, "Some contributions from U.S. supply houses to plating science and technology", *Plating* 57, 793 (1970).
8. J. A. Henricks, "Bright electroplating-how we made the grade". *Metal Finishing*, 79, 45 (nov 1981) & 80, 39 (jan 1982).
9. J. Sculley, *Odyssey*, Harper and Row, New York (1987).
10. W. King and E. Todd, U.S. Patent 1,352,328 (1920).
11. C. Humphries, U.S. Patents 1,536,858 & 1,536,859 (1925).
12. H. Geduld, *Zinc Plating*, ASM International, Metals Park, Ohio (1988).
13. J. Pope & J. W. Dini, in private communication, 1881.
14. J. W. Dini, *Electrodeposition "the materials Science of Coatings and Substrates"*, ISBN:0-8155-1320-8, Noyes Publications 1993.
15. Forrest A. Trumbore & Dennis R. Turner, *The Electrochemical Society 1902 - 2002 a Centennial History*, ISBN: 1-56677-326-1.
16. O. Magnussen, *Interface* V15, N3, fall 2006.
17. R. C. Alkire, *J. Electroanal. Chim.*, 559 (2003) 3-12.
18. R. C. Alkire & T. W. Chapman, Perspectives on the evolution of electrochemical engineering, Paper # 1146 presented at the 201st Meeting of the ECS, Philadelphia, PA, May, 17, 2002.
19. L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamental Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 565 (1991).
20. D. M. Hembree, Jr, "Linear Sep Voltammetry to Determine Lignin Sulfonate in Lead Plating Baths", *Plating & Surface Finishing*, 73, 54 (Nov 1986).
21. U. Landau, "Plating-New Prospects for and Old Art", *Electrochemistry in Industry, New Directions*, U. Landau, E. Yeager and D. Kortan, Editors, Plenum Press, New York (1982).
22. T. C. Franklin, "Some Mechanisms of Action of Additives in Electrodeposition Processes", *Surface and Coatings Technology*, 30, 415 (1987).
23. Milan Paunovic & Mordechai Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2nd ed. The electrochemical society series, 2006, ISBN: 0-471-71221.

CAPÍTULO II

II. Justificación, objetivo general y objetivos particulares.

We live in a society that is dependent on the science and technology; thus, if nobody knows nothing about these subjects, this establishes a secure formula for disaster.

- Carl Sagan -

II.1. Justificación.

Una buena justificación principia por saber más de la ciencia para evitar el desastre, Sin embargo la humanidad se mueve más por intereses encontrados, es por ello que de forma certera el dramaturgo William Shakespeare en sus novelas dijo “*Strong reasons do strong actions*”. Hoy sabemos que una fuerte razón para realizar una tesis con interés, pertinencia y relevancia, tendrá que ser sopesada bajo el pragmatismo que hoy nos apremia bajo los efectos de la globalización, en el cual, éste dirá que los efectos económicos deberán tener estrecha relación con las investigaciones del siglo XXI. Por ello partiendo de que la necesidad es la madre de la invención, se considera importante mencionar que ocho industrias importantes de Estados Unidos creen determinantemente que la ciencia de materiales es quien ha desarrollado las áreas: aeroespacial, industria del automóvil, biomateriales, productos químicos, electrónica, energía, metales y telecomunicaciones. Juntas estas industrias emplean a siete millones de personas y su producción genera ventas de \$1,4 trillones de dólares (1,2).

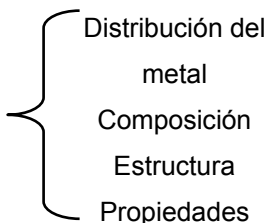
Un informe reciente del consejo de investigación americana señala que los avances se han dado en las ocho industrias en la mejora de su instrumentación, debido a que tienen mayor control en la composición de sus productos y del uso ampliado de computadoras en modelar el comportamiento de materiales. Según el informe: "en el campo de la ciencia de los materiales y de la ingeniería, es quien está incorporando un período de mayor cambio y productividad intelectual sin precedentes en relación con todas las demás disciplinas. Los científicos y los ingenieros tienen una capacidad cada vez mayor de formar los materiales hasta una escala atómica donde alcanzan características funcionales deseadas (1,3). El campo de la ciencia de los materiales ha crecido de manera importante desde su origen en los años 40's. Está avanzando con un paso revolucionario y desde el periodo de la guerra fría con la conquista del hombre en la luna, se reconoce que dicha ciencia en el campo tecnológico es una llave que abre el camino a la modernidad en el siglo XXI.

Como sabemos la ciencia de materiales, es la disciplina científica que se encarga de relacionar los conceptos de estructuras, composiciones y síntesis de los materiales. Por lo que para lograr dichas relaciones la ciencia misma se auxilia en gran medida de la electrodeposición (4).

La electrodeposición es una técnica que permite cubrir las materias primas disponibles con capas depositadas de diversos metales, logrando características importantes para su aplicación, todo ello se logra en la mayoría de los casos a un bajo costo comparado con otros métodos (5). Sin embargo se ha observado que algunos procesos como el electrochapeado no son procesos simples en un baño electroquímico, ya que es probablemente una de las operaciones más complejas dentro de cualquier proceso industrial que se pueda controlar, debido al número inusualmente grande de los fenómenos elementales críticos o bien de los pasos del proceso que controlan el proceso total de electrodeposición (6).

Un ejemplo excelente es el modelo de sistema Rudzki Figura II.a, para la distribución del metal que demuestra la interacción de las variables y su complejidad en la galvanoplastia (7) la Tabla II.a, es una versión simplificada que resume los factores que influyen en las características de los depósitos.

Tabla II.a. Relaciones en la electrodeposición del metal (4).

Componentes del sistema	Factores que influyen la distribución del metal	Electrodepósito
Tanque		
Electrodos		
Composición de la soln.	Geometría, y	
Condiciones del proceso	Electroquímica del proceso	
Corriente		

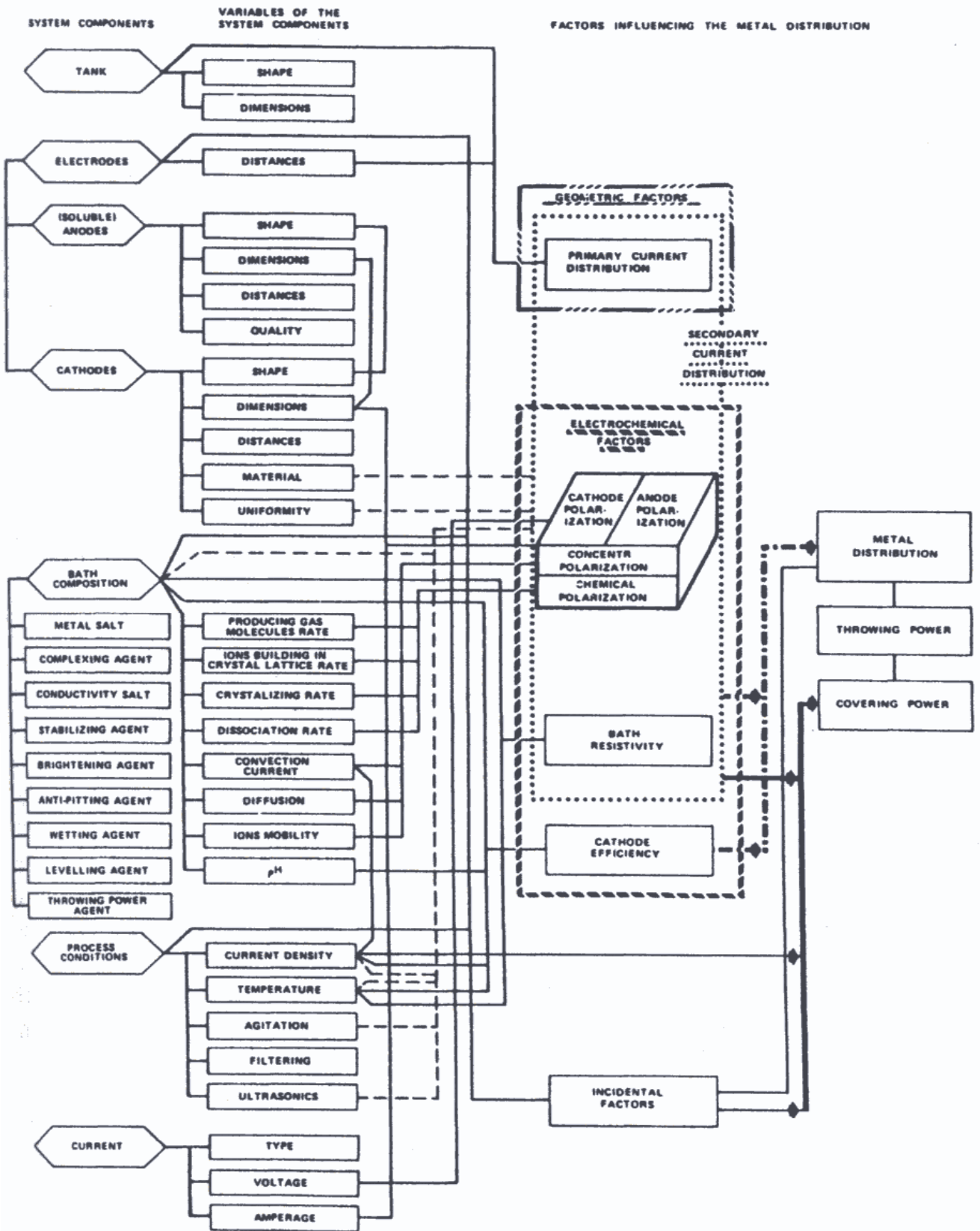


Fig II.a. Ilustración de los puntos que se necesitan considerar, en su relación con sus efectos en un proceso de electrodeposición (7).

Por lo mostrado podemos decir que la electrodeposición implica los fenómenos que ocurren en la interfase metal / solución, los procesos del estado sólido, y los procesos que ocurren en el estado líquido. Otra manera de abordar las implicaciones de un baño electroquímico es conociendo las variables más críticas para obtener un depósito con calidad industrial y brillo, las cuales son: Concentración de la especie electroactiva, corriente aplicada, potencial empleado, pH y por supuesto, los aditivos a emplear, siendo estos últimos los más relevantes para obtener tal objetivo, ya que como tal:

- En ocasiones aclaran el color del depósito o lo abrillantan debido a que el aditivo se adsorbe preferentemente sobre las protuberancias (picos) de la pieza bañada, evitando con ello que se electrodeposite el ion metálico en estos sitios. Esto favorece en las primeras etapas del proceso el depósito del metal sobre los valles de la pieza.
- modifican la velocidad de nucleación para obtener cristales de tamaño uniforme y menor, por lo que inhiben el crecimiento de forma dendrítica. Esto se logra debido al bloqueo de los sitios más activos de crecimiento, lográndose la inhibición, por lo que este efecto, Lashmore lo llama envenenamiento (8),
- aumentan o disminuyen el rango de aplicación de la densidad de corriente al realizar el depósito,
- generan la formación de complejos, ya que el aditivo puede complejarse con el ion metálico, incrementando la cantidad de materia adsorbida en el electrodo o acelerando la velocidad de transferencia de electrones entre el ion metálico y el electrodo.
- cambian las propiedades físicas y mecánicas del depósito, debido a que reducen la tensión superficial en la interfase metal solución. Esto se logra al adsorberse el aditivo sobre la superficie de la pieza que se está electrodepositando, formando con ello una película que propiamente tiende a disminuir dicha tensión superficial.
- En ocasiones los aditivos inducen al crecimiento orientado de los cristales.

Es importante mencionar que el pronunciado efecto que causa el aditivo en el proceso de electrocristalización se obtiene con concentraciones del orden de partes por millón de éste, o bien con un rango efectivo de 10^{-4} a 10^{-2} M. Podemos decir que los resultados obtenidos con los aditivos parecen estar fuera de la proporción con su concentración en la solución, ya que la agregación de una molécula aditiva puede afectar muchos millares de iones del metal (9).

A pesar de la gran influencia que tienen los aditivos en los depósitos, vemos que en la actualidad es muy poco lo que se sabe de los mismos, ya que en realidad no hay todavía un conocimiento a profundidad que explique claramente cómo los aditivos funcionan, por lo que la elección para su uso en la industria de la galvanoplastia es de carácter netamente empírico (1).

Por lo tanto es importante realizar estudios más profundos de los procesos mencionados, tales como la identificación de la orientación de adsorción de moléculas con el metal, así como la interacción entre ellas, para de esta manera facilitar la comprensión de los aditivos en sus mecanismos de transferencia de masa y carga que ocurren en la interfase metal-solución “doble capa electroquímica”.

El presente estudio se inscribe dentro la investigación fundamental para la obtención de codepósitos de Zn y Mn con calidad industrial, meta relevante y prioritaria dentro de la línea de investigación de desarrollo de recubrimientos de CIDETEQ. S.C. Dicho objetivo surge de las favorables propiedades que presenta esta codepositación en cuanto a la disponibilidad de los metales, así como en su capacidad para inhibir la corrosión de metales ferrosos.

II.2. Objetivo general.

Estudiar y determinar la influencia de los diversos factores que afectan los procesos de adsorción de los iones citrato y tiocianato en la interfase metal solución, utilizando técnicas electroquímicas, como un estudio precedente al desarrollo de su aplicación en depósitos con interés tecnológico.

II.3. Objetivos particulares.

- Determinar la influencia de los grupos funcionales y estructura de las especies químicas estudiadas sobre el proceso de adsorción de las mismas en una interfase metal / solución.
- Relacionar estos resultados en función de la concentración con estudios ya reportados sobre la orientación preferencial de las especies adsorbidas.
- Estudiar el mecanismo de la probable degradación por oxidación del tiocianato en el contraelectrodo.

II. 4. Referencias.

1. Material Science and Engineering for the 1990's-Maintaining Competitiveness in the Age of Materials, By the Committee on Materials Science and Engineering of the National Research Council, P. Chaudhari and M. Flemings, Chairmen, National Academy Press, Washington, D.C. (1989).
2. R. Abbaschian, "Materials Education-A Challenge", MRS Bulletin, Vol XV, no 8, 18 (Aug 1990).
3. P.H. Abelson, "support for Materials Science and Engineering", Science, 247, 1273 (16 March 1990).
4. J. W. Dini, Electrodeposition "the materials Science of Coatings and Substrates", ISBN:0-8155-1320-8, Noyes Publications 1993.
5. U. Landau, "Plating-New Prospects for and Old Art", Electrochemistry in Industry, New Directions, U. Landau, E. Yeager and D. Kortan, Editors, Plenum Press, New York (1982).
6. V. A. Ettel, "fundamentals, Practice and Control in Electrodeposition-Au Overview", Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, I. H. Warren, Editor, Elsevier, Amsterdam (1984).
7. G. J. Rudzki, Surface Finishing Systems, ASM, Metals Park, Ohio (1983).
8. D. H. Lashmore & J. W. Dini, private communications, 1988.

9. M. Schwartz, "Deposition From Aqueous Solutions: An Overview" Chapter 10 in *Depositions Technologies for Films and Coatings*, R. F. Bunshah, Editors, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1982).

CAPÍTULO III

III. Premisas e hipótesis.

“Third law” that “any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic”.

- Arthur C. Clarke –

Ley de A. Clarke, haciendo alusión al efecto de los aditivos, y en donde muchos colegas antes del declive del siglo XIX citaban a los aditivos como “the dust of the white magic” [J. Sculley, Odyssey, Harper and Row, New York (1987)].

III. 1. Premisas.

Se ha evidenciado que la orientación en la superficie del sustrato con que son adsorbidas las moléculas, depende fuertemente de los grupos funcionales y los enlaces π presentes en las moléculas.

En sistemas electroquímicos el potencial en la superficie del electrodo ocasiona interacciones **adsorbato-sustrato** e interacciones **adsorbato-adsorbato**, por lo tanto el potencial genera un cambio en la orientación y forma en que las moléculas son adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

La forma en que se modifique dependerá entonces del:

- Tamaño de la molécula.
- Grupo funcional.
- La energética de la interfase metal / solución

III. 2. Hipótesis.

Por las premisas citadas y con la ayuda del estudio electroquímico realizado en este trabajo, se contempla resolver como válidas o falsas las siguientes hipótesis:

- 1) El tamaño del ion tiocianato le permitirá una mayor adsorción sobre la superficie del sustrato, en comparación con el ion citrato.
- 2) La electronegatividad de los tres grupos carboxilo del citrato le permitirá interaccionar con más sitios activos del sustrato por molécula, en comparación con el ion tiocianato.

IV. Metodología: Método científico “estrategia de estudio”, Condiciones experimentales e instrumentación.

Leadership...it is not what you're thinking! This is not to be about “command and control” neither regal charisma. It talks about that we need to live in the depth (flourish in the chess game of big egos and big institutions) and climb at the heights (call others for work in a team in order to invents; and then, pursue dreams apparenlyt impossible through the research).

- Tom Peaters -

[(Essentials. Leadership. Tom Peaters, ISBN: 1405302577,2005). Para la mayoría de los CEOs T. Peaters es el pensador sobre temas empresariales más influyente de nuestro tiempo. Se le ha proclamado el gurú de los gurús del management, Fortune, 2003]

IV. 1. Metodología

IV.1.a. Método científico.

La presente tesis muestra un protocolo diseñado bajo los lineamientos o reglas establecidas en la metodología de un método científico, en el cual se realizó primeramente una búsqueda de los antecedentes de nuestro sistema de estudio; revisando artículos y libros especializados que contenían dentro de sus palabras claves de búsqueda, información relacionada a la adsorción de especies en la interfase metal / solución.

Posteriormente, se determinó la justificación del proyecto así como el objetivo general y los particulares respectivamente. Seguidamente, se escribieron las premisas que son las bases o los principios fundamentales dentro del campo de la electroquímica, que arrojó la síntesis hecha de los estudios realizados o antecedentes. Con lo anterior, y buscando el cumplimiento de nuestros objetivos, se estableció una hipótesis.

Consecutivamente, se procedió a someter dicha hipótesis por medio de una planeación de una estrategia experimental en prueba de campo. Misma estrategia experimental, considera cuales son los factores y variables que más influyen en el sistema de interés de nuestro estudio. Por los resultados e interpretación de la experimentación, se lograría como propósito final una disertación para validar o rechazar la hipótesis. En adición a ésta disertación, se desarrollan enunciados que puedan proveer al lector de una mayor comprensión del comportamiento electroquímico en nuestro sistema de estudio.

Las especies que se estudiaron con diversas concentraciones en un electrolito soporte (0.1 M HClO₄) de concentración fija fueron:

- CITRATO DE SODIO (C₆H₅O₇Na₃)
- TIOCIANATO DE POTASIO (KSCN)
- TIOCIANATO DE POTASIO (KSCN)+ (KCl)

IV.1.b. metodología para la limpieza del electrodo.

Se obtuvieron superficies metálicas policristalinas libres de impurezas mediante pulido mecánico, tratamiento con solución ácida y ultrasonido.

- I) Tratamiento de la superficie del electrodo de Pt con barridos de potencial en solución de H₂SO₄ o HClO₄, hasta obtener el perfil característico.

Equipo utilizado: Tanque de gas inerte, celda de tres electrodos y accesorios, potencióstato/galvanostato PAR 263A.

IV.1.c. Metodología para el estudio de la adsorción de citrato y tiocianato por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL).

Se cuantificó la cantidad de especie adsorbida sobre la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. Asimismo, se identificó el proceso de absorción y su relación a los procesos Faradicos y no Faradicos. El estudio se realizó como se describe a continuación:

- I) VC y VL acoplada a MECC
- II) Construcción de gráficos ΔM vs E.
- III) A partir de los gráficos anteriores y considerando que la densidad de corriente (J) que fluye durante un proceso es proporcional al flux de masa. Es posible construir gráficos de la diferencial de variación de masa con respecto al tiempo en función del potencial aplicado, $\left(\frac{d\Delta m}{dt} vs E\right)$. Tales gráficos son llamados masogramas, y son equivalentes dimensionalmente a las Voltametrías Cíclicas. Por tanto, por la comparación entre masogramas y Voltametrías Cíclicas correspondientes a cada sistema, es posible diferenciar entre procesos de adsorción Faradicos y no Faradicos.

Equipo y material utilizado:

- 1) Potenciostato/Galvanostato PAR 263 (que permite realizar Voltametrías ac y acoplamiento a microbalanza electroquímica de cristal cuarzo).
- 2) Microbalance Electroquímica Maxtek.
- 3) Cristales de cuarzo policristalinos de Pt para la microbalanza, corte AT, Maxtek.
- 4) Computadora para análisis de datos.
- 5) Electrodo de carbono grafito y electrodo de referencia (ECS).

IV.1.d. Estudio de la adsorción y oxidación de tiocianato por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Por la complejidad de esta técnica electroquímica, se consideró en esta tesis exponer completamente la metodología de EIE en el capítulo VIII, lo anterior con el propósito de que el lector pueda tener a la mano, la información necesaria en el momento en que se discuta los resultados del sistema, mismas discusiones están estrechamente relacionarlos con la metodología propuesta.

Equipo y material a utilizar:

- 1) Potenciostato/Galvanostato, PAR 273
- 2) Analizador de frecuencias (FRA), Solartron 1260
- 3) Electrodo de Pt policristalino.
- 4) Computadora para análisis de datos.
- 5) Electrodo de carbono grafito y electrodo de referencia (ECS).

METODOLOGÍA DE ESTUDIO

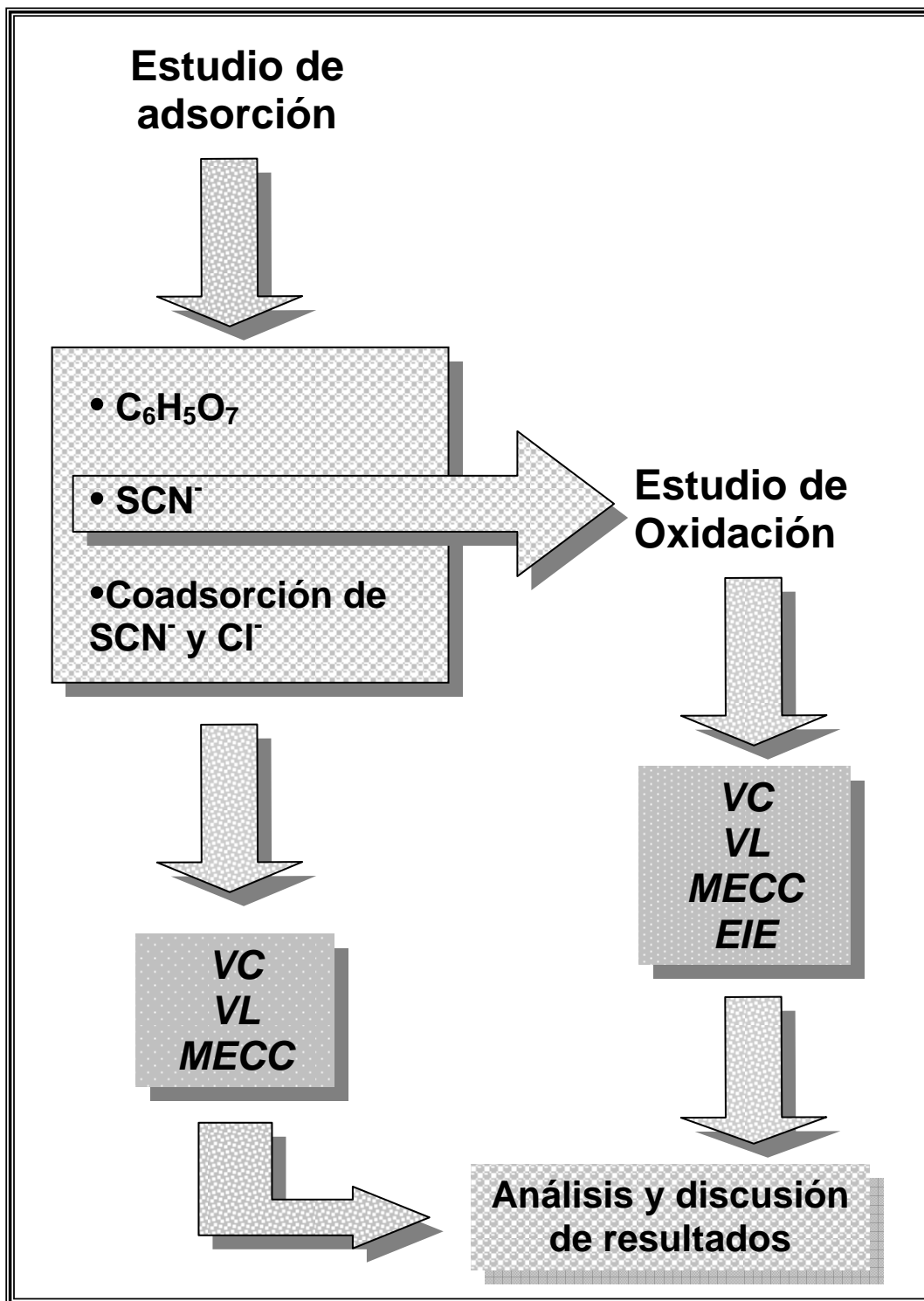


Figura IV. 1. esquema de la metodología de estudio de la tesis.

En la Figura IV.1, se muestra la metodología de trabajo en formato de esquema, donde se puede apreciar que el estudio de adsorción de los sistemas ($C_6H_5O_7$, SCN^- y coadsorción de $SCN^- + Cl^-$) son estudiados por técnicas electroquímicas como lo son

VC, VL y MECC. La oxidación del tiocianato es estudiado con las técnicas electroquímicas de VC, VL, MECC y EIE. Finalmente de los estudios electroquímicos se procede a su análisis y discusión para su final escritura.

V. Análisis y discusión de resultados experimentales de estudios electrogravimétricos de la adsorción y oxidación del citrato ($C_6H_5O_7$) en Pt/ $HClO_4$ 0.1M por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL).

People need a goal in order to galvanize them.

John C. Maxwell

[Law 8th “the law of the intuition”, this in “the 21 irrefutable laws of leadership”, Thomas Nelson, Inc, 2000. J. Maxwell es considerado como el asesor más influyente en el tema liderazgo, ganador del “Gavel Gold Award” by Toastmasters International, Inc. el premio más prestigiado a nivel mundial para un líder].

V.1. Introducción:

En la justificación de esta tesis se ha hablado en acerca de cómo es el posible funcionamiento que pueden tener los aditivos. Es decir que las teorías hasta el momento trazadas ayudan un poco a explicar los fenómenos que se conocen de los mismos en su influencia directa en la cinética del electrodo y en la estructura de la doble capa eléctrica en la superficie del depósito (1).

No obstante, pese a lo anterior todavía no existe una clara y completa descripción de cómo estos trabajan, por ello para poder optimizar y comprender el funcionamiento de los aditivos se requieren estudios cuidadosos y exactos que permitan dar un acercamiento a escala molecular.

En cuanto a la relevancia tecnológica de los citratos, se puede mencionar que éstos han ingresado como aditivos al campo de los electrodepositos en diferentes sistemas, destacando principalmente aquellos que involucran los metales de transición y en aleaciones como Sn-Mn (2), Ni-Fe (3), Ni-W (4) o Zn-Mn (5). El citrato es también usado en baños donde no se espera que actúe como agente complejante, tal como soluciones que contienen diversos cianocomplejos (2). Pese a las ventajas que se han tenido por parte de los citratos en sus aplicaciones, poco es el estudio a nivel molecular que se ha tenido de éste, ya que el primer estudio in situ por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (EIRTF) del citrato sobre Au se realizó en el 2002 (6).

V.2. Caracterización del perfil de Pt-MECC en 0.1 M HClO₄.

Primeramente se calibró un electrodo de cristal de cuarzo de frecuencia nominal de $f_0 = 5\text{MHz}$, corte AT (Maxtek, CA), cuyo deposito inicial en ambos lados del cristal es de Ti y terminado en una capa expuesta con Pt policristalino, El área geométrica de este electrodo de trabajo es de 1.37 cm^2 y el factor de rugosidad fue de aproximadamente 4.89, la obtención de estos dos últimos se obtiene siguiendo el procedimiento del apéndice A. I. Ello fue estimado de la cantidad de hidrógeno adsorbido en el intervalo $0.0088 < E < 0.34\text{ V/ENH}$. Un electrodo de calomel saturado (ECS) y una barra de grafito de carbono fueron utilizados como electrodo de referencia

y electrodo auxiliar, respectivamente. Todos los potenciales fueron medidos con respecto al ECS a temperatura ambiente. Un potenciostato/galvanostato (EG&G PAR modelo 273 A) fue utilizado bajo el control de un software (EG&G M270). El experimento se realizó de forma simultánea con el estudio electrogravimétrico. Las soluciones fueron preparadas previamente para cada experimento con agua desionizada (18 M Ω cm): ácido perclórico grado reactivo (Baker), y KSCN reactivo analítico (Baker). Todas las soluciones en la celda fueron purgadas por 30 minutos con nitrógeno ultra puro (Praxair) a una presión atmosférica equivalente a la del medio ambiente. Se obtuvo un factor de sensibilidad de 0.023 Hz ng⁻¹ el cual es consistente con numerosos trabajos reportados, la metodología para determinar este último fue determinado con la metodología descrita en el apéndice A.III. Todos los experimentos se realizaron por lo menos dos veces, para poder garantizar la reproducibilidad en las mediciones.

Después se realizó la caracterización del electrodo en una solución electrolítica de 0.1 M HClO₄ por Voltametría Cíclica en dirección catódica a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, partiendo del potencial de reposo; ello se realizó antes de añadir en nuestro medio diversas concentraciones del citrato.

V.2.a. Estudio por Voltametría Cíclica (VC).

En la figura V.a. se muestra la voltametría obtenida de un electrodo de Pt-MECC en 0.1M de HClO₄, mismo perfil del electrodo es consistente a lo ampliamente reportado en la literatura (8-11). Se eligió como solución electrolítica debido a que este medio además de ser uno de los más utilizados para caracterizar al platino en solución ácida contiene aniones ClO₄⁻, los que no se adsorben en grandes cantidades en el electrodo, en comparación con otros electrolitos.

Para su descripción, la voltametría se divide en tres regiones: la región I, de 0.0088 a 0.3412 V / ENH, correspondiente a la electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, la región II, de 0.3412 a 0.6412 V / ENH, correspondiente a la carga de la doble capa electroquímica y la región III, de 0.6412 a 1.4412V / ENH, correspondiente 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 caracteriza por la presencia de 3 picos anódicos. El orden de los picos H_{A3} , H_{A2} y H_{A1} corresponden a la electrodesorción de los protones desde los sitios de menor energía de enlace hasta los sitios de mayor energía de enlace (12), ya que los primeros son los enlaces más débiles y el último es el enlace más fuerte. Sin embargo para este medio es poco perceptible el pico H_{A2} . La reacción electroquímica sugerida por la literatura (13,14) para la electrodesorción de hidrógeno [1] es la siguiente:

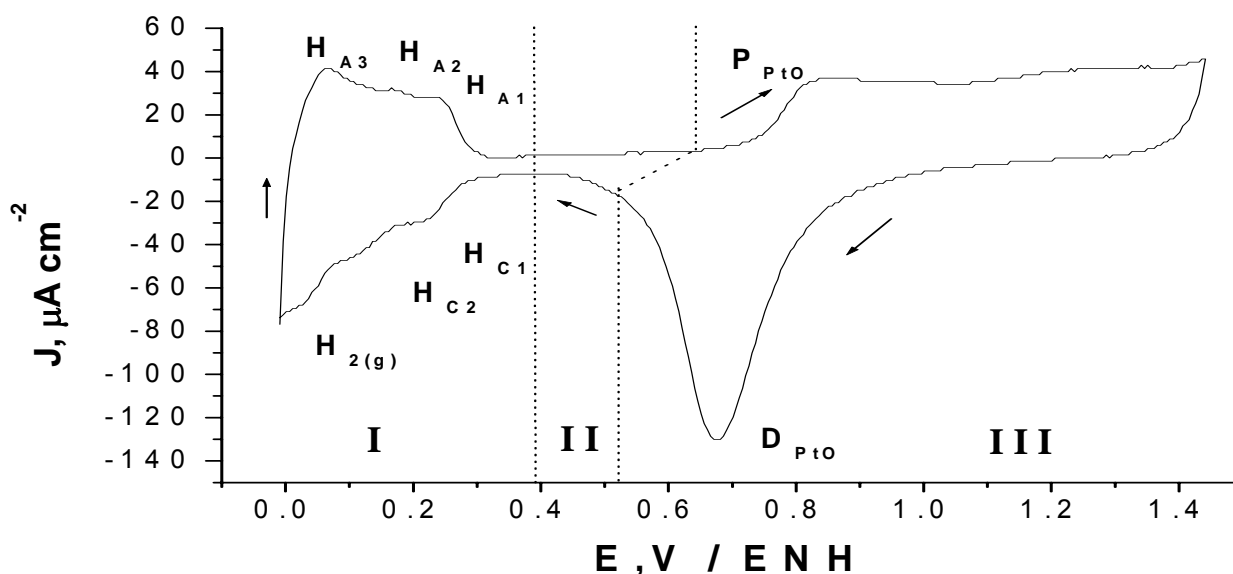
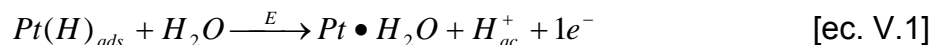
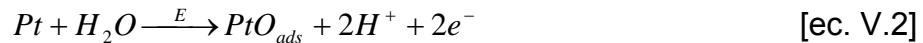


Figura V.a. Voltametría Cíclica (VC) de 50mV s^{-1} en dirección catódica del 0.1 M HClO_4 sobre Pt-MECC.

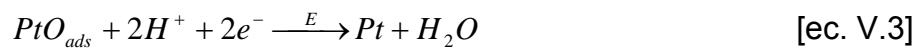
En la región II, en dirección anódica, no ocurren procesos farádicos, pero ocurre la adsorción de aniones y moléculas de agua, por lo que es considerada como la zona de la doble capa electroquímica.

En la región III, en dirección anódica, se aprecia un incremento de la corriente que se asocia a la electroadsorción de oxígeno y/u oxidación superficial del electrodo de platino, y que se muestra en el pico (P_{PtO}). Recientemente A. Zolfaghari (15) ha propuesto que la película de óxido de platino PtO , se forma a partir de la siguiente reacción:



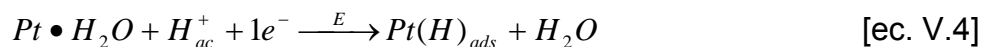
A potenciales más anódicos, a partir de 1.35V/ENH, empieza la evolución de oxígeno.

Al invertir el barrido de potencial, en dirección catódica, correspondiente a la misma región III, en el intervalo de 1.4412 a 0.5 V/ENH, se observa un incremento de la corriente catódica formándose un pico (D_{PtO}), asociado a la reducción o disolución de la película de PtO que se formó durante el barrido anódico. La reacción que explica tal proceso es:



En el intervalo de 0.45 a 0.5 V/ENH, no ocurren procesos Faradicos, y es en donde se realiza la desorción de aniones y moléculas de agua.

En la región I, en dirección catódica, se produce la electroadsorción de hidrógeno, correspondiente a los picos (H_{C2}) y (H_{C1}), respectivamente. El pico catódico H_{C2} es el correspondiente a la electroadsorción de hidrógeno sobre los sitios de mayor energía de enlace y es el más fuerte. El pico (H_{C1}); corresponde a la electroadsorción de hidrógeno sobre los sitios de menor energía de enlace, por lo cual, es el más débil. La reacción electroquímica sugerida por la literatura (6,16), para la electroadsorción de hidrógeno es la siguiente [ec. V.4]:



A potenciales más catódicos, a partir de 0.0088V /ENH, se observa un pico catódico ($H_{2(g)}$), que se asocia a la contribución de corriente por la franca reducción de los protones.

En la Figura V.b se presenta la curva de cambio de carga vs potencial ($\Delta Q-E$), generada al integrar la corriente que se convirtió en carga de la respuesta de la VC de la Figura V.a, y que se encuentra en el intervalo ($0.0088V < E < 1.4412V$) / ENH.

Para describir la Figura V.b, se dividió ésta en tres regiones para los mismos intervalos que la Figura V.a:

En la región 1, en dirección anódica, se observa un incremento del cambio de carga anódica, debido a la electrodesorción de hidrógeno. En la región II, se aprecia un cambio de carga constante, debido a la adsorción de aniones y moléculas de agua (9,14). En la región III se contempla un incremento de cambio de carga, que es asociado a la electroadsorción de oxígeno u oxidación superficial del electrodo de platino. Al invertirse el barrido de potencial en dirección catódica, se ve que el cambio de carga catódica permanece constante en el intervalo de potencial de (1.4412V > E > 0.95V) / ENH, apreciándose un fenómeno de histéresis, lo que indicaría la irreversibilidad electroquímica del proceso de formación de PtO (9). Posteriormente, en el intervalo (0.95V > E > 0.5V) / ENH existe un decremento súbito del cambio de carga, asociado a la reducción o disolución de la película de PtO, que se formó previamente en la parte del barrido anódico de la región III.

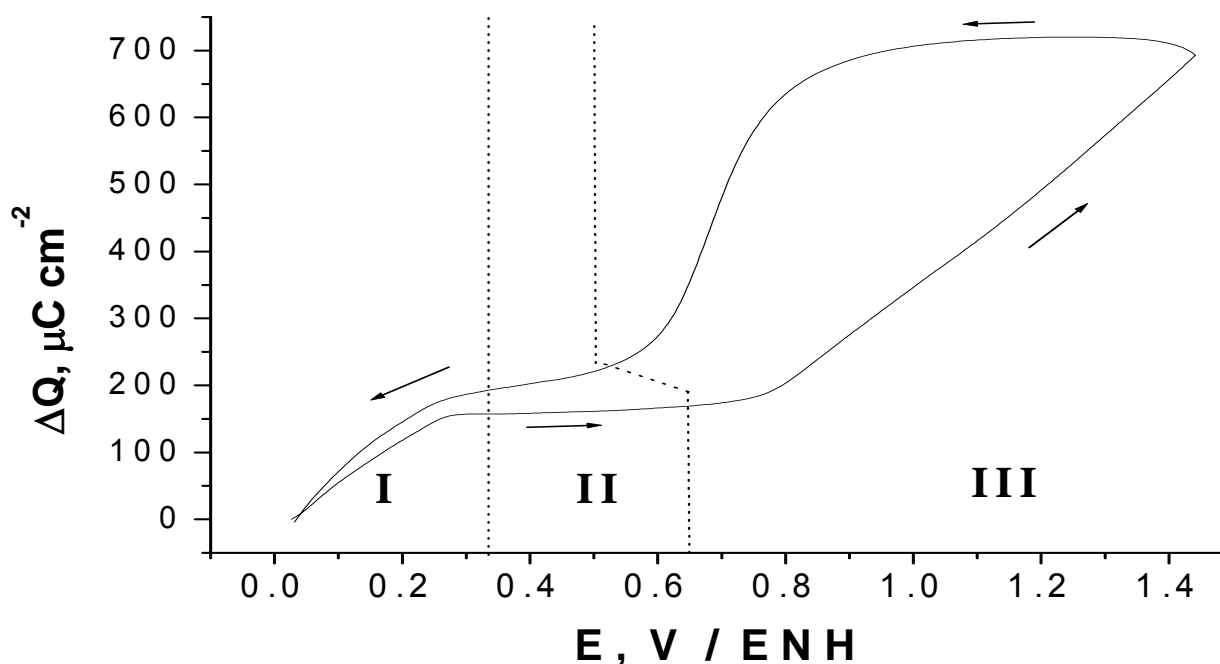


Figura V.b. ΔQ vs E,V / ENH, generada por la integración de la corriente de la VC de la Figura V.a.

En el intervalo ($0.5V > E > 0.3412V$) / ENH, en dirección catódica, se observa que el cambio de la carga decae ligeramente, debido a la desorción de aniones y moléculas de agua.

En la región I, en dirección catódica, se observa que el cambio de la carga disminuye con una pendiente mayor que en la región II del sentido catódico, éste proceso ocurre por el fenómeno de electroadsorción de hidrógeno. Es relevante mencionar que al final del barrido la carga vuelve al valor inicial, esto implicaría, que el proceso global muestra una respuesta de reversibilidad electroquímica. En adición a esto, se sugiere que al final del proceso, en el electrodo se tiene la misma superficie que cuando se inicio el experimento.

V.2.b. Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

El estudio por MECC se realizó en una microbalanza de cristal de cuarzo Maxtek, inc. Serie PM710 la cual fue conectada en un arreglo en serie con un potencióstato/galvanostato PAR 273A y dos computadoras para obtener la adquisición de datos de las mediciones electroquímicas y de las frecuencias de resonancia del cristal de cuarzo, ambas mediciones realizadas de manera sincronizada.

En la Figura V.c se muestra el cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial sobre Pt-MECC, dicha gráfica fue medida simultáneamente con los valores obtenidos de la Figura V.a. Para su estudio las mediciones se empezaron a reportar en la gráfica a partir de cero en el (Δm), cuyo valor de potencial corresponde a $0.0088V$ / ENH.

Al comparar la Figura V.a con la V.c se observa que las variaciones de carga y masa en función del potencial son similares en cuanto a su tendencia experimental.

De manera semejante al caso de la Figura V.b, la gráfica de Δm vs E está dividida en tres regiones, con los intervalos de potencial previamente fijados.

En el barrido de potencial anódico, el incremento del cambio de masa se aprecia en el intervalo de ($0.0088V < E < 1.4412V$) / ENH. En la región I en dirección anódica, se

observa un incremento del cambio de masa en la superficie de platino. Esto se debe, de acuerdo con algunos autores, al reemplazo de moléculas de agua durante la desorción de H_{ads} , ya que este último no es cuantificable por la microbalanza (9-11,13 y 14).

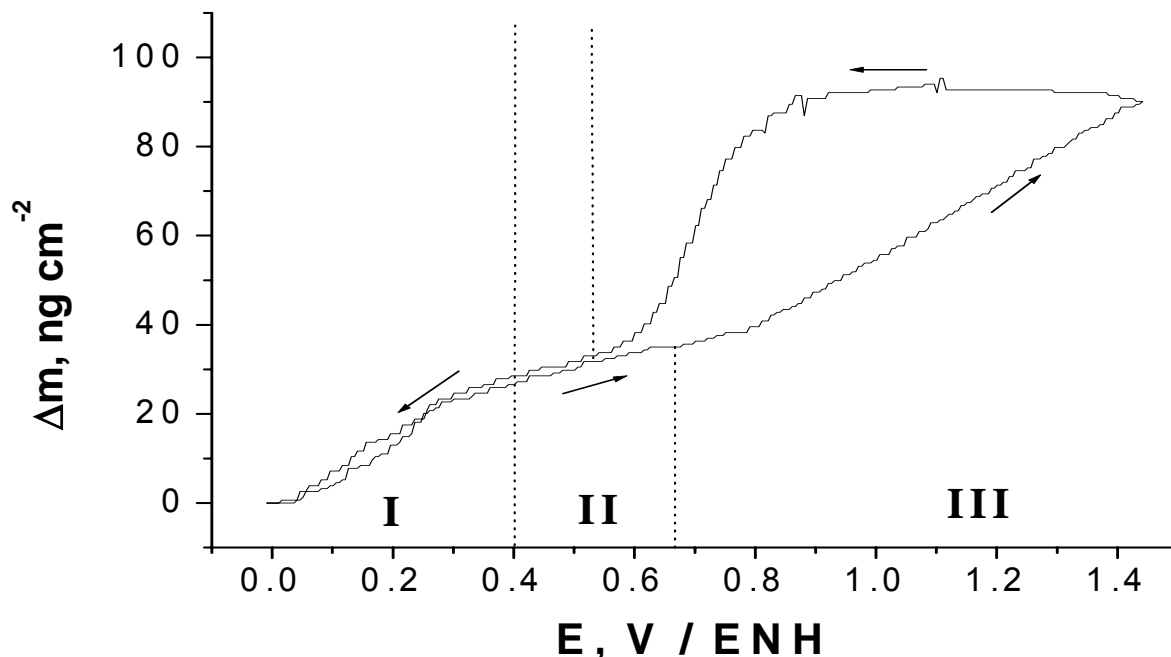


Figura V.c. Δm vs E / ENH registrada simultáneamente con la CV de la Figura V.a.

En la región II, en dirección anódica, se observa un incremento del cambio de masa en la superficie del platino, asociado a la adsorción de aniones y moléculas de agua (9,15). En la región III, se observa un incremento en la respuesta del cambio de masa debido únicamente a la formación de PtO en la superficie, ya que la electroadsorción del oxígeno no es cuantificable por la microbalanza (15).

Cuando invertimos el barrido de potencial, en dirección catódica, el cambio de masa permanece constante en el intervalo ($1.4412V > E > 0.9V$) / ENH apreciándose una histéresis, lo que comprueba una irreversibilidad electroquímica en el proceso de formación del PtO (15). Posteriormente en el intervalo ($0.9V > E > 0.5V$) / ENH , el cambio de masa disminuye súbitamente debido a reducción o disolución del PtO . En el intervalo ($0.5V > E > 0.3412V$) / ENH en dirección catódica, sigue una disminución del cambio de masa que está asociado a la desorción de aniones y moléculas de agua.

En la región I, en dirección catódica, el cambio de masa disminuye asociándose dicho fenómeno a la desorción del agua, ya que la adsorción del hidrógeno no es cuantificable por la microbalanza. Lo anterior es consistente con lo reportado (10,17 y 18).

Al final del barrido de potencial, el cambio de masa regresa al valor inicial que se fija como cero para su fácil interpretación, lo que indicaría que el proceso global es reversible electroquímicamente, como también se diría que no existe pérdida neta del cambio de masa sobre el electrodo, haciendo constatar que al final se tiene la misma superficie en el electrodo después de haberse realizado el experimento.

V.2.c. Evaluación de la masa molar por el Método de Uchida.

Este método es propuesto por Uchida y se utiliza para identificar las especies adsorbidas por el cristal de cuarzo durante el barrido anódico, dicho estudio permitirá analizar los cambios de masa y carga de las gráficas de las Figuras V.b y V.c.

El método consiste en evaluar experimentalmente la masa molar (M) de los aniones adsorbidos, ello es posible con la combinación de dos ecuaciones correspondientes a la Ley de Faraday y a la ecuación de Sauerbray. Dicha relación se muestra a continuación.

$$\sum_{i=1}^n \Delta m_{i,j} = \frac{\sum_{i=1}^n M_{i,j} (\Delta Q_{i,j})}{F \sum_{j, \text{reacciones}} n_j} \quad [\text{ec. V.5}]$$

Donde:

Δm es el cambio en masa total de las (i) especies y (j) reacciones electroquímicas involucradas (ng cm^{-2}).

ΔQ es el cambio de carga total de las (i) especies y (j) reacciones electroquímicas involucradas durante el proceso electroquímico ($\mu\text{C cm}^{-2}$).

M es la masa molar total de las (i) especies y (j) reacciones electroquímicas involucradas (g mol^{-1}).

N es el valor absoluto de la valencia de los aniones adsorbidos en la interfase en (j) reacciones electroquímicas involucradas.

F es la constante de Faraday (96,487 C eq⁻¹)

En la ecuación [ec. V.5], se puede discernir una dependencia lineal de Δm con ΔQ cuya pendiente es (M/nF) , la cual involucra a la masa molar (M). Esta puede ser evaluada sí se conoce n en las diferentes regiones durante el barrido anódico, y siempre y cuando las reacciones asociadas sean 100 % Faradicas.

La Figura V.d muestra la grafica de Δm vs ΔQ obtenida a partir de la Figura V.b y V.c, en el intervalo (0.0088V < E < 1.4412V) / ENH, en dirección anódica, para la interfase Pt/HClO₄ 0.1M.

En la figura V.d se aprecian claramente 3 pendientes, que corresponden a la masa molar de la especie adsorbida, en la región I (correspondiente a la electrodesorción de hidrógeno), región II (que comprende la región del electrodo idealmente polarizable), y en región III (lugar donde se da la formación de PtO). En la siguiente tabla mostramos los valores de la masa molar obtenidos para cada región. Las unidades de M están dadas en g mol⁻¹.

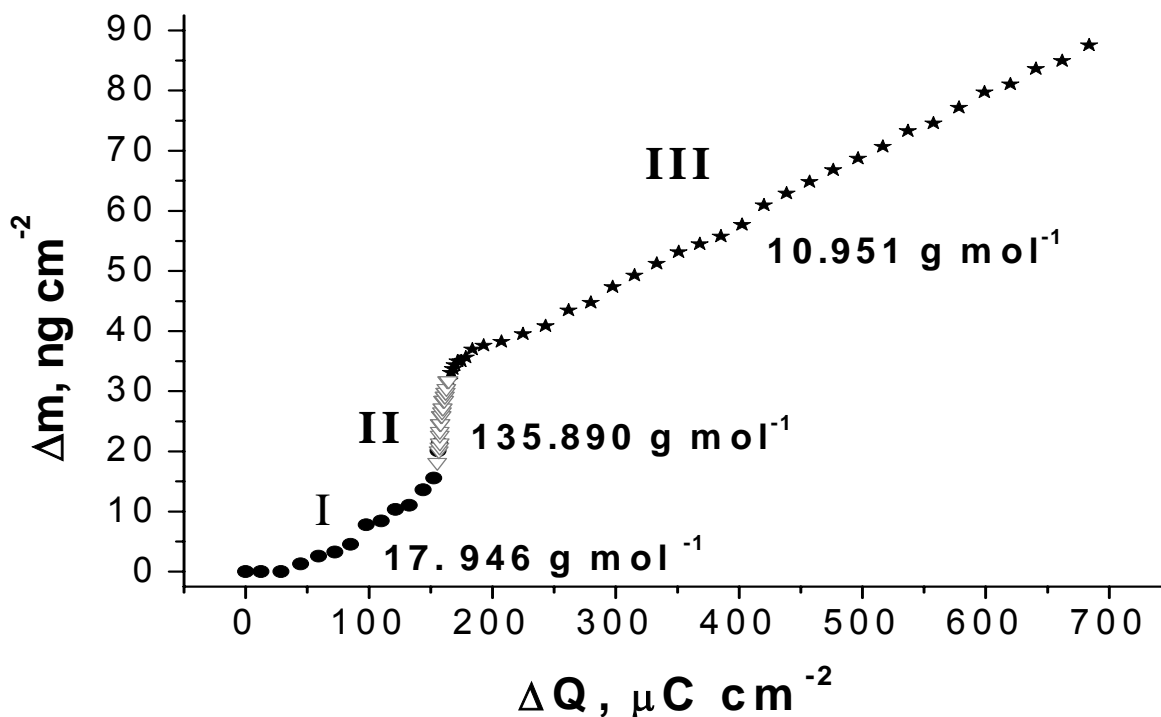
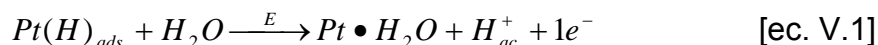


Figura V.d. Δm vs ΔQ . Grafica obtenida a partir de la Figura V.b y V.c, durante el barrido anódico para 0.1M HClO₄, región I (0.0088V < E < 0.3412V)/ENH, región II (0.3412V < E < 0.6412V)/ENH, y región III (0.6412V < E < 1.4412V)/ENH.

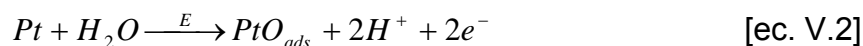
Región I, M, g mol ⁻¹	Región II, M, g mol ⁻¹	Región III, M, g mol ⁻¹	Especies propuestas,
17,946	135,890	10,951	ClO ₄ ⁻ , H ₂ O, Cl ⁻ , Región I y III
			ClO ₄ ⁻ + 2H ₂ O = 135,48 g mol ⁻¹ Región II

En la región I el valor obtenido de la (M / n) fue de 17.946 g mol⁻¹, el cual es un valor muy cercano a 18 g mol⁻¹. Este valor es consistente con lo reportado en literatura (10, 14), el cual propone la sustitución de H_{ads} por una molécula de agua, de acuerdo a la reacción electroquímica [ec.V.1].



En la región II, el valor obtenido de la (M / n) fue de 135.890 g mol⁻¹. Si consideramos que la valencia del anión adsorbido es de (n = 1), y las especies involucradas participan como: ClO₄⁻ + 2H₂O, se tendría una masa molar total de 135.48 g mol⁻¹. Dicho valor se aproxima al experimental, como también es similar a lo reportado por Santos et. al. (9), y el propio grupo de Uchida que sugieren la adsorción del anión perclorato hidratado con dos moléculas de agua (17), el cual se produce en la región de potencial correspondiente a la zona de la doble capa electroquímica.

En la región III, sí consideramos que el número de electrones intercambiados es n = 2, la masa molar obtenida (M / n) en esta región es de 10.951 g mol⁻¹, es decir M = 5.48 * n, éste valor pudiera pensarse que es cercano a la masa molar del oxígeno (16 g mol⁻¹), ya que la desviación de (16 – 10.951 = 5.049)g mol⁻¹ puede ser justificada considerando la participación de desorción de aniones hidratados. Y por otra parte Jerkiewicz et. al. (19), reporta un valor de (M / n) en esta región de 12.3 g mol⁻¹ empleando MECC para determinar óxido de platino. Lo anterior está de acuerdo a la oxidación siguiente propuesta por Zolfaghari, et. al. (15).



Finalmente es importante mencionar, que una característica del método de Uchida es que éste, no es muy preciso, debido a que las pendientes que se observaron para cada región, son significativamente sensibles a los valores que se incluyan para cada

región. En adición, se debe mencionar que dicho método ha reflejado mucha incertidumbre en diversos sistemas electroquímicos, ya que en las experimentaciones hechas por diversos grupos de investigación, como lo son los coordinados por Alan W. West, Ernesto Calvo o William H. Bill Smyrl han descrito las debilidades aquí expresadas del método de Uchida. (20) Por lo que concordando con ellos se puede pensar que dicho método no será muy socorrido en futuras investigaciones, debido a su inconveniente imprecisión en el mismo.

V.2.d. Masograma.

A partir de las mediciones obtenidas por MECC se construyó el masograma correspondiente a la VC, ello es posible por medio de la diferenciación del cambio de masa normalizada con respecto al tiempo de la figura V.c, lo cual nos proporciona las unidades de un flux de masa, ($\text{ng cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) en la ordenada. Comparando dicho masograma con la VC es posible discernir cambios de masa debido a procesos Faradicos como procesos no Faradicos que sería éste último los casos en el que se presenta la adsorción (21). Sin embargo se tendría que decir que éste tratamiento es solamente cualitativo.

En la Figura V.e, presentamos una gráfica de J vs E, obtenida a partir de una solución 0.1M de HClO_4 sobre Pt-MECC y su correspondiente masograma $d\Delta m dt^{-1}$ vs E, donde $d\Delta m dt^{-1}$ vs E, es el correspondiente flux de masa o variación de la misma sobre la superficie del electrodo a partir del seno de la solución como función del potencial. El comportamiento de la curva J vs E se ha descrito anteriormente.

En el masograma, región I en dirección anódica, se observa una variación del flux de masa en forma positiva apreciándose 2 picos (M_{A2}) y (M_{A1}) que están asociados a los picos (H_{A2}) y (H_{A1}) del estudio de VC, los cuales corresponden al proceso de adsorción de moléculas de agua sobre los sitios de menor y mayor energía de enlace del hidrogeno respectivamente, ya que la electrodesorción del hidrógeno no es cuantificable por la microbalanza.

En la región II, en dirección anódica, se puede deducir una fluctuación del flux de masa positiva en estado cuasi-estacionario siempre y cuando se asuma que el tiempo tenga una dependencia lineal con el potencial cuyo proceso es característico de la adsorción de especies en solución (9,14). Y ello ocurre con los iones perclorato y moléculas de agua. En la región III, se observa una variación de masa proporcional al flux de corriente que corresponde al proceso farádico de formación de la película de PtO, ya que la electroadsorción de oxígeno no es cuantificable por la microbalanza, lo anterior se comprueba discerniendo que a potenciales más anódicos a partir de 1.4 V / ENH, el proceso Faradico de gas oxígeno que se aprecia claramente en el estudio de VC no es visible por el masograma, ya que el flux de masa se mantiene constante con respecto al potencial.

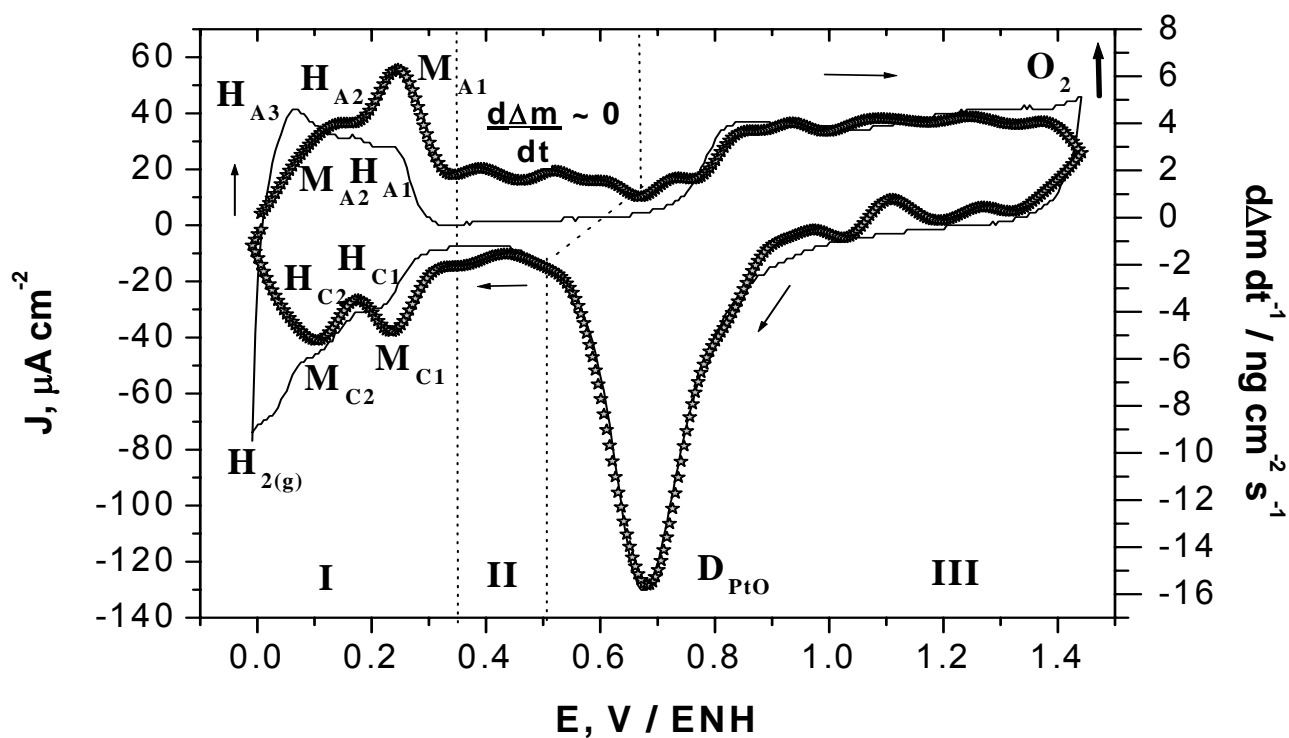


Figura V.e, VC (línea continua) y su correspondiente masograma (línea de estrellas) a partir de una solución 0.1M de HClO_4 sobre Pt-MECC a 50 mV s^{-1} .

Al invertir el barrido de potencial en dirección catódica, se observa una variación del flux de masa proporcional a la respuesta en densidad de corriente de la Voltametría Cíclica que corresponde al proceso Faradico de reducción o disolución de la película de PtO. Así, tanto la voltametría como el masograma exhiben el mismo pico (D_{PtO}) de la reducción del óxido superficial.

En la región II, en dirección catódica, se observa un flux de masa constante del seno de la solución a la superficie del electrodo de Pt-MECC, asociado a la desorción de aniones y moléculas de agua (9,15). En la región I, en sentido catódico se observa una variación del flux de masa, formando con ello dos picos (M_{C1}) y (M_{C2}) que se pueden asociar a los picos de mayor y menor energía de enlace respectivamente (H_{C1}) y (H_{C2}) del estudio de VC. Estos cambios de flux de masa se apreciaron con la desorción de moléculas de agua del electrodo al seno de la solución, ya que la electroadsorción de hidrógeno por si sola no es cuantificable por la microbalanza. Esto se hace más evidentemente en la voltametría donde apreciamos que sí hay cambios en el proceso Faradico de evolución de hidrógeno que ocurre a potenciales más catódicos de 0.0088V / ENH, mientras que en el masograma no es evidente.

V. 3. Estudio de la adsorción de citratos sobre Pt-MECC.

El estudio de la adsorción de citratos sobre un cristal de cuarzo con una película de Pt policristalino, se realizó por medio de la variación de la concentración de éste sobre la solución electrolítica que fue 0.1 M de $HClO_4$, la forma en que se varió la concentración del aditivo fue por medio del estudio de 5 concentraciones distintas, mismas que llevaban una diferencia de un orden de magnitud en cada una en el intervalo ($10^{-6} M < [C_6H_5O_7] < 10^{-2} M$).

V. 3.a. Estudio por Voltametría Cíclica VC:

En el estudio por VC, el barrido de potencial fue iniciado en dirección catódica a partir del potencial de reposo de aproximadamente 0.9712 V / ENH, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . La Figura V.f, muestra la gráfica de J vs E que se obtuvo con las diferentes concentraciones de citrato. Para su estudio, la voltametría se divide en tres regiones: la región I, de ($0.0088V < E < 0.3412V$) / ENH, que corresponde a la electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno. La región II, de ($0.3412V < E < 0.6412V$) / ENH, concerniente al fenómeno de la doble capa electroquímica y en cuyo intervalo está gobernado por la concentración de citrato. Y región III de ($0.6412V < E < 1.4412V$) / ENH que está asociada tanto a la formación de la película de PtO como a la posible oxidación del citrato.

En ausencia de citrato, el electrodo de Pt-MECC, presenta el perfil característico en este medio y ha sido descrito en detalle en la Figura V.a del apartado V.2.a. del capítulo V. En presencia de citrato, en la región I, en dirección anódica, no se aprecian cambios significativos en el pico (H_{A2}) conforme se concentraba este de citrato, lo cual explica que en los sitios de menor energía de enlace no se ve influencia alguna con la presencia del citrato. Situación diferente en los sitios de mayor energía, ya que el pico que está asociado a este proceso (H_{A1}) se incrementa conforme se incrementa la concentración del citrato, como también se desplaza en dirección catódica, ello implica que disminuye el valor de la energía de enlace, por lo que se favorece este proceso.

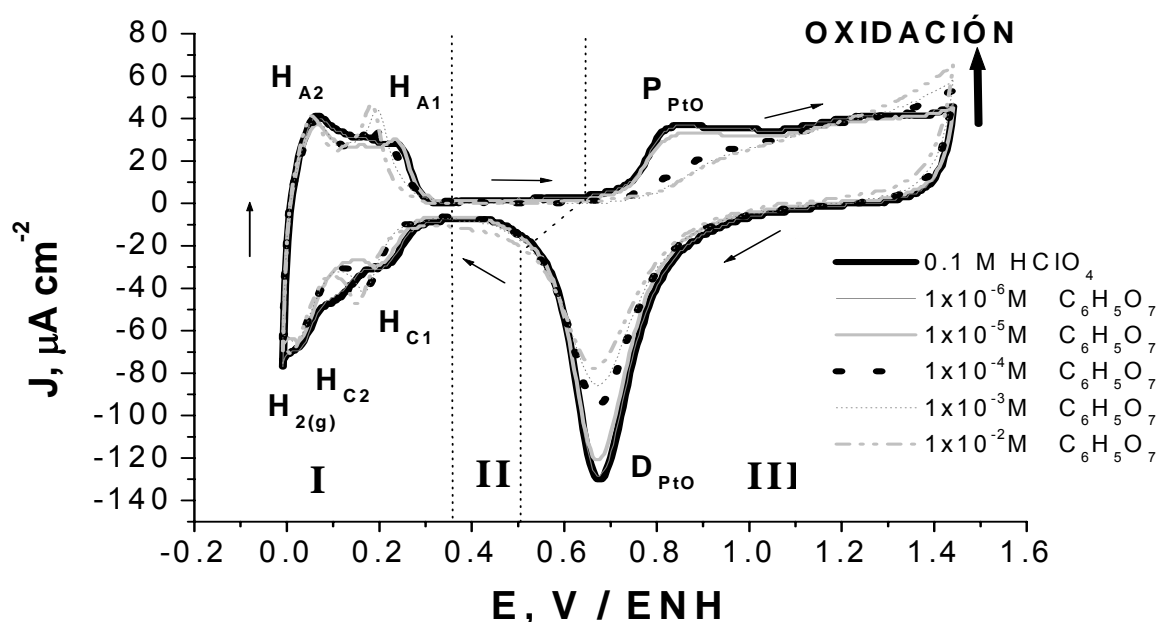


Figura V.f. Voltametría del estudio de VC en Pt/ HClO_4 a diferentes concentraciones de citrato en dirección catódica con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

En la región II, en dirección anódica el intervalo de la doble capa electroquímica aumenta conforme se concentra el citrato, por consecuencia el pico (P_{PtO}) disminuye; lo anterior se explica más ampliamente en la región III donde dicho pico al no verse favorecido por la concentración del citrato, provoca una inhibición en la formación de la película del PtO, lo cual implicaría que en la superficie del electrodo los sitios activos se van bloqueando en una mayor medida conforme se concentra nuestro sistema. Se puede apreciar que a potenciales más anódicos que 1.2 V / ENH empieza un aumento en la densidad de corriente debido a una posible oxidación, dicha oxidación se presenta en los estudios que reportaron Simon Floate et al (6) y Richard J. Nichols et al (22) cuando trabajaron con Espectroscopia de Reflectancia Normalizada de Infrarrojo

por Trasformada de Fourier (ERNIRTF) en el mismo medio en un electrodo de oro, mostrando así que la oxidación comenzaba a 1.0412V / ENH, por lo que el ERNIRTE les reveló la formación de CO₂. Tal oxidación es explicable por medio de la siguiente reacción:



Ésta oxidación describe, que con la imposición de un potencial se están presentando cambios en la especie, desprendiendo primeramente 3 hidrógenos de los grupos carboxilos quedando entonces el citrato adsorbido. En adición se puede decir que el citrato (al ingresar en una solución muy ácida como lo es nuestro blanco con un pH de 1.1) tiende a protonarse formándose ácido cítrico (C₆H₈O₇), ello es posible sabiendo que los valores de pK_a para el ácido cítrico son 3.14, 4.77 y 6.39, respectivamente (6). Así pues, como en nuestro estudio, la concentración más alta de citrato es de 10⁻² M, correspondiente a un pH de 1.25 y el electrolito soporte tiene un pH ~ 0; se puede concluir que bajo estas condiciones el seno de la solución del sistema efectivamente tiene ácido cítrico. Posteriormente, a potenciales mayores de 1.1V / ENH, el citrato adsorbido tiende a oxidarse, formándose más cantidad de CO₂.

Al invertir el barrido de potencial en la región III en dirección catódica, se observa una ligera disminución en la intensidad del pico catódico (D_{PtO}) lo cual implicaría que es menor la disolución del óxido de platino conforme aumenta la concentración de citrato, esto era lo esperado, ya que el citrato anteriormente inhibió la formación del mismo cuando se realizó el barrido en dirección anódica.

En la región II, en dirección catódica asociada a la doble capa electroquímica, no se aprecian cambios significativos conforme se concentra el citrato. En la región I en dirección catódica se aprecia un aumento, como también un desplazamiento a potenciales más negativos en el pico (H_{C1}) conforme se concentra el citrato, ello explica que el citrato modifica los valores de los sitios de mayor energía de enlace del hidrógeno cuando se adsorbe en el electrodo. Situación diferente en el pico (H_{C2}) donde apreciamos que éste no se ha modificado conforme se concentraba el citrato. Por lo anterior expresado podemos discernir que el efecto que tuvo el citrato en sentido catódico como anódico en la región I fue el mismo.

Para poder cuantificar los cambios apreciables del estudio por VC se procede a la construcción de la Tabla V.a, en el cual se muestra en la primera columna las concentraciones de citrato. En la segunda columna mostramos los valores obtenidos de la integración de la carga normalizada de la desorción de hidrógeno (Q_H^{des}) evaluada en la región I en sentido anódico cuyo intervalo contemplado es de $(0.0088V < E < 0.3412V) / NHE$. Por los valores mostrados podemos ver que el valor de (Q_H^{des}) en nuestro electrolito soporte es de $162.74 \mu C cm^{-2}$, lo cual es lo esperado, ya que éste es consistente con la literatura (15). El valor dividido por la $(Q_H^{des})_{teórico} = 210 \mu C cm^{-2}$ nos brinda el grado de recubrimiento que tiene el hidrógeno sobre el Pt que fue de $\theta = 0.775$, cuyo valor es cercano al teórico de $\theta = 0.77$; situación en la que se asume que un átomo de hidrógeno está ocupando un sitio activo de la superficie del electrodo de Pt. Lo anterior se explica más detalladamente en el apéndice. Además, podemos apreciar que conforme aumenta la concertación de citrato en nuestro sistema de estudio, van disminuyendo los valores de (Q_H^{des}).

En la segunda columna se muestran los valores de la integración de la carga normalizada de adsorción de hidrógeno (Q_H^{ads}) que fue evaluada en la región I en sentido catódico cuyo intervalo es $(0.0088V < E < 0.3412V) / ENH$. Podemos apreciar que dichos valores nos reflejan una disminución en la (Q_H^{ads}) conforme concentramos el citrato.

Para evaluar el grado de recubrimiento del citrato ($\theta_{C_6H_5O_7}^{des}$) se utiliza la siguiente ecuación:

$$\theta_{C_6H_5O_7}^{des} = \frac{Q_H^{desBlanco} - Q_H^{desC_6H_5O_7}}{Q_H^{Blanco}} \quad [\text{ec. V.8}]$$

Podemos ver que la ecuación está en función de las cargas de desorción de hidrógeno en presencia y ausencia de citrato correspondiente a la segunda columna, por lo que entonces el grado de recubrimiento del citrato ($\theta_{C_6H_5O_7}^{des}$), valores mostrados en la cuarta columna, van en aumento con forme disminuyen las cargas de desorción de hidrógeno.

Para evaluar el grado de recubrimiento del agua se requiere restar de la unidad, la contribución del grado del recubrimiento del citrato ($\theta_{C_6H_5O_7}^{des}$). Ello se representa de la siguiente manera:

$$\theta_{H_2O}^{ads} = 1 - \theta_{C_6H_5O_7}^{des} \quad [\text{ec. V.9}]$$

Los valores de esta resta se muestran en la quinta columna, donde podemos apreciar que el grado de recubrimiento del agua $\theta_{H_2O}^{ads}$ va disminuyendo conforme se incrementa el sistema de citrato.

Tabla V.a. Valores obtenidos a partir de la voltametría cuyo barrido de potencial es de 50mV s^{-1} de la Figura V.f.

$C_6H_5O_7$, ($\times 10^4$, mol l^{-1})	Q_H^{des} , ($\mu\text{C cm}^{-2}$) $\pm 2.08 \mu\text{C cm}^{-2}$	Q_H^{ads} , ($\mu\text{C cm}^{-2}$) $\pm 2.08 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\theta_{C_6H_5O_7}^{des}$	$\theta_{H_2O}^{ads}$
0,00	162,74	183,13	0,00	1,00
0,01	161,40	180,18	0,01	0,99
0,10	149,75	149,75	0,08	0,92
1,00	149,58	155,83	0,08	0,92
10,00	150,68	152,12	0,07	0,93
100,00	141,19	138,60	0,13	0,87
	0,0V<E<0,34V vs ENH	0,0V<E<0,34V vs ENH		

Todo lo mostrado en la Tabla V.a, es consistente con la explicación de que en nuestro sistema, a medida de que se va incrementando la concentración del citrato, se bloquean los sitios activos del electrodo. Para poder apreciar el porcentaje que bloquea el citrato a los sitios activos conforme éste se concentra se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Oxido Bloqueado} = \frac{Q_{redPtO}^{Blanco} - Q_{redPtO}^{C_6H_5O_7}}{Q_{redPtO}^{Blanco}} \times 100 \quad [\text{ec. V.10}]$$

Donde el (% de Oxido Bloqueado) representaría una relación de cuánta cantidad se vió ocupada por el citrato. (Q_{redPtO}^{Blanco}) y ($Q_{redPtO}^{C_6H_5O_7}$) es la carga normalizada del blanco y de

cualquier otra concentración a la que se encuentre el sistema respectivamente, ello se evaluó en el intervalo de $(0.4412V < E < 0.9412V) / ENH$ en sentido catódico de la voltametría de la Figura V.a; Los valores de tal porcentaje se muestran en la Tabla V.b.

Tabla V.b. Valores obtenidos a partir de la voltametría de $50mV s^{-1}$ de la Figura V.f. y con la ayuda de la ecuación [ec. V.10].

$C_6H_5O_7$ ($\times 10^4, mol l^{-1}$)	$Q_{redPtO} \mu C cm^{-2}$ $\pm 2.08 \mu C cm^{-2}$	% de Oxido Bloqueado
0,00	384,15	0,00
0,01	381,93	0,58
0,10	371,46	3,30
1,00	311,04	19,03
10,0	283,87	26,10
100,0	217,21	43,46

Evaluado en $(0,4412V < E < 0,9412V) / ENH$

La representación grafica del % de Oxido Bloqueado mostrados en la anterior tabla como función de la concentración de citrato se muestra en la Figura V.g.

Para poder conocer el número de sitios activos bloqueados (N_{SA}^{bloq}), es necesario utilizar el análisis dimensional al tratar los valores de carga normal de desorción de hidrógeno, la relación utilizada se muestra a continuación:

$$N_{SA}^{bloq} = \left(Q_H^{desBlanco} - Q_H^{desC_6H_5O_7} \right) \left(\frac{N_A}{F} \right) \quad [\text{ec. V.11}]$$

Donde (N_A) es la constante de el número de Avogadro (6.022×10^{23} sitios mol^{-1}), F es la constante de Faraday ($96485.3 \times 10^6 \mu C mol^{-1}$), ($Q_H^{desBlanco}$) y ($Q_H^{desC_6H_5O_7}$) son las cargas normales de desorción de hidrógeno en ausencia y presencia de citrato respectivamente.

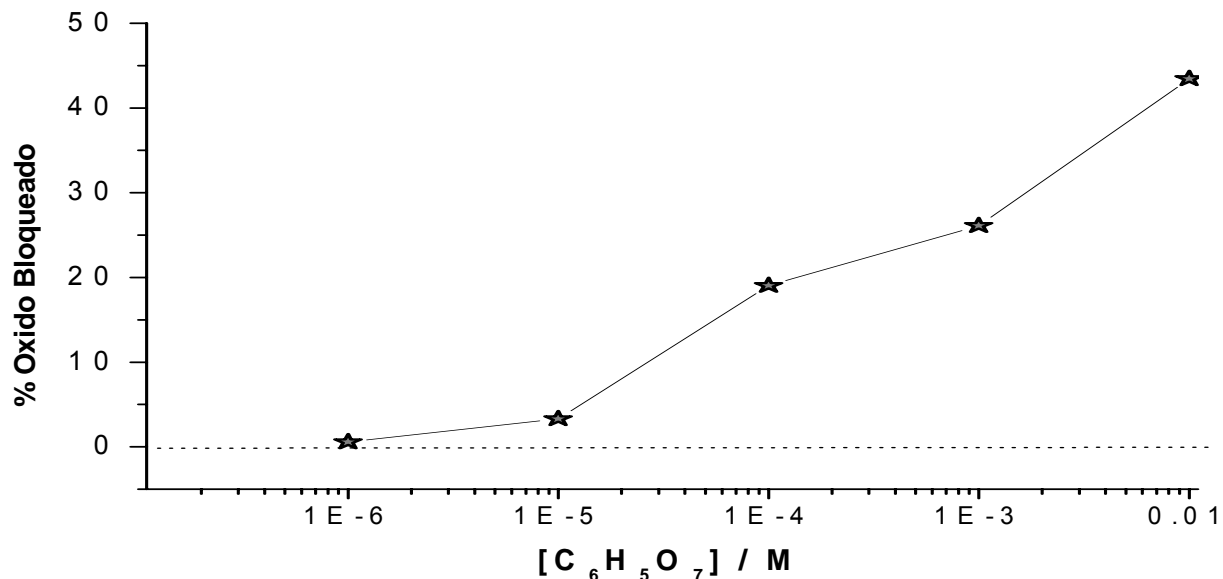


Figura V.g. % de Óxido Bloqueado vs [C₆H₅O₇] obtenida de los datos de la voltametría de la Figura V.a, donde se evaluó en dirección catódica la carga normal de disolución o reducción del PtO correspondiente al intervalo (0.4412V < E < 0.9412V) / ENH, (valores reportados en la Tabla V.b).

Los valores obtenidos con este tratamiento se muestran en la Tabla V.c.

En la Tabla V.c se muestra claramente como el citrato va bloqueando más sitios activos del electrodo a medida que se va concentrando. Ello se aprecia mejor en la Figura V.h donde se grafica % de sitios activos bloqueados (%S_A^{bloq}) vs logaritmo de la concentración de citrato, y en donde la siguiente ecuación nos auxilia para tal propósito.

$$\% S_A^{bloq} = \frac{\left(N_{SA}^{bloqC_6H_5O_7} - N_{SA}^{bloqBlanco} \right)}{N_{SA}^{bloqBlanco}} \times 100 \quad [\text{ec. V.12}]$$

TABLA V.c. Valores obtenidos con la VC de la figura V.f y [ec. V.11]

$C_6H_5O_7^-$ ($\times 10^4$, mol l $^{-1}$)	N_{AS}^{bloq} ($\times 10^{-14}$, N_{AS}^{bloq} cm 2)
0	0
0.01	8.3
0.1	81.0
1.0	82.1
10	75.2
100	134.5

0 V < E < 0.34 V / ENH

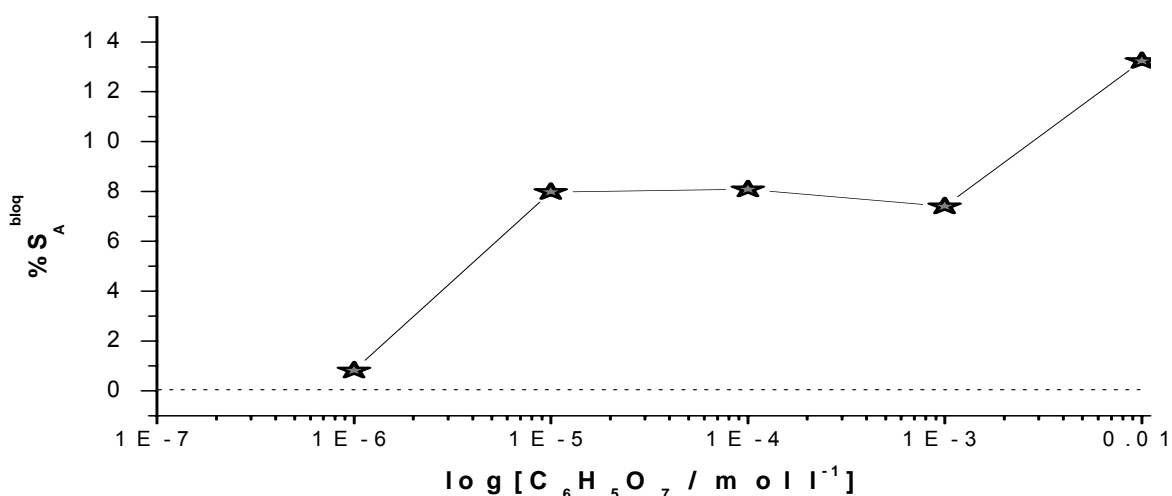


Figura V.h. $\%S_A^{bloq}$ vs $\log[C_6H_5O_7^-]$. Valores obtenidos de la Tabla V.b y con la ayuda de la ecuación [ec. V.12].

V.3.b. Estudio por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

El estudio por MECC se realizó simultáneamente con el estudio de VC para obtener información sobre los procesos electroquímicos y químicos que ocurren en la interfase metal/solución, ya que esta técnica nos permite monitorear cambios de masa, debido tanto a los procesos Farádicos como a los no Farádicos (21).

En la Figura V.i se muestra la variación del cambio de masa por unidad de área (Δm) en función del potencial correspondiente al intervalo (0.0088V < E < 1.4412V) / ENH. Para su descripción se fijó el cero de (Δm) en el potencial más catódico, además

se dividieron las curvas en 3 regiones de potencial, mismas que están referenciadas a la Figura V.f. El comportamiento de Δm vs E en ausencia de citrato fue ya descrito en la explicación de la Figura V.c. del apartado V.2.b. del presente capítulo.

En presencia de citrato en la región I, en dirección anódica, correspondiente al intervalo ($0.0088V < E < 0.3412V$) / ENH, se aprecia una pendiente cada vez mayor conforme se concentra el citrato en nuestro sistema, lo cual dice que la microbalanza cuantifica un mayor cambio de frecuencia en el proceso donde se da la adsorción de moléculas de agua.

En la región II, en dirección anódica se aprecia un cambio de pendiente menos pronunciada con respecto a la región I de valor positivo y de forma constante con cada una de las corridas, ello ocurre en la región del electrodo idealmente poralizable; en adición, el cambio de masa normalizada cuantifica mayor masa en presencia de una mayor concentración de citrato.

En la región III, en dirección anódica se incrementa un poco la pendiente en la respuesta de nuestro sistema con respecto a la región II, apreciándose en la ordenada una mayor cantidad de cambio de masa conforme se concentraba de citrato, ello ocurre en el proceso donde se lleva a cabo la formación de la película de PtO o electrooxidación del platino.

En la región III, en dirección catódica, se aprecia en el intervalo ($1.4412 > E > 0.9500$) V / ENH una respuesta constante con pendiente muy cercana a cero con todas las concentraciones de citrato, revelando con ello una histéresis y ponderándose una cuantificación de (Δm) mayor conforme se concentraba el sistema de citrato; posteriormente se manifiesta en el intervalo ($0.950V > E > 0.500V$) / ENH un decremento súbito de la respuesta del cambio de masa normalizada con cada una de las corridas, relacionándose esta pérdida en masa a la disolución o electroreducción de la película PtO. Por lo ocurrido en la región III se puede exponer un comportamiento irreversible en el proceso de formación y disolución de la película de PtO. En la región II asociada a la doble capa electroquímica sigue existiendo un decremento de la respuesta en (Δm), la forma en que ésta se da es similar con cada una de las corridas y de pendiente similar a la misma región II en dirección anódica, ello puede ser

explicable por medio de la electrodesorción de moléculas de agua como también la posible electrodesorción del citrato. Podemos ver que los valores del decaimiento del cambio de masa normalizada son mayores conforme se concentró el citrato en nuestro sistema de estudio.

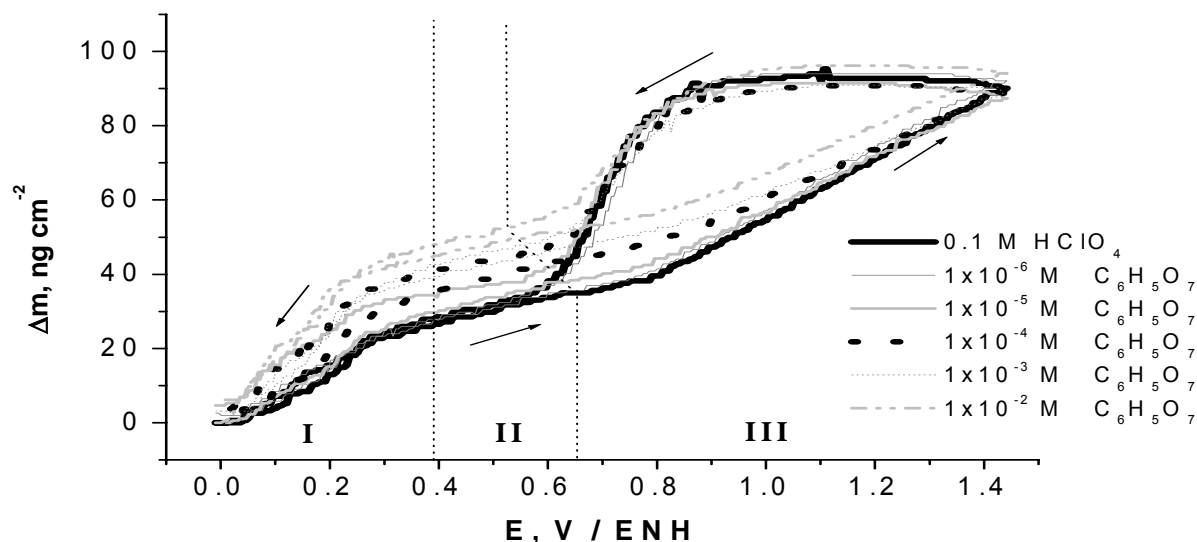


Figura V.i. Δm vs E. Valores obtenidos de la microbalanza cuando se realizó de manera simultánea con la voltametría de la Figura V.f, en donde se barrió en sentido catódico a 50 mV s^{-1} .

Analizando la región I, en dirección catódica, continúa la disminución del (Δm). La forma en que lo anterior se lleva a cabo es diferente con cada corrida, ya que a mayor concentración de citrato se aprecia una pendiente más abrupta con respecto al electrolito soporte en función del potencial, lo anterior está relacionado a una posible desorción del citrato, como también una participación de desprendimiento de moléculas de agua sobre el electrodo.

Es destacable mencionar que al final de nuestro gráfico se aprecia un cambio de masa normalizada mayor al (Δm) inicial conforme se concentraba el citrato en nuestro sistema, ello se puede referir a que en el proceso global no existe como tal una reversibilidad electroquímica y termodinámica, aunado a que en el electrodo se tiene una superficie diferente a la que se tenía al iniciar el barrido, debido a la posibilidad de que en el sustrato estén presente moléculas de citrato adsorbidas.

V.3.c. Masogramas del sistema de estudio.

Otra manera de reportar los cambios de masa normalizada en función del potencial de la Figura V.h, es por medio de la diferenciación del (Δm) con respecto al tiempo en función del potencial. Lo anterior es relevante para poder discutir si existe en nuestro sistema un proceso Faradico o no Faradico. En la Figura V.j. se ve tal tratamiento.

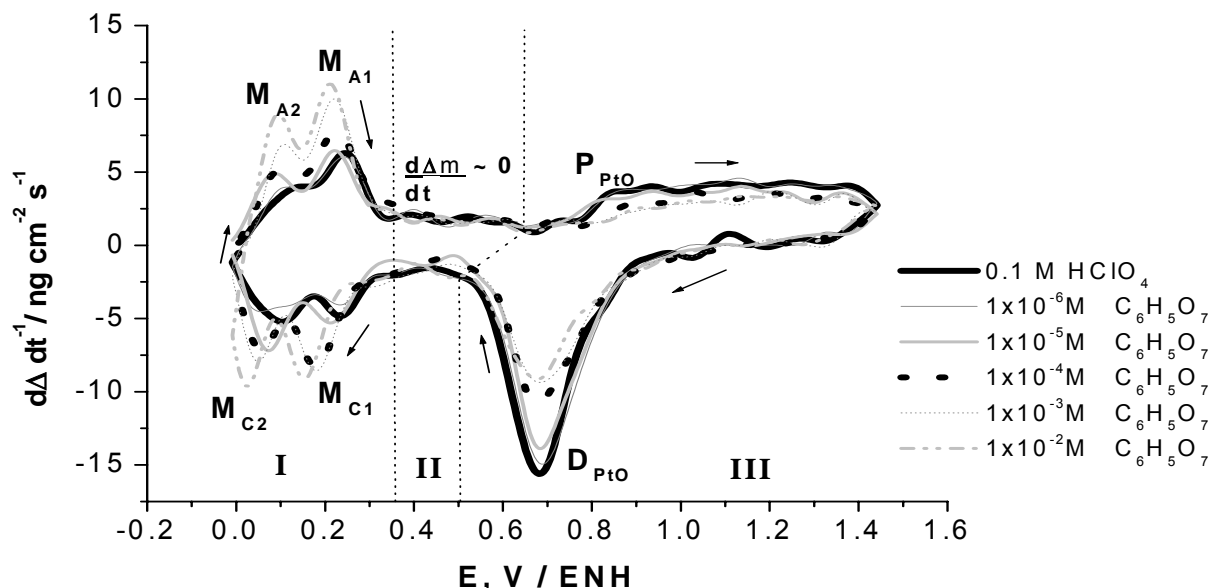


Figura V.j. masograma ($d\Delta m dt^{-1}$ vs E). Valores obtenidos del sistema de estudio de la de la Figura V.i.

Para su estudio la familia de curvas se dividió en tres regiones, que están referidas en los intervalos de potencial de la Figura V.i. En la región I, ($0.0088V < E < 0.3412V$) / ENH, en sentido anódico encontramos un flux de masa positivo correspondiente del seno de la solución al electrodo que se acentúa con forme aumenta la concentración de citrato en donde se aprecian dos picos (M_{A2}) y (M_{A1}) que están asociados a los picos (H_{A2}) y (H_{A1}) de la voltametría de la Figura 6 de los sitios de menor y mayor energía de enlace respectivamente. Podemos ver que conforme se concentra el citrato, existe un desplazamiento más evidente en sentido catódico del pico (M_{A1}). En la región II ($0.34112 V < E < 0.6412V$) / ENH, en sentido anódico, existe un flux de masa constante a cualquier concentración, por lo que en la región del electrodo idealmente poralizable decimos que se da el proceso de adsorción de moléculas de citrato y agua de tal manera que en la interfase del electrodo no hay acumulación, como resultado se observa que en esta región no se encuentra en equilibrio termodinámico, esta asunción es posible siempre y cuando se asuma que existe una correspondencia de linealidad

entre las variables del potencial (axisa en la Figura V.j.) y el tiempo. En la región III, ($0.6412V < E < 1.4412V$) / ENH, en sentido anódico, existe la presencia de un pico (P_{PtO}) que se va inhibiendo conforme aumenta la concentración de citrato, lo cual se asocia al bloqueo parcial de sitios activos ocupados por el citrato en el electrodo, que provocan una disminución en la película de formación de PtO, y que corresponde al mismo comportamiento presentado en la voltametría de la Figura V.f.

En la región III, en sentido catódico se ve la presencia de inhibición del pico (D_{PtO}) el cual se observó en la voltametría de la Figura V.f, y se atribuye al fenómeno de electrodisolución del PtO. Lo anterior es posible debido a que el citrato ya había bloqueado algunos sitios activos en ésta región en sentido anódico; donde por tal efecto provocó como consecuencia una disminución gradual a la concentración de citrato de la disolución o reducción de PtO; así pues el flux del cambio de masa normalizada se presentara negativamente. En la región II ($0.50V > E > 0.3412V$) / ENH, en dirección catódica, se presenta un flux de masa constante con respecto a cada concentración de citrato, ello se asocia al proceso de un electrodo idealmente polarizable; en adicción, existe una correspondencia de no acumulación en la interfase del sustrato, similar a la misma región en sentido anódico. Esta respuesta como una constante se aprecia de forma similar en la voltametría de la Figura V.f, por lo que se dice que el proceso se asocia a la desorción de moléculas de agua con posible desorción de citrato.

En la región I, en dirección catódica, se presenta un flux de masa negativo que se acentúa conforme aumenta la concentración de citrato en nuestro sistema, donde se expone la presencia de dos picos (M_{C1}) y (M_{C2}) que están relacionados con los picos (H_{C2}) y (H_{C1}) de menor y mayor energía de enlace respectivamente de la voltametría de la Figura V.f. En adicción, se puede mostrar más evidentemente un desplazamiento en dirección más catódica en el pico (M_{C1}) conforme se concentró nuestro sistema de citrato, modificando con ello el proceso donde se lleva la adsorción de hidrógeno en los sitios de mayor energía de enlace del hidrógeno en el electrodo. Sin embargo, la explicación del flux de masa negativo en esta región es referenciada a la pérdida de moléculas de agua, ya que la adsorción de moléculas de hidrógeno implicaría un flux de masa normalizada positiva, cuestión difícil de medir ya que dicho flux positivo del hidrógeno no es cuantificable por la microbalanza.

V.4. Estudio por VL y MECC.

Por la información mostrada de nuestro sistema, consideramos conveniente realizar después un estudio por Voltametría Lineal simultáneamente con un estudio de MECC. Ello nos ayudó a discernir los efectos de adsorción del citrato sobre el electrodo, ya que podemos identificar si éste se adsorbe cuando barremos catódicamente o no.

Por lo anterior se procedió a estudiar por VL en dirección catódica con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , a partir del potencial de reposo del citrato a cuatro concentraciones diferentes que iban de 10^{-6} M como más diluida y hasta 10^{-3} M como más concentrada, separadas todas en un orden de magnitud (similar a lo empleado en el estudio de VC), Los potenciales de reposo de las diferentes concentraciones de citrato del estudio de la VL se muestran en la tabla IV.

TABLA V.d E de reposo antes de iniciar el estudio por VL.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ ($\times 10^4, \text{ mol l}^{-1}$)	E V vs ENH
0	0.9712
0.01	0.9412
0.1	0.9412
10	0.8812

En la Figura V.k. se muestra a continuación la respuesta por VL como de MECC.

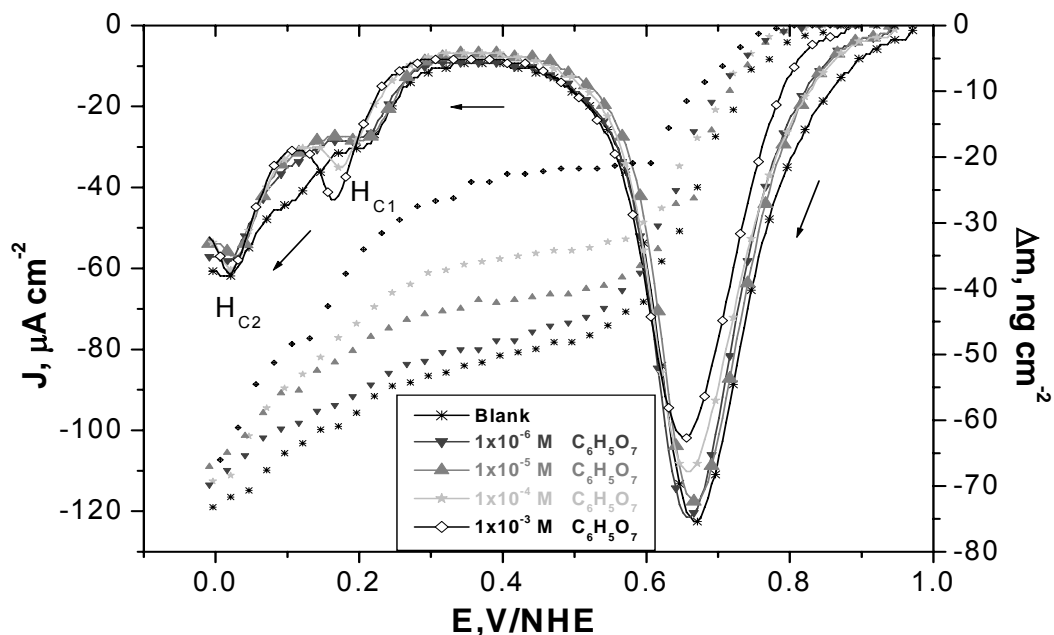


Figura V.k. LV a 50 mV s^{-1} , a partir del potencial de reposo y en dirección catódica a diferentes concentraciones de citrato que van de 10^{-6} M hasta 10^{-3} M , en una 0.1 M de HClO_4 como electrolito soporte.

Analizando la voltametría a partir del potencial de reposo y en dirección catódica, observamos un incremento en la respuesta de la intensidad de densidad de corriente catódica a $0.68 \text{ V} / \text{ENH}$, asociada a la reducción o disolución de la película de PtO , el cual, conforme se concentra el citrato en el sistema, se va inhibiendo dicho pico. Ello implicaría una posible participación de adsorción del citrato en el electrodo, como lo reporta también el grupo de Nichols et al (22), ya que en el transcurso de la formación del primer pico se presenta a $0.7912 \text{ V} / \text{ENH}$ la adsorción del citrato en sus estudios por NISEITF sobre un electrodo de oro. Posteriormente para cada corrida se presentó una respuesta constante en la densidad de corriente, en el intervalo ($0.42 \text{ V} > E > 0.28 \text{ V}$) / ENH, asociado al fenómeno del electrodo idealmente polarizable. Aproximadamente a $0.18 \text{ V} / \text{ENH}$ se presenta el pico (H_{C1}), el cual se acentúa y se desplaza en dirección catódica conforme aumenta la concentración de citrato, ello diría que el citrato como tal, modifica el nivel energético de actividad en los sitios de mayor energía de enlace de los hidrógenos. Después se presenta el pico (H_{C2}) sin modificación alguna a cualquier concentración, lo que nos lleva a decir que el citrato no afecta los sitios de menor energía de enlace de los átomos de hidrógeno sobre el electrodo. Por lo cual la respuesta obtenida en general por el estudio de VL es similar a la que se obtuvo en el estudio de VC en dirección catódica.

Analizando la Figura V.k, en su respuesta en masa normalizada vs E, en dirección catódica y partiendo del potencial de reposo, vemos primeramente un decremento de (Δm) que se acentúa más en la solución de electrolito soporte; esto es debido a que el citrato como tal, va participando en mayor medida conforme se concentra éste en el electrodo, ello provoca una inhibición de la disolución o reducción del PtO. Posteriormente, en el intervalo ($0.5V > E > 0.26V$) / ENH se aprecia la formación de una meseta conforme se concentra de citrato, por lo que en la región de la doble capa electroquímica es mínima la cantidad del cambio de masa normalizada perdida. Después apreciamos a partir de $0.26V$ / ENH una escarpada respuesta en (Δm), notándose la pérdida por la desorción de moléculas de agua y citrato sobre la superficie del electrodo. Dicha pérdida es menor conforme se concentra de citrato, por lo cual al final de la respuesta podemos ver que las mediciones de (Δm) no son iguales para cada corrida; ello muestra el indicio de que al final de nuestra voltametría no se tiene la misma composición en la superficie del electrodo, así pues, se sugiere que no todo el citrato se desorbió.

Una vez vista la respuesta simultánea de los estudios de VL y MECC podemos discernir de ésta, el hecho de que en sentido catódico es donde se dan los indicios de la adsorción del citrato. Sin embargo, es en sentido anódico a partir del potencial más catódico, en donde se procedió a cuantificar los cambios de masa, debido a que en estas condiciones se tiene en la interfase la mayor cantidad de aditivo que será posteriormente oxidada por la dirección del barrido anódico. Así pues, de ésta manera es más fácil poder cuantificar dichos cambios de masa. La forma en que se trataron los datos es similar a la literatura (11). Ello se muestra en la Tabla V.e.

En la primera columna se muestran las concentraciones de citrato con las que se trabajó. En la segunda columna se muestra la lectura obtenida del la Figura V.h del cambio de masa normalizada en dirección anódica ($\Delta m_{lectura}$) para cada concentración a un valor de $0.34V$ / ENH. La tercera columna muestra para cada corrida el valor del cambio de masa normalizada por la contribución única del agua ($\Delta m_{H_2O}^{ads}$) la cual es obtenida con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{H_2O}^{ads} = 24.6409 \frac{ng}{cm^2} (\theta_{H_2O}^{ads}) \quad [\text{ec. V.13}]$$

Tabla V.e. Cálculos de cambios de masa normalizada, debido a las contribuciones de cada especie, correspondientes al estudio de VC de la Figura V.f.

$C_6H_5O_7$, ($\times 10^4$, M)	$\Delta m_{lectura}$, $ng\ cm^{-2}$ $\pm 0.8\ ng\ cm^{-2}$	$\Delta m_{H_2O}^{ads}$, $ng\ cm^{-2}$	$\Delta m_{C_6H_5O_7}^{ads}$, $ng\ cm^{-2}$	$10^{-11} \times$ moléculas cm^{-2}
0,00	24,64	24,64	0,00	0,00
0,01	24,64	24,44	0,20	6,4
0,10	27,37	22,67	4,70	150
1,00	33,30	22,65	10,65	339
10,00	37,31	22,82	14,49	462
100,00	43,43	21,38	22,05	702

0V < E < 0,34V / ENH

Donde el valor de $24.64\ ng\ cm^{-2}$ es obtenido a partir del cambio de masa normalizada ($\Delta m_{lectura}$) en ausencia de citrato (solución electrolítica) leído en 0.34V ENH en sentido anódico, multiplicado por el grado de recubrimiento de agua ($\theta_{H_2O}^{ads}$), ya calculado precedentemente en la Tabla V.a.

En la cuarta columna se muestra el valor del cambio de masa normalizada por la contribución única del citrato ($\Delta m_{C_6H_5O_7}^{ads}$) obtenida de la resta del cambio de masa que se leyó cuando el potencial en sentido anódico vale 0.34V / ENH menos la contribución del cambio de masa normalizada del agua. Lo anterior se puede escribir en forma de ecuación como se muestra a continuación:

$$\Delta m_{C_6H_5O_7}^{ads} = \Delta m_{lectura} - \Delta m_{H_2O}^{ads} \quad [\text{ec. V.14}]$$

Para saber el número de moléculas presentes de citrato por un centímetro cuadrado ($No_{C_6H_5O_7}^{molec}$) nos auxiliamos del análisis dimensional convirtiendo las unidades del cambio de masa normalizada del citrato ($\Delta m_{C_6H_5O_7}^{ads}$) en moléculas sobre cm^{-2} , utilizando la siguiente ecuación, mostrándose en la quinta columna los valores así estimados.

$$No_{C_6H_5O_7}^{molec} = \Delta m_{C_6H_5O_7}^{ads} \left(\frac{N_A}{M_{C_6H_5O_7}} \right) \quad [\text{ec. V.15}]$$

Donde:

$No_{C_6H_5O_7}^{molec}$ Es el número de moléculas presentes de citrato sobre centímetro cuadrado.

$M_{C_6H_5O_7}$ Es la masa molecular del citrato (189.059 g mol⁻¹).

N_A Es el número de Avogadro (6.022 x 10²³ moléculas mol⁻¹).

Con la ayuda de la Tabla V.c y la Tabla V.e podemos encontrar el número de sitios activos del electrodo ocupados por cada molécula de citrato (sitios por molécula), la relación con la que se encontró tal valor se muestra a continuación.

$$\text{sitios} \cdot \text{por} \cdot \text{molécula} = \frac{N_{\text{SitiosActi vos}}^{bloq}}{\text{moléculas} \times \text{cm}^{-2}} \quad [\text{ec. V.16}]$$

Donde $N_{\text{SitiosActi vos}}^{bloq}$ Es el número de sitios activos bloqueados sobre cm⁻², que se obtuvieron de la Tabla V.c $\text{moléculas} \times \text{cm}^{-2}$ Son las moléculas por cm⁻² que se obtuvieron de la Tabla V.e Lo anterior es reportado en la Tabla V.f.

TABLA V.f. Valores obtenidos con la ayuda de la ecuación [ec. V.16] y las Tablas V.c y V.e.

C₆H₅O₇⁻ (x10⁴, mol l⁻¹)	Sitios por molécula
0	0
0.01	12.93
0.1	5.41
1	2.42
10	1.63
100	1.91

Por los valores mostrados en la Tabla V.f, podemos apreciar que conforme se concentra en nuestro sistema de citrato, se van reduciendo los valores de los sitios ocupados del electrodo por molécula de aditivo. Ello puede ser explicable por medio de dos suposiciones. La primera consiste en que a medida que se tiene más concentrado el citrato en el sistema, éste a su vez va reduciendo los ángulos de la molécula que forman un tripie ortonormal con la superficie, adsorbiéndose así los grupos carbonilos

del citrato a la interfase, tendiendo a ser cero dicho ángulo en el caso en el que se bloquea un sitio del electrodo por molécula. Lo anterior es planteado por Richard J. Nichols et al (22), quién reporto la simulación de la adsorción del citrato para 3 ángulos que fueron 0, 35 y 55 grados.

La segunda suposición es pensar que a más altas concentraciones de citrato, se tiene posiblemente la presencia de más de una monocapa adsorbida en el electrodo. Para profundizar y en cierta medida esclarecer cual de estas dos suposiciones es la que puede regir en nuestro sistema, se encontró que el área de esta molécula es de $1.15 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ en un sustrato de Au (111) y a una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ en un medio de 0.1 M de HClO_4 como solución electrolítica, lo anterior reportado de un estudio por Microscópica de Barrido de efecto Túnel (MBT) por Yi Lin et al. (21). Así que al dividir ésta área por el inverso de número de sitios bloqueados a una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, de nuestros cálculos expresados en la Tabla V.f, se tiene un valor de:

$$\frac{1.15 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{molécula}}{2.95 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{Sitios} \cdot \text{Activos} \cdot \text{Bloqueados}} = 0.39 \frac{\text{Sitios} \cdot \text{Activos} \cdot \text{Bolqueados}}{\text{molécula}} \quad [\text{ec. V.17}]$$

En el artículo de Yi Lin et. al. se concluye que tendiendo en el sistema $1 \times 10^{-4} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, la relación es de una molécula de citrato por un sitio activo en la superficie del sustrato. En adición, es importante citar que el estudio puede tener una imprecisión de una o dos moléculas de citrato por sitio activo en su relación. Asimismo, hay una diferencia en nuestro estudio con relación a de Yi Lin et. al., ya que el electrodo de trabajo en nuestro sistema de estudio es un cristal de Pt policristalino, mientras que en el de Yi Lin et. al. es de Au (1,1,1). Por lo que la imprecisión en este estudio es considerablemente despreciable o pequeña por lo estrechamente cercanos de ambos resultados.

Así pues el cálculo expresado en [ec. V.17] es útil para definir que a medida que se tiene más concentrado el citrato en el sistema, éste a su vez va reduciendo los ángulos de la molécula que forman un tripie ortonormal con la superficie, tendiendo a ser cero dicho ángulo en el caso en el que se bloquea un sitio del electrodo por molécula.

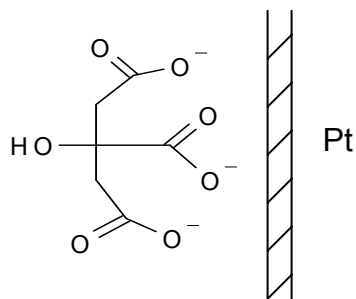


Figura V.I. molécula de citrato formando un tripie ortonormal con la superficie del sustrato Pt policristalino, a través de los tres grupos carboxilos.

V.5. Estudio del citrato por VC y MECC en el intervalo -1.1038 a 1.4412V vs ENH.

Con las mismas consideraciones del estudio por VC y MECC de citrato que se discutió anteriormente, se procedió a realizar el mismo estudio de VC y MECC cambiando únicamente el intervalo de potencial de estudio, lo anterior con el propósito de estudiar por estas técnicas electroquímicas el comportamiento del citrato en un intervalo de potencial muy catódico, ya que son a estos potenciales negativos, donde se realiza la reducción tanto del manganeso, como del zinc. Mismas reducciones son las de interés para la línea de investigación del codepósito de estos metales en CIDETEQ. S. C.

En la Figura V.m. se aprecia en los potenciales más catódicos un pico (P_{H_2}), el cual refleja una magnitud muy negativa de corriente. En sentido anódico se aprecia un pico (P_O), el cual se asocia a la desorción del hidrógeno. Además, se puede apreciar que conforme se concentra el sistema de citrato, el pico (P_O) se va reduciendo, así pues, el aditivo inhibe el proceso de desorción de H; en adición, las moléculas de citrato están desplazando de los sitios activos del sustrato al H. La Figura V.m. muestra en el potencial aproximado de $E = 0.65 \text{ V vs ENH}$ un pico (P_R) el cual está relacionado a la disolución del PtO, este pico con respecto a la familia de curvas en la voltametría no refleja un cambio de magnitud significativo en comparación con los picos (P_O) y (P_{H_2}).

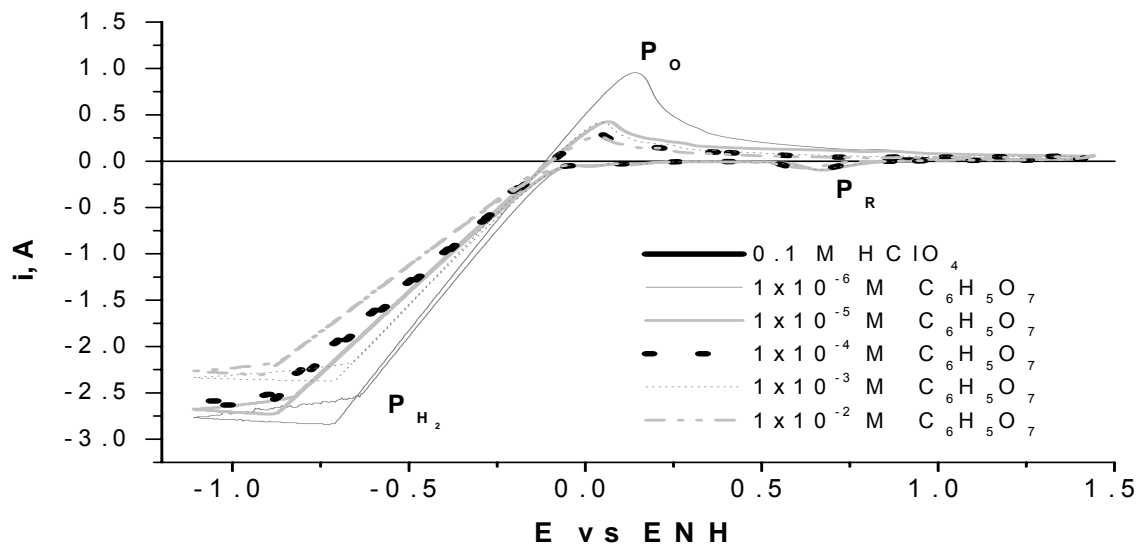


Figura V.m. Voltametría del estudio de VC en Pt/HClO₄ a diferentes concentraciones de citrato en dirección catódica con una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. Intervalo de estudio (-1.1038 < E < 1.4412) V / ENH.

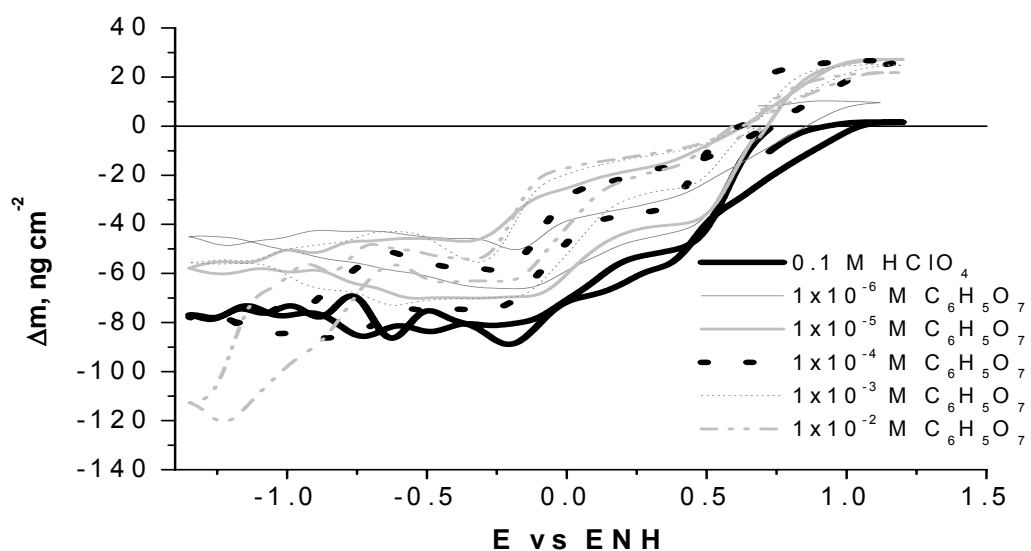


Figura V.n. Δm vs E. Valores obtenidos de la microbalanza cuando se realizó de manera simultanea con la voltametría de la Figura V.I en donde se barrió en sentido catódico a 50 mV s⁻¹. Intervalo de estudio (-1.1038 < E < 1.4412) V / ENH.

En la Figura V.n, se tiene la respuesta del cambio de masa normalizada en función del potencial, del estudio simultáneo de la VC y MECC para el intervalo (-1.1038 < E < 1.4412) V / ENH. De aquí es importante mencionar que a partir de E = 0.65 V vs ENH se aprecia en dirección catódica una pérdida de masa, la cual ésta asociada a la desorción de moléculas de agua, sin embargo, las mediciones de frecuencia por la

microbalanza en los potenciales más catódicos $E < 0$ V vs ENH, reflejaron ruido significativo, por lo cual se procedió a la realización de un suavizado con el propósito de ver la tendencia que refleje el cambio de frecuencia en la medición. Dicho ruido se manifestó por una tensión superficial heterogénea que sufrió el sustrato en su superficie, que es sensible en la medición de frecuencia, ya que el cristal es piezoeléctrico. Tal tensión superficial heterogénea se generó por la formación de hidrógeno gas en el sistema. Una discusión interesante del efecto que puede generar el cambio en la tensión superficial que tiene este material piezoeléctrico en cuanto a su intensidad y posición geométrica, se aborda de manera profunda en un trabajo de la universidad de Columbia, dirigido por Alan C. West. (22). Este grupo, al modelar la distribución de corrientes terciarias logran concluir que al alterar el número de Wagner se puede tener una desviación considerable a lo esperado en las mediciones del cambio de frecuencia en el cristal, discerniéndose así la no gobernabilidad de la ecuación de Sauerbrey. Por tanto se puede sugerir que las mediciones que obtuvimos del cambio de frecuencia de la MECC a potenciales menores de $E < 0$ vs ENH, de la Figura V.n no cumplen con una respuesta inversamente proporcional al cambio de masa, es decir no gobierna la ecuación de Sauerbrey en nuestro comportamiento.

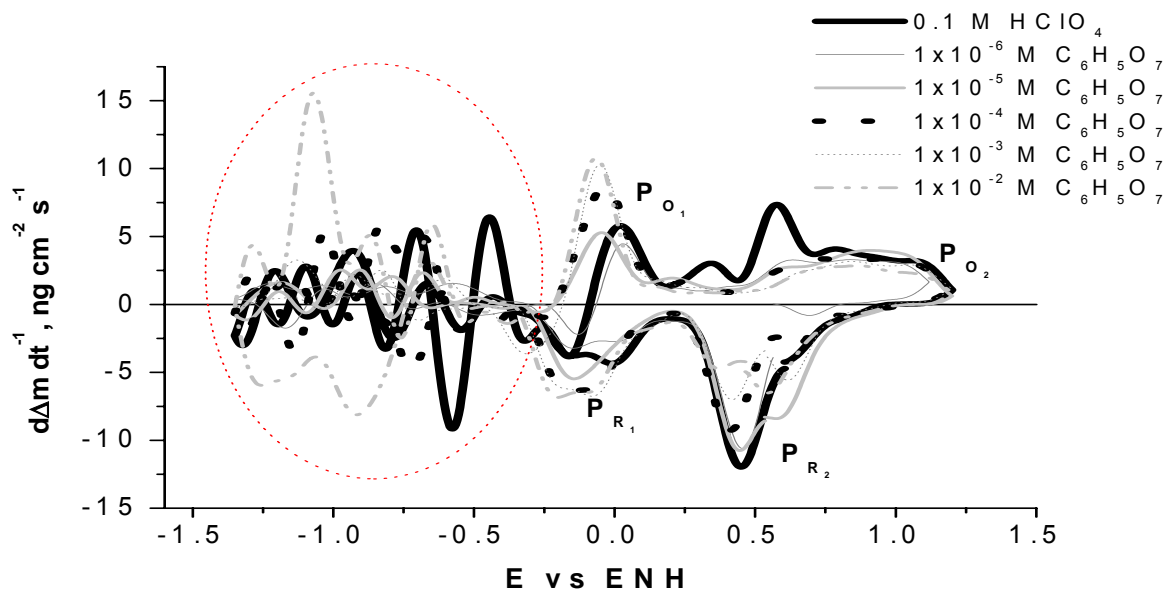


Figura V.ñ. masograma ($d\Delta m dt^{-1}$ vs E). Valores obtenidos del sistema de estudio de la de la Figura V.m. en el intervalo $(-1.1038 < E < 1.4412)$ V / ENH.

En la Figura V.ñ, se muestra un masograma de la Figura V.n, en el cual se puede apreciar que a potenciales menores a $E < 0$ vs ENH, se tienen incertidumbres en su

respuesta asociado a la misma discusión que se hizo de la Figura V.n. Sin embargo, a potenciales mayores de cero en sentido anódico se logra observar un pico (P_{O1}) el cual es asociado a la desorción del Hidrógeno, posteriormente se puede ver en el mismo sentido anódico pero a potenciales más positivos un pico (P_{O2}) que se puede atribuir a la formación de óxido de platino en la superficie del sustrato, éste pico tiene relación directa con el pico (P_{R2}) que es atribuido a la disolución del PtO, tal pico desarrolla una menor magnitud conforme se concentra de citrato el sistema. Finalmente se ve el pico (P_{R1}) en sentido catódico a los mismos potenciales en el que se ve el pico (P_{R2}), lo cual se asocia a la adsorción del hidrógeno. Además, se aprecia una estrecha relación de estos dos últimos picos citados, ya que se habla del mismo fenómeno pero en direcciones opuestas.

V. 6. Conclusión.

Por el estudio de VC en los picos de los sitios de mayor energía de enlace de adsorción y desorción de hidrógeno, apreciamos un desplazamiento en dirección catódica por la intervención del citrato; tal efecto desfavorece los procesos asociados a dichos picos. En presencia de $C_6H_5O_7$, a la mayor concentración se observó un recubrimiento de éste de ($\theta = 0.15$) en el electrodo, es decir que el aditivo inhibió en un 15% la adsorción y desorción de hidrógeno. El aditivo inhibe la formación de PtO hasta un 43% a concentraciones de 1×10^{-2} M $C_6H_5O_7$.

Por el estudio de VL se apreció que en sentido catódico ya existía la presencia de adsorberse el citrato sobre la superficie del platino. Ya que la adsorción es espontánea al potencial de reposo.

Por los resultados obtenidos de MECC, se cuantificó la cantidad de masa adsorbida de citrato, observándose sobre la superficie del Pt un aumento del aditivo de hasta 702×10^{11} moléculas por cm^2 del sustrato, esto para el sistema más concentrado de aditivo 1×10^{-2} M $C_6H_5O_7$.

Del estudio realizado por VC y MECC en el intervalo ($-1.1038 < E < 1.4412$) V / ENH, se aprecia un significativo ruido o falta de precisión en las mediciones de cambio

de frecuencia de la microbalanza, por lo que se deduce que a pesar de ser crítico estudiar diferentes aditivos bajo las mismas consideraciones en que serán empleados para codepósitos Zn y Mn, vemos que la técnica de MECC presentó limitaciones cuando se barre a potenciales menores a $E < 0$ vs ENH. Por lo anterior en la discusión del próximo capítulo no se consideró útil realizar un estudio de nuestro sistema a potenciales muy catódicos $E < 0$ vs ENH.

V. 7. Referencias.

1. F. Huerta, C. Mele, B. Mozzini, E. Morallón, J. Electroanalytical Chemistry 569 (2004) 53.
2. B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, Surf. Coat. Tech. 154 (2002) 294.
3. S. Floate, M. Hosseini, M.R. Arshadi, D. Ritson, K.L. Young, R.J. Nichols, J. Electroanal. Chem. 542 (2003) 67.
4. G. Vatakhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway. Electrochimica Acta 48(2003) 1613.
5. Yann Ratieuville, Philippe Viers, Jean Alexandre, Gérard Durand Electrochemistry Communicatios 2 (2000) 839.
6. Wendy G. Pell, Alireza Zolfaghari, Brian E. Conway. Journal of Electroanalytical Chemistry 532 (2002) 13.
7. Katsuaki Shimazu and Hideaki Kita. Journal Electroanal. Chem. 341 (1992) 361.
8. E. Bahena, P.F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega. L. Salgado, G. Trejo. Electrochimica Acta 49 (2004) 989.
9. Lipkowski J. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes (VCH, New York, 1992).
10. G. Z. Sauerbray, Z. Phys. 155 (1955) 206
11. F. Gloaguen, J.K. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 467 (1999) 186.
12. T. C. Franklin, "Some Mechanisms of Action of Additives in Electrodeposition Processes", *Surface and Coatings Technology*, 30, 415 (1987).
13. A. Zolfaghari, B. Conway, G. Jerkiewicz, Electrochim. Acta 47 (2002) 1173.
14. Hiroyuki Uchida, Nobuo Ikeda, Masahiro Watanabe, J. Electroanal. Chem. 424 (1997)5.
15. G. Jerkiewicz, G. Vatanckhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, and Y. Park, Electrochim. Acta 49(2004)1451.
16. M.C. Santos, D.W. Miwa, S.A. S. Machado, Electrochem. Común. 2(2000)692.

17. Graeme A. Snook, Alan M. Bond, Stephen Fletcher. *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002)1.
18. A. Afshar, A.G. Dolati, A.G. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 35
19. Richard J. Nichols, Ian Burgess, Karen L. Young, Vlad Zamlynnny, Jacek Lipkowski. *J. Electroanal Chem.* 563(2004)33.
20. Comunicación Privada, 210th Joint International Meeting, MA 2006-02.
21. Yi Lin, Ge-Bo Pan, Gui-Jin Su, Xiao-Hong Fang, Li-Jun Wan, and Chun-Li Bai, *Langmuir*, 2003, 19, 10000-10003.
22. James J. Kelly, K. M. Anisur Rahman, Christopher J. Durning and Alan C. West, *J. Electrochem. Soc.*, V 145, N2, Feb. 1998.

CAPÍTULO VI

VI. Análisis y discusión de resultados experimentales de estudios electrogravimétricos de la adsorción y oxidación del SCN⁻, así como también la coadsorción del SCN⁻ y Cl⁻ en Pt/HClO₄ 0.1M por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a la Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL).

Vence tus demonios, aún sí son tan temibles como el de James Clerk Maxwell, recuerda que así como Josiah Willard Gibbs recurrió a su ángel, tú también en la ciencia no estarás solo.

VI. 1. Introducción:

El tiocianato es ampliamente usado en el campo científico e industrial, sin embargo, pocos estudios se han realizado con el enfoque de comprender el mecanismo electroquímico de oxidación y adsorción del SCN^- . En este trabajo se muestran los resultados de un estudio de la adsorción y oxidación electroquímica del SCN^- a diferentes concentraciones sobre un electrodo de Pt policristalino en una solución electrolítica de 0.1M HClO_4 . Este sistema es caracterizado e interpretado a través de las técnicas electroquímicas MECC, VC, y VL.

VI.2. Antecedentes:

El uso de moléculas orgánicas como aditivos en baños electroquímicos es muy común porque estos compuestos son capaces de provocar depósitos con características deseadas tales como: nivelación del depósito, brillantez, adherencia, modificación cristalográfica del metal electroreducido, entre otras. Esto es posible debido a que los aditivos pueden modificar los mecanismos de transferencia de masa y carga, la cinética de reducción del metal, así como también modificar las interacciones moleculares, provocando con el último un cambio estructural en la doble capa eléctrica.



Figura VI.a. Representación del ión tiocianato.

R. Dinnappa y A. Reminque reportaron en el periodo 1980-96 que la adición de tiocianato en los baños electroquímicos para la reducción de metales ayuda a producir depósitos para inhibir la corrosión de sustratos ferrosos (1,2). Por lo cual con la adición del SCN^- a los baños electroquímicos para la codepositación del Zn y Mn con propósitos de inhibir el proceso de corrosión, es una de las prioridades en las líneas de investigación de CIDETEQ, S. C. En dicha institución P. Díaz estudió la influencia del NH_4SCN en la reducción de Mn, sobre sustratos ferrosos (3).

En 2001, M. Kemell et. al. (4) estudiaron, por MECC y con un sustrato de Au, la reducción del Cu^+ a un potencial más catódico en presencia de SCN^- ; por lo anterior Kemell et al consideraron interesante dicho comportamiento para formar un

semiconductor a base de CuInSe_2 . Más adelante, en el 2004, Rambaud et. al. utilizaron este aditivo de manera exitosa en la formación de un codepósito de Co y Ni; el mismo codepósito se estudio por Generación de Suma de Frecuencias (GSF) dando como resultado que el potencial de reducción se diera a: $E_{\text{red}} < -0.55\text{V/ENH}$ sobre un sustrato de Au (5).

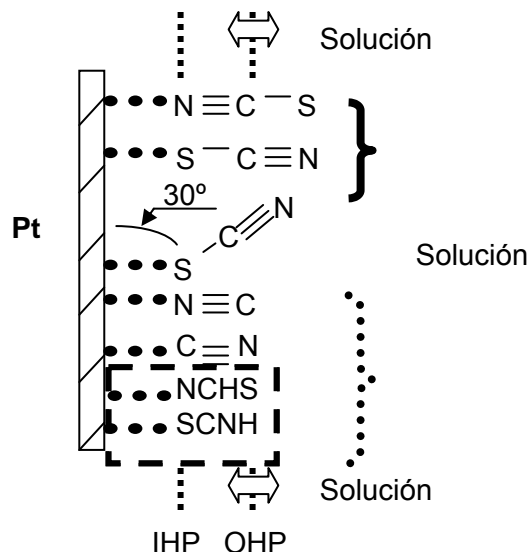


Figura VI.b. Adsorción del tiocianato, representado conforme al modelo de doble capa electroquímica de Bockris, Devanathan y Muller.

En 1965 F. Anson et al pudieron ver por cronocolumbimetría en un electrodo de Hg la adsorción del SCN^- al potencial de $E = 0.5412\text{V/ENH}$ (6). T. Locucka et al en 1996, observaron en Pt por Voltametría Cíclica (VC) que el SCN^- en un medio de H_2SO_4 se adsorbe, y como consecuencia desplaza los iones H^+ (7).

Tadjeddine et al. han demostrado por Generación de Suma de Frecuencias (SGF), la adsorción de SCN^- sobre Pt en NaClO_4 , de la adsorción sugirieron que la molécula de SCN^- está adsorbida al sustrato a través de dos posibles maneras, una de ellas es a través del átomo de nitrógeno, la otra por medio del átomo de asufre. Esto se ilustra en la figura VI.b en la llave con línea sólida que señala estas dos posibles formas de enlace. Además, Este grupo de investigación comentó que dicha adsorción se lleva a cabo durante todo el dominio de potencial donde se encuentra la doble capa del sustrato, por lo tanto esta adsorción es espontánea, no obstante no hay garantía de que este proceso sea irreversible termodinámicamente hablando (8).

En 1995-99 M. Bron et al estudiaron por Espectroscopia de Reflectancia Normalizada de Infrarrojo por Transformada de Fourier (ERNIRTF) y Espectroscopia Raman Intensificada por Superficie (ERIS) la adsorción del SCN^- en Au y Cu. (9,10). Q. Pend et al estudiaron en 1997 al tiocianato en un sustrato de Pt (111) por Microscopía de Barrido de efecto Túnel (MBT) y observaron adsorción. En el dominio de $(-0.68 < E < 0.72)\text{V/NHE}$, por medio del azufre con una inclinación de 30 grados con respecto a la doble capa electroquímica (11); estas adsorciones se presentan en la figura VI.b.

E. Cao et al demostraron en 1992 por Espectroscopia de Alta Resolución por Pérdida de Energía del Electrón (EARPEE) en Pt (111) a $\text{pH} \leq 3$ en $1\text{mM SCN}^- + \text{KF} + \text{HF}$, que las últimas 2 posibles formas de adsorción del SCN^- , de la Figura VI.b., son las formas como el tiocianato se adsorbe. En adición comentaron, que se manifiesta en la doble capa electroquímica un incremento de enlaces cianuro; todas estas posibles formas de adsorción están agrupadas con la llave discontinua de la Figura VI.b. Por lo tanto, ellos notificaron en dichas adsorciones la presencia del tiocianato en forma solvatada con enlaces de átomos de H. Además este grupo de investigación explicó que cuando en el sistema se tiene como electrodo de trabajo un sustrato de Ag no se ve la adsorción de los cianuros (12).

Más recientemente, el grupo de investigación coordinado por Kevin Ashley trabajó con Au y Pt en un medio de NaClO_4 , por Espectroscopia de Reflectancia Normalizada de Infrarrojo por Transformada de Fourier (ERNIRTF) y observó un potencial de carga cero parecido, E_{PZC} , además encontraron todos los enlaces mostrados en la figura VI.b, pero predominando los dos últimos de esta figura. Es decir que el tiocianato lo encontraron adsorbido de forma solvatada con los átomos de H. Sin embargo ellos explican que los demás enlaces pueden presentarse en mayor o menor cantidad, ya que esto es dependiente del potencial aplicado. Lo anterior lo fundamentan en las leyes físicas que hablan de efectos electrostáticos (13,14).

No obstante de todo lo anterior, son pocos los estudios que se han realizado con el propósito de poder describir lo que en realidad sucede en la doble capa electroquímica, por lo tanto todavía no existe un completo entendimiento del mecanismo de adsorción y oxidación del tiocianato.

VI.3. Estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del SCN^- por VC:

El estudio electroquímico fue realizado en una celda convencional de 3 electrodos. Un potenciostato/galvanostato (EG&G PAR modelo 273 A) fue utilizado bajo el control de un software (EG&G M270). El experimento se realizó de forma simultánea con el estudio electrogravimétrico. Un electrodo de cristal de cuarzo con corte AT fue utilizado (Maxtek, CA), cuya frecuencia nominal es de f_0 5 MHz, cubierto en ambos lados con una película de Pt. El área geométrica de este electrodo de trabajo es de 1.37 cm^2 . El factor de rugosidad fue de aproximadamente 4.94, mismo que fue estimado de la cantidad de hidrógeno adsorbido en el intervalo $0.0088 < E < 0.34 \text{ V/ENH}$. Un electrodo de calomel saturado (ECS) y una barra de grafito de carbono fueron utilizados como electrodo de referencia y electrodo auxiliar, respectivamente. Todos los potenciales fueron medidos con respecto al ECS a temperatura ambiente. Las soluciones fueron preparadas previamente para cada experimento con agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$): ácido perclórico grado reactivo (Baker), y KSCN reactivo analítico (Baker). Todas las soluciones en la celda fueron purgadas por 30 minutos con nitrógeno ultra puro (Praxair) a una presión atmosférica equivalente a la del medio ambiente. La adsorción del tiocianato sobre el Pt fue estudiada a diferentes concentraciones ($0.01, 0.1, 1.0$ y $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ SCN}^-$) sobre un dominio de potencial de 0.02 a 1.44 V/ENH . Todos los experimentos se realizaron por lo menos dos veces, para poder garantizar la reproducibilidad en las mediciones. Como nota aclaratoria e importante sugerimos consultar los apéndices de esta tesis, ya que éstas muestran más detalladamente el tratamiento experimental del área electroactiva, el método de calibración del cristal de cuarzo, y el tratado de datos para construir el gráfico llamado masogramas.

V.I.3.a. Resultados y discusión:

El estudio de VC sobre el electrodo de cristal de cuarzo (electrodo de trabajo), fue realizado inicialmente en dirección anódica a partir del potencial $E = 0.02 \text{ V vs ENH}$, con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . La Figura VI.c. muestra el voltamperograma de platino con y sin tiocianato en una solución electrolítica de 0.1 M HClO_4 .

En ausencia de tiocianato, J vs E muestra el perfil característico del Pt sobre un medio ácido de HClO_4 . Para una conveniente interpretación de la figura VI.c, ésta ha

sido mostrada en 3 diferentes regiones. Región I (0.02 V a 0.33V): que corresponde a la región de sobrepotencial de adsorción y desorción del hidrógeno (H UPD). Región II (0.33 V a 0.71 V en dirección anódica y 0.33 V a 0.52 V en dirección catódica): correspondiente a la región de la carga de la doble capa electroquímica. Y la región III ($E > 0.71$): que finalmente corresponde a la formación y disolución de la película de PtO.

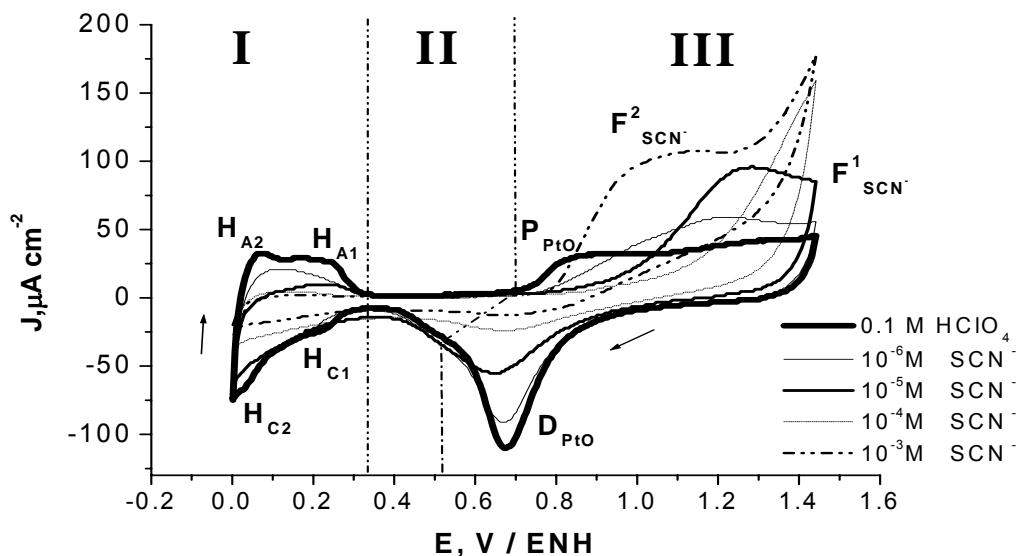


Figura VI.c. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO_4 como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN^- a una velocidad de barrido de 50 mV/s^{-1} .

El perfil del Pt con tiocianato muestra un decremento en los picos ($\text{H}_{\text{A}2}$, $\text{H}_{\text{A}1}$, $\text{H}_{\text{C}2}$ y $\text{H}_{\text{C}1}$) que se encuentran en la región I, el cual sugiere una inhibición de la adsorción y desorción del hidrógeno. Lo anterior se hace más evidente conforme la concentración de SCN^- se incrementa. En la región II y III y en dirección anódica se observa un desplazamiento en el intervalo correspondiente a la carga de la doble capa del sustrato con la presencia del aditivo; Este efecto pudiera indicar que no se ve favorecido, o bien que se inhibe la formación del PtO. La inhibición de esta electrooxidación, se muestra igualmente de forma más evidente conforme se incrementa la concentración de SCN^- en nuestro sistema. Dicho comportamiento tiene relación estrecha con el pico de reducción del PtO, que se observa en sentido catódico a un potencial $E = 0.68 \text{ V}$ (D_{PtO}): Nuevamente se puede ver que conforme se concentra el sistema con SCN^- se observa un decremento en magnitud de dicho pico, por lo que se infiere que menor disolución de PtO fue la que se redujo cuando el sistema estuvo más concentrado de aditivo. Sin

embargo es importante mencionar que en este sentido el pico $D_{P_{IO}}$ no es desplazado en ningún caso. Podemos decir de la región III que el voltamperograma muestra en todas las concentraciones de SCN^- , la presencia de un pico ($F^1_{SCN^-}$) asignado a la oxidación del aditivo, el cual se manifiesta de forma más contundente conforme se incrementa la cantidad de tiocianato. Asimismo, en la más alta concentración de tiocianato (10^{-3} M SCN^-), un segundo pico es observado ($F^2_{SCN^-}$) a aproximadamente un potencial de $E = 1.05V$ vs ENH. Este comportamiento puede indicarnos que el mecanismo de oxidación de este aditivo cambia con respecto a la concentración del SCN^- , por tanto como consecuencia de la aparente oxidación del SCN^- a la más alta concentración de éste, el intervalo de la carga asociada a un electrodo idealmente polarizable se estrecha o reduce nuevamente.

Para poder interpretar cuantitativamente los cambios apreciados en ausencia y presencia del tiocianato del voltamperograma de la figura VI.c, se procedió a la estimación de los parámetros que se muestran en la Tabla VI.a.

TABLA VI.a. Valores obtenidos con la VC de la figura VI.c,

SCN^- ($\times 10^4$, mol l^{-1})	Q_H^{des} ($\mu C\ cm^{-2}$) $\pm 2.08\mu C\ cm^{-2}$	$\theta_{SCN^-}^{ads}$ -	$\theta_{H_2O}^{ads}$	Q_{ed} ($\mu C\ cm^{-2}$) $\pm 2.08\mu C\ cm^{-2}$	N_{AS}^{bloq} ($\times 10^{-14}$, $N_{AS}^{bloq}\ cm^2$)
0	147.46	0	1	457.24	0
0.01	81.66	0.45	0.55	436.05	4.1
0.1	33.67	0.77	0.23	323.72	7.1
1	16.64	0.89	0.11	163.27	8.2
10	9.28	0.94	0.06	81.89	8.6

En la segunda columna se muestra los valores de la integración de la carga eléctrica de desorción que correspondiente a la región I (0.02 V a 0.33 V) vs ENH, que es el Subpotencial de Deposición del Hidrógeno (SPD H). De esta columna se aprecia que los valores decrecen mientras se incrementa la concentración de aditivo. Lo que sugiere que el SCN^- inhibe la adsorción de moléculas de agua en la superficie del sustrato, o bien que la adsorción del hidrógeno es desplazada cada vez más por la presencia de una mayor concentración de SCN^- . En la tercera

columna se muestra el grado de recubrimiento asociado al SCN^- ($\theta_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}}$) el cual fue calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$\theta_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}} = \frac{Q_H^{\text{Blanco}} - Q_H^{\text{des}}}{Q_H^{\text{Blank}}} \quad [\text{ec.VI.1}]$$

Donde (Q_H^{Blanco}) y (Q_H^{des}) son la carga eléctrica asociada a la desorción de hidrógeno en ausencia y presencia del tiocianato, respectivamente. La diferencia en el numerador de esta ecuación refleja un número proporcional al número de sitios activos de la adsorción de hidrógeno que fueron bloqueados por la presencia del SCN^- . Con los valores del grado de recubrimiento del tiocianato a diferentes concentraciones, se puede discernir que éste aumenta, pero nunca llega a saturar o bloquear completamente todos los sitios activos del sustrato en la región I. Por lo tanto, el tiocianato llega a recubrir de forma parcial la superficie del electrodo en la zona de adsorción y desorción del hidrógeno sobre Subpotencial de Deposición del Hidrógeno (SPD H).

Para la gráfica Δm vs E registrada en ausencia de SCN^- , Figura VI.e, se leyó que la cantidad aproximada de agua adsorbida en el dominio de potencial: $0.02 < E < 0.33\text{V}$ vs ENH es de 12.83 ng cm^{-2} . Y en adición, considerando que solamente la fracción de sitios de adsorción ocupados por el hidrógeno es bloqueada por la presencia de SCN^- en la solución, se puede inferir, que en los sitios activos remanentes se pueden adsorber las moléculas de agua. Esto es:

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} = 1 - \theta_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}} \quad [\text{ec.VI.2}]$$

Así pues con la ecuación VI.2, se puede obtener el grado de recubrimiento asociado únicamente a las moléculas de agua ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$), por lo tanto, en la cuarta columna de la tabla anterior se muestra de forma evidente que conforme se aumenta la concentración de aditivo se puede ver un grado de recubrimiento del agua menor, lo cual sugiere que el SCN^- está desplazando las moléculas de agua en la interfase del sustrato.

En la Figura VI.d, se puede mostrar el aumento del porcentaje de disminución del PtO, esto es posible por medio de la siguiente expresión:

$$\% \text{ de disminución del PtO} = \frac{Q_{redPtO}^{Blanco} - Q_{redPtO}}{Q_{redPtO}^{Blanco}} \times 100 \quad [\text{ec.VI.3}]$$

Se integró la carga de reducción del PtO en presencia y ausencia del aditivo, (Q_{redPtO}^{Blanco}) y (Q_{redPtO}), respectivamente, en el intervalo $0.33 < E < 1.0$ V vs ENH y en dirección catódica. Dicha carga se muestra en la quinta columna de la tabla anterior.

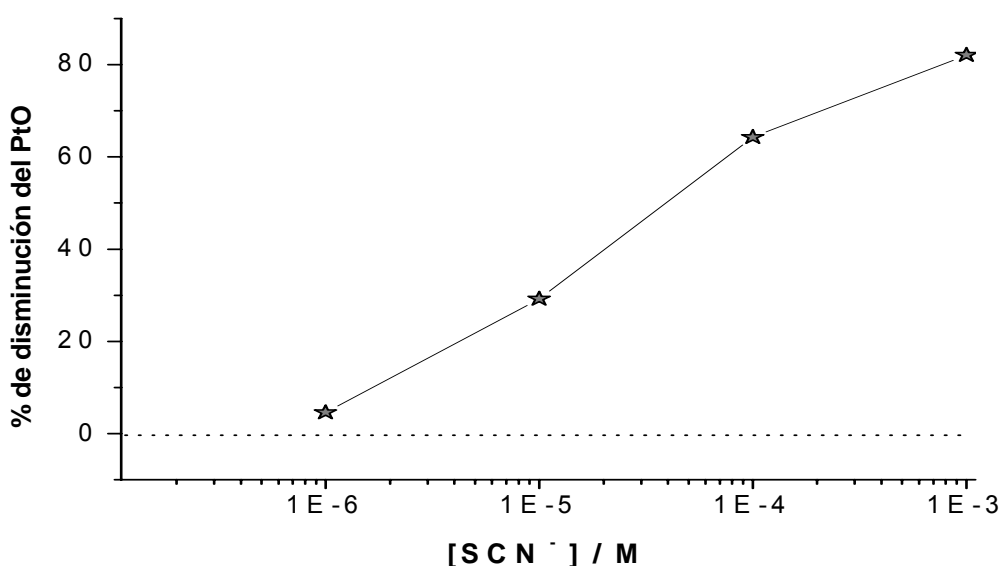


Figura VI.d. % de disminución del PtO del Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y a diferentes concentraciones de SCN⁻. A una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹.

La diferencia entre (Q_{redPtO}^{Blanco}) y (Q_{redPtO}) es proporcional al número de sitios activos del óxido de platino que fueron bloqueados por el SCN⁻. Por lo tanto la figura VI.d muestra que el aditivo solo bloquea parcialmente la superficie del sustrato en la reducción del PtO.

En la misma tabla VI.a se muestra en la sexta columna el número de sitios activos que fueron ocupados o bloqueados por el SCN⁻ (N_{AS}^{bloq}). Podemos llegar a estos valores por medio del uso del análisis dimensional en la diferencia de (Q_H^{Blanco}) y (Q_H^{des}), esto es:

$$N_{AS}^{bloq} = (Q_H^{Blanco} - Q_H^{des}) \left(\frac{N_A}{F} \right) \quad [\text{ec.VI.4}]$$

Donde (N_A) y (F) son el número de Avogadro (6.022×10^{23} sitios mol^{-1}) y la constante de Faraday ($96485.3 \times 10^6 \mu\text{C mol}^{-1}$), respectivamente. De estos cálculos se puede observar que el más alto número de sitios activos ocupados por el tiocianato tiene una relación proporcional a la más alta concentración de aditivo en nuestro sistema. O bien, la interfase del sustrato tiene mayor concentración por área cuando el sistema tiene la más alta concentración de SCN^- .

VI.4. Estudio electrogravimétrico de la adsorción y oxidación del SCN^- por MECC:

V.I.4.a. Resultados y discusión:

El estudio por MECC sobre el electrodo de cristal de cuarzo (electrodo de trabajo), fue realizado inicialmente en dirección anódica a partir del potencial $E = 0.02 \text{ V vs ENH}$, con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Lo anterior dentro del intervalo 0.02 a 1.44 V vs ENH . La Figura VI.e. muestra el gráfico Δm vs E , el cual se realizó simultáneamente con el estudio de VC correspondiente al voltamperograma de platino con y sin tiocianato en una solución electrolítica de 0.1M HClO_4 , figura VIc.

Lo anterior para describir más detalladamente los procesos químicos y electroquímicos que toman lugar en la interfase metal/solución. En esta técnica es posible monitorear cualquier cambio de masa en la interfase asociada ya sea a procesos Farádicos o no Farádicos (17).

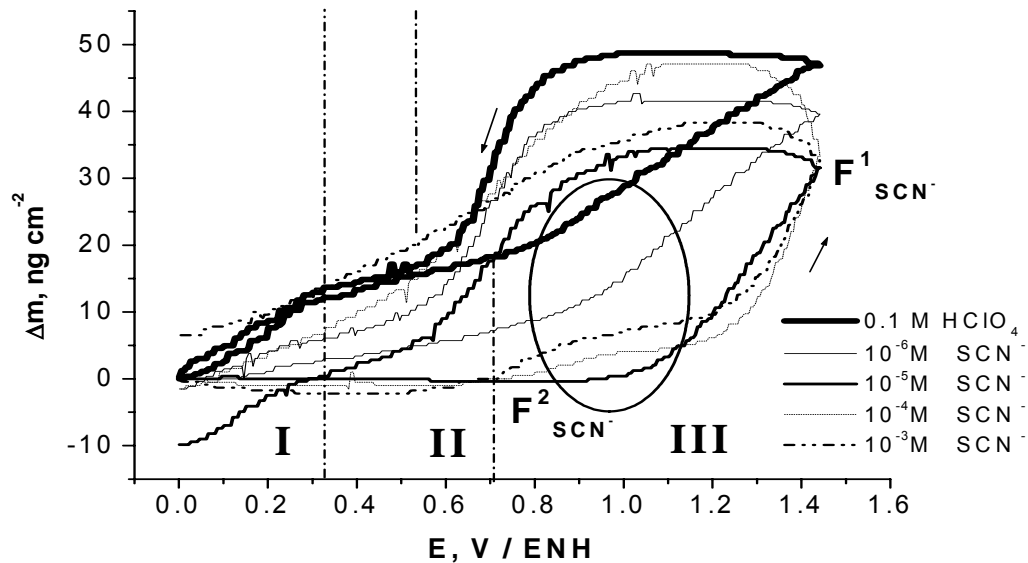
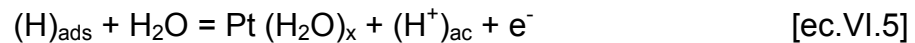
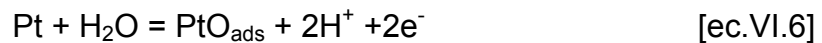


Figura VI.e. Respuesta de la MECC, Δm en función del potencial del electrodo sobre Pt en 0.1 M HClO_4 como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN^- . A una velocidad de barrido de 50 mV/s^{-1} .

En el gráfico del Δm vs E se presenta con las mismas tres regiones que presentó la Figura VI.c. correspondiente al estudio por VC. Lo anterior para una interpretación sencilla. La solución electrolítica con ausencia del aditivo en la figura V.I.e muestra en la región I y en dirección anódica, un incremento en el cambio de masa, el cual se asocia a la adsorción de moléculas de agua como a desorción de iones de hidrógeno, por lo cual se presenta la siguiente reacción electroquímica:



En la región II, el estudio muestra un ligero incremento en el cambio de masa, por lo que se asocia la región de la doble capa electroquímica. En la región III se puede observar un significativo incremento en el cambio de masa, el cual sugiere que en esta etapa se está formando el óxido de platino, por lo cual se asocia a la siguiente ecuación:



En la misma región III, pero en sentido catódico la figura muestra inicialmente una línea con pendiente cercana a cero y posteriormente se marca un decremento súbito del cambio de masa. Este comportamiento es asociado con la reducción del óxido de platino, reacción electroquímica inversa de la ecuación VI.6. En adición, por el comportamiento descrito anteriormente se puede sugerir que la reacción electroquímica de la región III se comporta de forma irreversible, como lo sugirió el grupo de investigación coordinado por B. Conway (18,19); ya que la trayectoria en dirección anódica como catódica es diferente, siendo evidente una histéresis en el gráfico de Δm vs E.

Posteriormente, en la región II en dirección catódica se observa un ligero decremento en el cambio de masa asociado a la región de la doble capa electroquímica del sustrato. Finalmente, en la región I de la dirección catódica, se puede observar de la gráfica un decremento del cambio de masa, el cual es interpretado como un fenómeno de desorción de moléculas de agua y adsorción de iones de hidrógeno, por lo cual es la reacción electroquímica inversa de la ecuación VI.6. En adición, de esta reacción se puede decir que es reversible.

Para el estudio del Pt por MECC, se puede decir que el proceso global es termodinámicamente y químicamente reversible, porque en el comienzo y final de este perfil, el experimento lleva al mismo punto del cambio de masa. Las reacciones electroquímicas VI.5 y VI.6 han sido propuestas por diversos grupos de investigación (20-22).

Cuando se analiza el gráfico Δm vs E a $(0.01 \text{ y } 0.1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ SCN}^-)$ y en dirección anódica de la región II y III, la principal contribución al incremento de masa puede aún ser atribuida a la formación del PtO sobre la interfase del electrodo. Nuevamente se observa una histéresis en la región III.

A estas concentraciones $(1.0 \text{ y } 10.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ SCN}^-)$ y en dirección anódica de la región III, se puede observar una tendencia diferente, ya que se muestra un menor incremento en el cambio de masa con respecto a las concentraciones más diluidas de SCN^- . Este proceso puede ser relacionado a la oxidación del aditivo del pico $(F_{\text{SCN}^-}^2)$ del estudio de VC en la figura VI.c. Dicho comportamiento sugiere que el mecanismo

de oxidación del SCN^- cambia con el aumento del aditivo en el sistema. Por comparación de las figuras VI.c y VI.e, en los potenciales más anódicos se puede asociar el cambio de masa al pico de oxidación del SCN^- ($F_{\text{SCN}^-}^1$).

Finalmente, es importante mencionar que en la Figura VI.e al final del ciclo para la familia de curvas que tienen la presencia de SCN^- se puede apreciar que no se llega al mismo valor en la ordenada al que se obtiene del cambio de masa al inicio: Para los sistemas que tienen menor cantidad de aditivo se reporta un valor menor a cero, y en el caso de altas concentraciones de tiocianato se tienen valores finales en la ordenada mayores a cero. Esto nos da indicio de que en el cristal se tiene diferente superficie, puesto que no se oxidó y/o desorbió completamente el SCN^- en el sustrato. Para poder describir cuantitativamente los cambios asociados a la ausencia y presencia del aditivo en el estudio electrogravimétrico se procedió a la realización de la tabla VI.b.

En la tabla anterior se muestra en la segunda columna el cambio de masa superficial por unidad de área que se leyó en dirección anódica en el potencial $E = 0.33$ V vs ENH de la figura VI.e. Para determinar el cambio de masa asociado únicamente a la adsorción de las moléculas de agua ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$) es importante obtener una expresión de esta en función del grado de recubrimiento del tiocianato:

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} = 12.83(1 - \theta_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}}) \quad [\text{ec.VI.7}]$$

TABLA VI.b. Valores de los parámetros evaluados con el estudio de MECC de la figura VI.e.

SCN^- ($\times 10^4$, mol l^{-1})	$\Delta m_{\text{lectura}}$ (ng cm^{-2}) $\pm 0.8 \text{ng cm}^{-2}$	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$ ng cm^{-2}	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des}}$ ng cm^{-2}	$\Delta m_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}}$ ng cm^{-2}	$N_{\text{SCN}^-}^{\text{moleculas}}$ $10^{-13} \times \text{moleculas cm}^{-2}$	Sitios activos por molécula
0	12.83	12.83	0	0	0	0
0.01	2.99	7.10	5.73	88.55	1.7	0.45
0.1	0.00	2.93	9.90	203.61	7.2	0.34
1	-1.02	1.45	11.38	266.44	9.2	0.30
10	-2.17	0.81	12.02	389.29	9.4	0.21

Los valores de esta expresión se muestran en la tercera columna de la tabla VI.b. Los valores del cambio de masa superficial asociado a la desorción de moléculas de agua ($\Delta m_{H_2O}^{des}$) pueden ser vistos en la cuarta columna de la tabla anterior, estimados mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{H_2O}^{des} = 12.83 \frac{ng}{cm^2} - \Delta m_{H_2O}^{ads} \quad [\text{ec. VI.8}]$$

Por medio de las ecuaciones VI.7 y VI.8, los valores $\Delta m_{H_2O}^{ads}$ y $\Delta m_{H_2O}^{des}$ muestran una estrecha relación con la concentración de SCN^- , esto significa que los valores de la tercera columna decrecen mientras la concentración aumenta, el comportamiento opuesto se presenta en la columna 4, donde la relación de la concentración del aditivo es directa con respecto a la desorción de las moléculas de agua, esto quiere decir que el SCN^- en la interfase del sustrato está desplazando las moléculas de agua.

Un experimento electroquímico y electrogravimétrico adicional por medio de las técnicas VC y MECC, respectivamente, fue realizado de manera simultánea, con el mismo sistema y a las mismas concentraciones de estudio de SCN^- de las Figuras VI.c y VI.e, con el propósito de poder tarar la microbalanza, así pues ello ayudaría a medir la cantidad de tiocianato desorbido y por lo tanto se puede conocer la masa oxidada de este. Dicho experimento comenzó en 0.35 V vs ENH para tararse y comenzar el barrido en dirección anódica. Del estudio, se muestran a continuación las gráficas correspondientes.

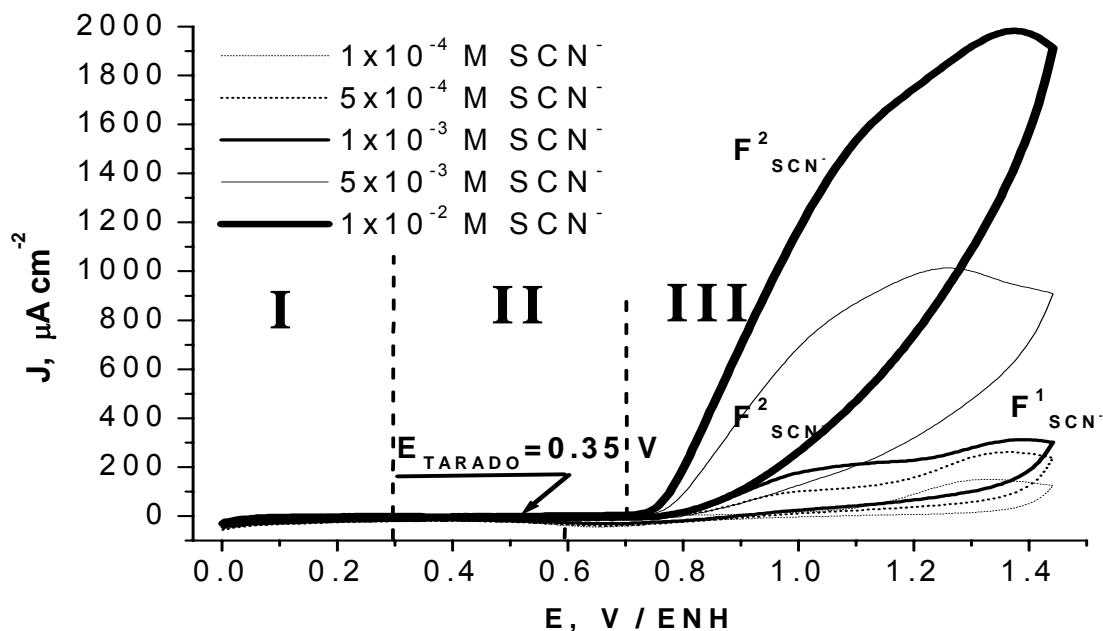


Figura VI.f. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte, a diferentes concentraciones de SCN⁻. A una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de inicio y tarado a 0.35 V vs. ENH.

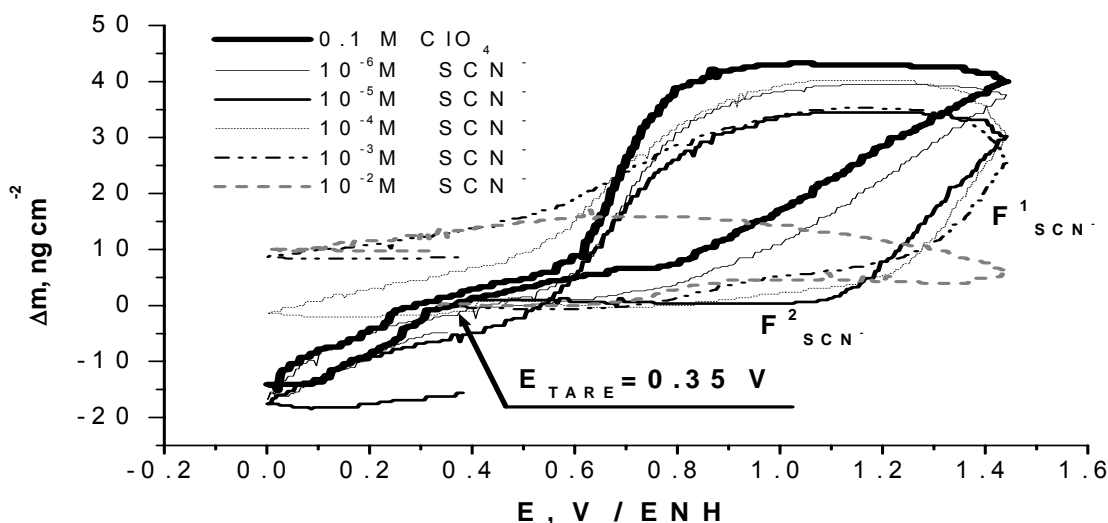


Figura VI.g. Respuesta de la MECC, Δm en función del potencial del electrodo sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻. A una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de inicio y tarado a E = 0.35 V vs ENH.

De estas dos últimas gráficas, Figuras VI.f y VI.g, se muestra la respuesta del primer ciclo por tanto fue necesario ciclar varias veces el electrodo de trabajo, a fin de oxidar completamente el SCN⁻ de la interfase del sustrato, por lo cual se realizó una

limpieza electroquímica para poder tener nuevamente la respuesta característica del Pt en medio ácido. Con tal acción se pudieron obtener los valores del incremento del cambio de masa a diferentes concentraciones de SCN^- ($\Delta m_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}}$); dichos valores se muestran en la columna 5 de la tabla VI.b. De acuerdo con estos valores es razonable decir que conforme más concentrado está el aditivo en nuestro sistema, mayor cantidad de SCN^- se oxida.

Con el uso del análisis dimensional se puede obtener del cambio de masa asociado al tiocianato una expresión, ec. VI.9, para obtener el número de moléculas de SCN^- por cm^2 ($N_{\text{SCN}^-}^{\text{moléculas}}$), dichos valores se muestran en la columna 6 de la tabla VI.b.

$$N_{\text{SCN}^-}^{\text{moléculas}} = \Delta m_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}} \left(\frac{N_A}{MW_{\text{SCN}^-}} \right) \quad [\text{ec. VI.9}]$$

En la ecuación anterior (MW_{SCN^-}) es el peso molecular del SCN^- . Con los valores de la columna 6 de la tablas VI.a y VI.b.a, respectivamente, se puede construir una relación cuantitativa del estudio de VC y MECC ($\frac{\Delta Q_{\text{CV}}}{\Delta m_{\text{EQCM}}}$) para el cálculo del número de sitios activos por molécula. Esta relación es:

$$\text{Sitios activos por molécula} = \frac{N_{\text{AS}}^{\text{bloq}} \times \text{cm}^{-2}}{N_{\text{SCN}^-}^{\text{moléculas}} \times \text{cm}^{-2}} = \frac{\Delta Q_{\text{CV}}}{\Delta m_{\text{EQCM}}} \quad [\text{ec. VI.10}]$$

En la columna 7 de la tabla VI.b se muestra claramente que conforme se concentra el sistema del aditivo se aprecia un valor de sitios activos por molécula cada vez menor. Esto sugiere que a la concentración más alta de tiocianato ($10 \times 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$) se obtiene una relación de 5 moléculas de SCN^- por cada sitio activo del sustrato. E. Cao et al por Espectroscopia de Resolución-Alta de la Energía-Menor del Electrón (ERAEME) encontraron un valor de sitios activos por molécula de 0.5 sobre Pt y en el caso de Ag un valor de 0.25 en las mismas condiciones de solución electrolítica y concentración de aditivo (12). Lo anterior puede ser posible si consideramos que existe un reacomodo de forma más ordenada de las moléculas de SCN^- en la interfase del electrodo. Por tanto cada molécula de aditivo está ocupando una menor área cuando se adsorbe conforme se tiene en el sistema una mayor concentración de SCN^- . Por lo

que de acuerdo a los resultados de E. Cao et al. (12), no podría considerarse una adsorción multicapa; y por los resultados discutidos por C. Martinez et al. (23), no están las condiciones adecuadas para deducir el indicio de una polimerización del SCN^- , ya que en este sentido la temperatura es lo que lo limita. Sin embargo, sí no estuviesen estos trabajos reportados, por nuestros resultados se pudiera pensar que estas dos ideas pueden ser factibles.

Con los valores de la columna 5 de la tabla VI.b y con el uso simultáneo de las ecuaciones de Faraday y Sauerbrey fue posible calcular los valores del peso molecular aparente ($MW_{aparente}$), mediante la siguiente expresión:

$$MW_{aparente} = \left(\frac{F \cdot \Delta m_{SCN^-}^{ads}}{Q_{PtO}} \right) \quad [\text{ec. VI.11}]$$

Donde (Q_{PtO}) es la densidad de carga del PtO. Los valores estimados con esta ecuación se presentan en la columna 3 de la tabla VI.c. Si asociamos estos valores de peso molecular aparente con el peso molecular del aditivo ($MW_{SCN^-} = 58.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Es posible obtener valores cercanos entre estos. Sin embargo, a las dos más altas concentraciones de SCN^- Los valores de peso molecular aparente difieren en aproximadamente $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ del peso molecular del tiocianato. Esto sugiere que la oxidación del aditivo es diferente a estas dos últimas concentraciones. Por lo tanto es posible que la oxidación del SCN^- en un primer caso necesite un electrón, y en una condición de altas concentraciones del aditivo ($[SCN^-] \geq 1,10 \times 10^4, \text{ mol l}^{-1}$) se requiera de dos electrones.

TABLA VI.c. Valores obtenidos de la oxidación del SCN^- de los estudios de VC y MECC.

SCN^- ($\times 10^4$, mol l $^{-1}$)	$\Delta m_{\text{SCN}^-}^{\text{ads}}$ ng cm $^{-2}$	MW_{aparente} g mol $^{-1}$	Número empírico de e $^-$
0	0	0	0
0.01	88.55	54.65	1.1
0.1	203.61	58.07	1.0
1	266.44	27.73	2.1
10	389.29	27.69	2.1

Como es relevante representar los cambios de masa normalizada en función del potencial (17); de la Figura VI.e, se construyó su masograma. En la Figura VI.h se ve tal tratamiento, para su estudio la familia de curvas se dividió en las mismas tres regiones que están contempladas en la Figura VI.e.

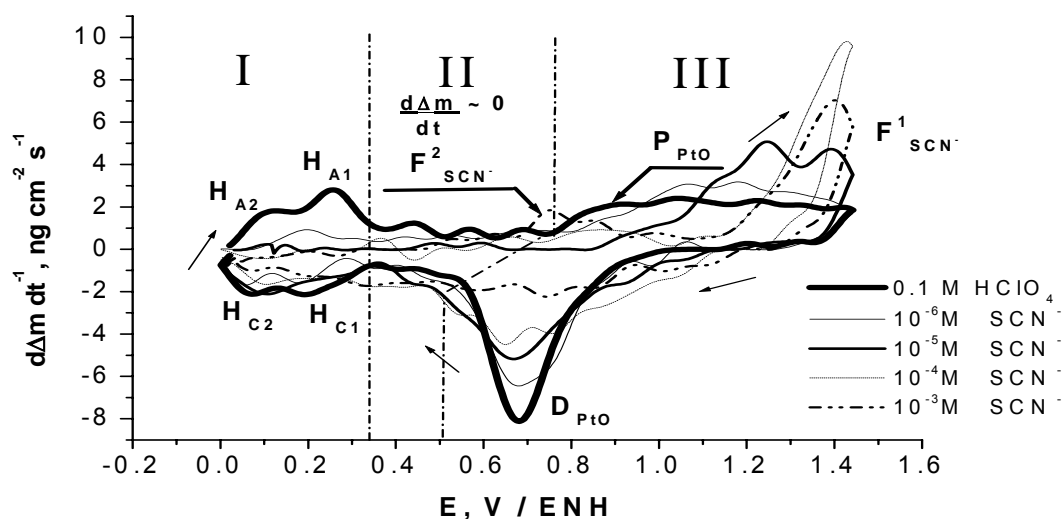


Figura VI.h. Respuesta de la MECC, ($d\Delta m dt^{-1}$ vs E) sobre Pt en 0.1 M HClO_4 como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN^- , a una velocidad de barrido de 50 mV/s^{-1} . Valores obtenidos de la figura VI.e.

Del presente masograma se puede observar claramente que la respuesta para el electrolito soporte es muy cercana a la respuesta del perfil del platino en medio ácido por VC. Por tanto, los picos de la región I ($\text{H}_{\text{A}2}$, $\text{H}_{\text{A}1}$, $\text{H}_{\text{C}2}$ y $\text{H}_{\text{C}1}$) derivados de la adsorción y desorción del hidrógeno, están directamente asociados a los picos ($\text{H}_{\text{A}2}$,

H_{A1} , H_{C2} y H_{C1}), que se presentan del estudio de VC mostrados en la Figura VI.c. De estos, se puede observar una inhibición conforme se concentra el sistema con aditivo. En la región II en sentido anódico, observamos que existe un flux total de masa constante a cualquier concentración, por lo que en el fenómeno de la doble capa electroquímica decimos que se da el proceso de adsorción de moléculas de SCN^- y agua de tal manera que no presenta una generación en la interfase del electrodo. Esto no involucraría la presencia del estado estacionario ya que a pesar de mantenerse de forma constante las variables de respuesta de nuestro sistema, el potencial suministrado no se encuentra en equilibrio. En la región III se puede notar los picos asociados a la oxidación y disolución del sustrato en la superficie, (P_{PtO} y D_{PtO}) respectivamente, por lo que nuevamente son análogos a los observados del estudio por VC de la figura VI.c. Así pues, el comportamiento de dichos picos muestran una disminución en magnitud cuando se presenta una mayor concentración de tiocianato en el estudio, por lo que se infiere una inhibición en la formación y disolución del PtO por la presencia de SCN^- . Cuando observamos el pico ($F^1_{SCN^-}$), correspondiente a la región III, logramos apreciar que éste va en aumento a una mayor concentración de SCN^- , por lo que se sugirió que el tamaño del pico tiene una relación directa con la cantidad de tiocianato oxidada. Es preciso mencionar que el comportamiento de la curva a la más alta concentración de SCN^- , manifiesta un ligero pico ($F^2_{SCN^-}$), mismo pico está siendo interpretado y relacionado con el estudio de VC de la figura VI.c, donde se puede apreciar que la oxidación de SCN^- cambia con relación estrecha a la concentración del aditivo. Este mismo pico logra ser mucho más claro en la Figura VI.i, correspondiente al estudio hecho para tarar la microbalanza de la figura VI.g, debido a que en dicho estudio se observó el comportamiento del aditivo a 1×10^{-2} M.

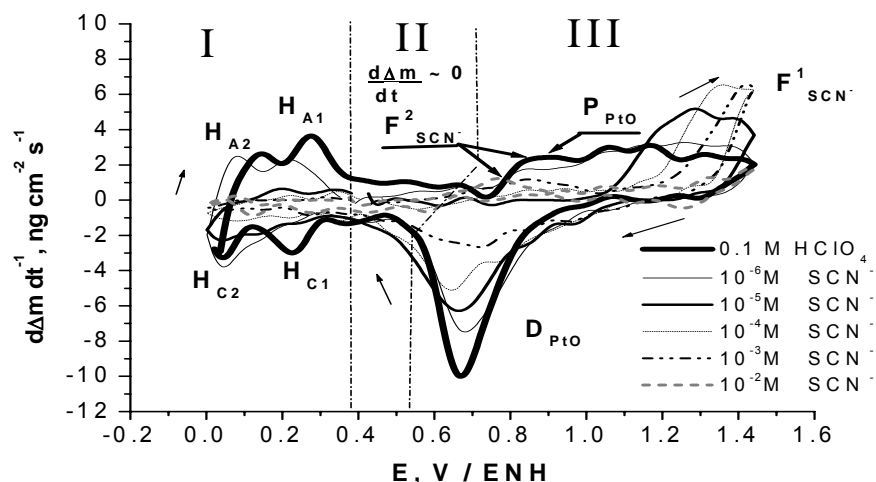


Figura VI.i. Respuesta de la MECC, ($d\Delta m dt^{-1}$ vs E) sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻, a una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de inicio y tarado a E = 0.35 V vs ENH. Valores obtenidos de la figura VI.g.

De la figura VI.i. se logra también apreciar que el pico ($F^2_{SCN^-}$) es también desplazado a potenciales más anódicos a la concentración más alta de SCN⁻. En adición, es relevante mencionar que dicho pico no refleja una magnitud apreciable, ya que su valor es cercano a ($d\Delta m dt^{-1} \cong 1 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) por lo que se puede sugerir que este valor en comparación a su respuesta en densidad de corriente ($J \cong 2 \text{ mA cm}^{-2}$) leído de la Figura VI.f, refleja un proceso no farádico, o bien farádico del tipo que al oxidar el tiocianato sus productos, no pueden ser como consecuencia cuantificables con un cambio de frecuencia (Δf) de las mediciones que se tienen por la microbalanza. Sin embargo, debido a la incertidumbre que puede ser argumentada debido al ruido que se aprecia en los masogramas, se consideró necesario explorar por medio de la técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) la oxidación del SCN⁻.

VI.5. Estudio electroquímico y electrogravimétrico de la adsorción del SCN⁻ por VL y MECC:

Para poder demostrar que la adsorción es termodinámicamente espontánea, fue necesario realizar estudios de Voltametría Lineal (VL) y Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC), respectivamente, por lo anterior se manejaron las mismas condiciones experimentales en el sistema; sólo que para este caso se barrió a 50 mV/s en dirección catódica a partir de un potencial de E = 0.82 V vs ENH. Posteriormente se barrió a la misma velocidad de barrido, pero en dirección anódica a partir de un potencial de E= 0.78 V vs ENH. Estos potenciales fueron donde se taró la microbalanza y donde se comenzó el experimento.

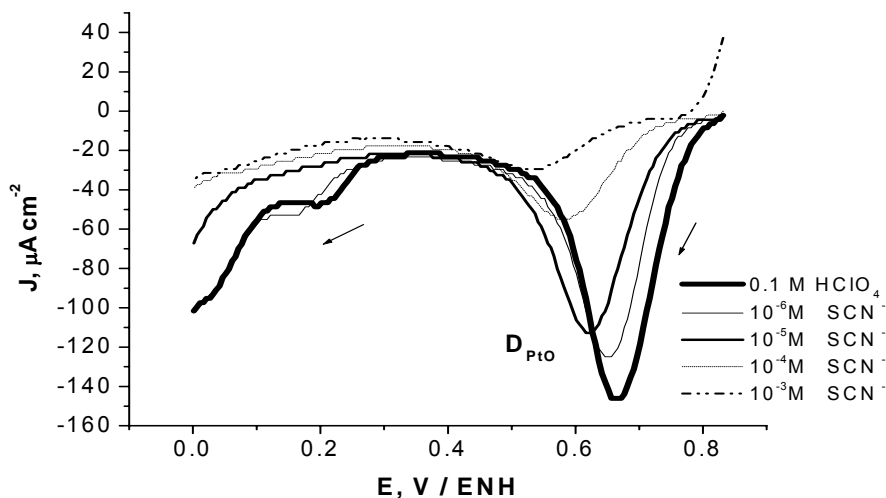


Figura VI.j. Voltamperograma de una serie VL sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻, a una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de tarado E = 0.82 V vs ENH.

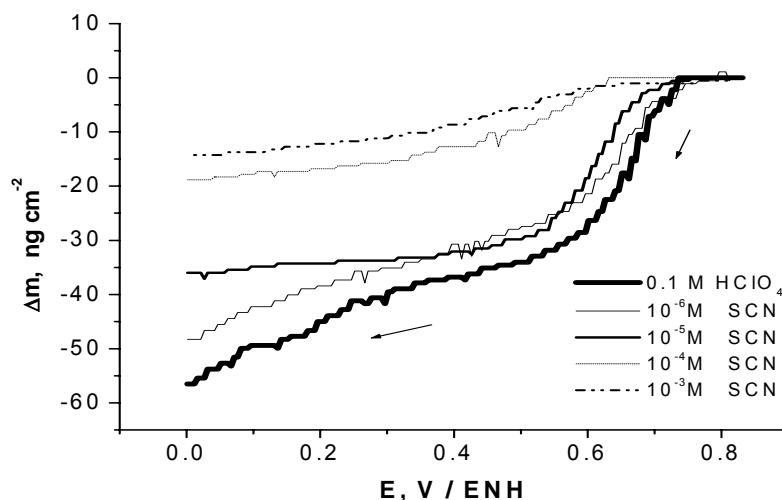


Figura VI.k. Respuesta de la MECC, Δm en función del potencial del electrodo sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻. Velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹, potencial de tarado E = 0.82 V vs ENH.

En las Figuras VI.j y VI.k, se manifiesta en dirección catódica, un decremento en la densidad de carga y cambio de masa, respectivamente, en relación inversa con respecto a la concentración de tiocianato. Por tanto, a una mayor cantidad de adsorción del SCN⁻, se refleja la inhibición de formación y disolución del óxido del sustrato.

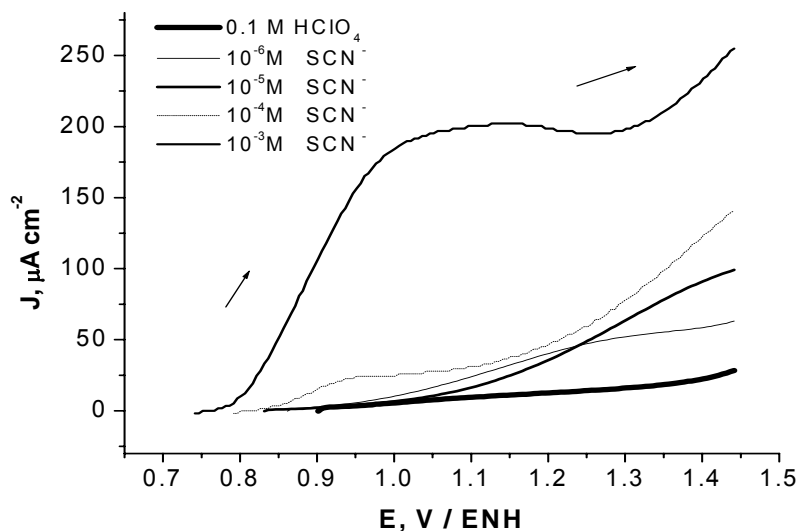


Figura VI.l. Voltamperograma de una serie VL sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻, a una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de tarado E = 0.78 V vs ENH.

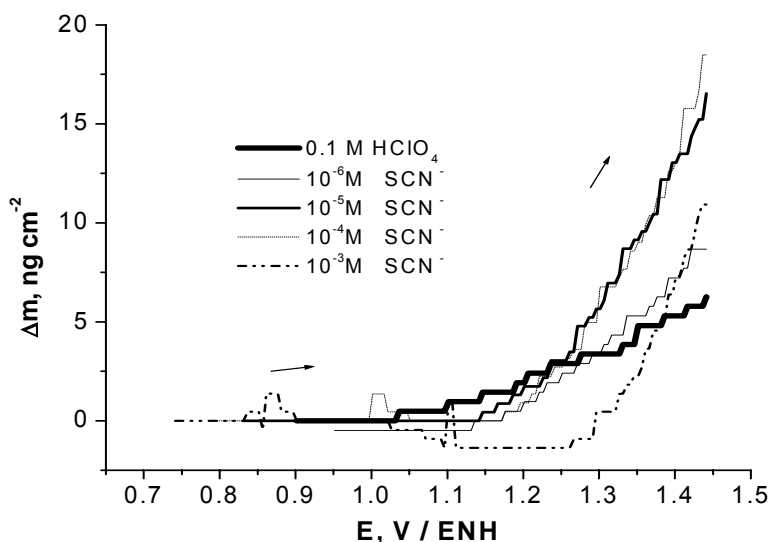


Figura VI.m. Respuesta de la MECC, Δm en función del potencial del electrodo sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte en ausencia del aditivo y, a diferentes concentraciones de SCN⁻. Velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹. Potencial de tarado E = 0.78 V vs ENH.

De las Figuras VI.l y VI.m, se manifiesta también en dirección anódica un incremento en la densidad de carga que tiene una relación inversa con respecto a la

concentración de tiocianato. Sin embargo el cambio de masa no refleja un cambio significativo con respecto al potencial. Esto sugiere que la oxidación del SCN^- se presenta conforme se alcanzó en el barrido potenciales más anódicos.

VI.6. Estudio electroquímico y electrogravimétrico de la coadsorción del SCN^- y Cl^- por VC y MECC.

Con el propósito de utilizar el SCN^- en un baño donde se requerirá la presencia de cloruros para un codepósito de Zn y Mn, se consideró necesario realizar un estudio electroquímico y electrogravimétrico por medio de las técnicas de VC y MECC de forma simultánea, en un sistema compuesto de una concentración fija de electrolito soporte 0.1 M HClO_4 con 1×10^{-3} M SCN^- , más una solución de KCl, donde ($1 \times 10^{-4} < [\text{KCl}] < 1 \times 10^{-1}$), en pasos de un orden de magnitud. En adición, el estudio se maneja bajo los mismos parámetros del estudio de VC y MECC de la adsorción y oxidación del SCN^- . Lo anterior con el objeto de verificar la diferencias de este sistema en ausencia y presencia de KCl.

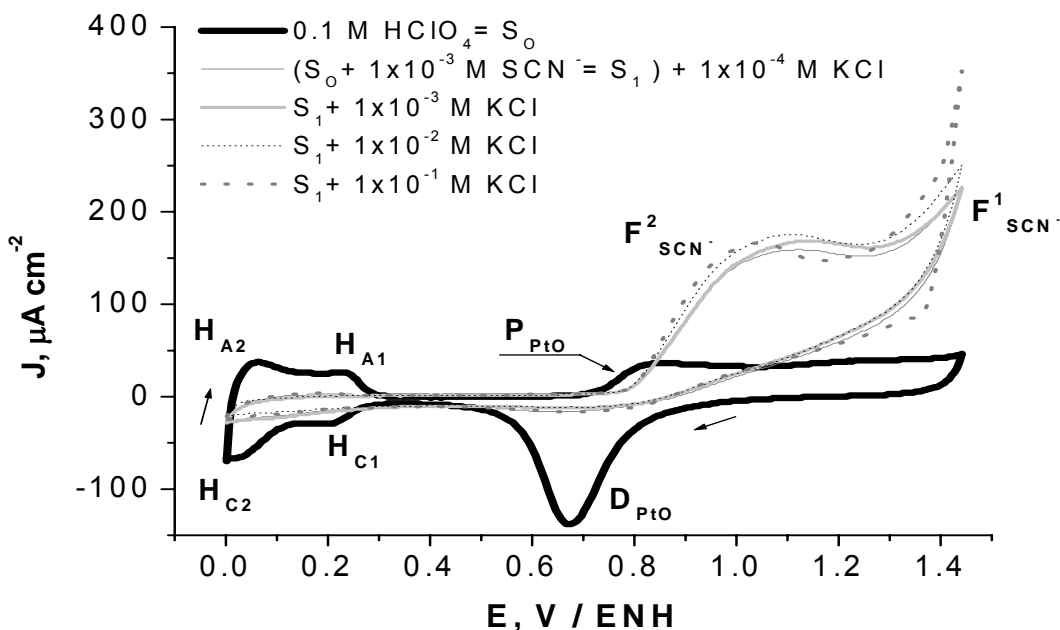


Figura VI.n. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO_4 como electrolito soporte = S_0 y, a $(1 \times 10^{-3} \text{ M } \text{SCN}^- + S_0) = S_1$ + diferentes concentraciones de KCl. A una velocidad de barrido de 50 mV/s^{-1} .

En la figura VI.n. se muestra el perfil característico de Pt para la solución electrolítica 0.1 M HClO_4 , Posteriormente se observa para todas las curvas, la ausencia

de los picos (H_{A2} , H_{A1} , H_{C2} y H_{C1}), correspondiente a la región (SPD H), en donde el SCN^- es quien está inhibiendo el proceso de adsorción y desorción del hidrógeno, ya que esta molécula se adsorbe fuertemente en los sitios activos del sustrato. Por lo anterior se sugiere que en el sistema cuando se tiene la presencia de grandes cantidades de Cl^- , éste no interviene en la superficie. Lo anterior reflejaría que el SCN^- es más electronegativo, y por leyes Coulómbicas este aditivo participa de forma significativa en la interfase.

Posteriormente, se observa la presencia en sentido anódico del pico ($F^2_{SCN^-}$), el cual ésta asociado a la oxidación del SCN^- . Es importante notar que el mismo pico no refleja cambios en su magnitud conforme se añadió los cloruros, lo cual daría indicio de que los sitios activos que están siendo asociados a la formación del óxido de platino son fuertemente bloqueados por el tiocianato aún en presencia de iones de Cl^- . En el mismo sentido pero en los potenciales más positivos, se aprecia un segundo pico ($F^1_{SCN^-}$), el cual es relacionado a una forma diferente de oxidación del SCN^- . Sin tener la participación de la oxidación del Cl^- en la interfase, ya que esta especie solo se oxida a potenciales suficientemente grandes o anódicos.

En sentido catódico, a aproximadamente $E = 0.68$ V vs ENH notamos la ausencia del pico de disolución del PtO, por lo cual se sugiere que el SCN^- principalmente inhibió la formación y posterior disolución de la película de óxido de platino. En la Figura VI.ñ se presenta el cambio de masa vs potencial del estudio de MECC, que se realizó simultáneamente con el estudio de VC de la Figura VI.n.

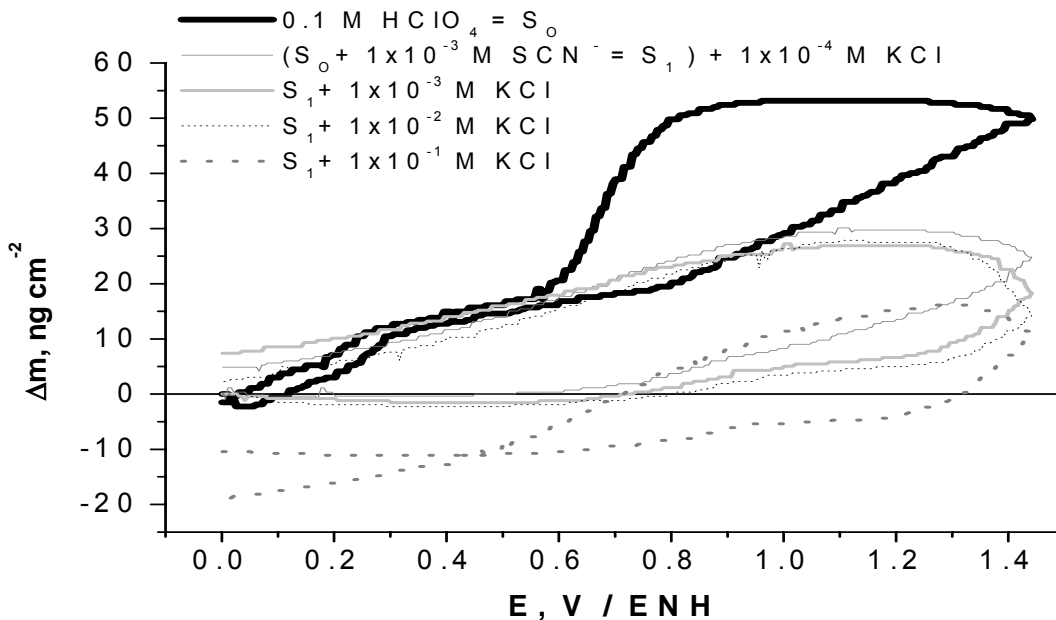


Figura VI.ñ. Respuesta de la MECC, Δm en función del potencial del electrodo sobre Pt en 0.1 M HClO₄ como electrolito soporte = S₀ y, a (1x10⁻³ M SCN⁻ + S₀) = S₁ + diferentes concentraciones de KCl. A una velocidad de barrido de 50 mV/s⁻¹.

La Figura VI.ñ, muestra para todas las soluciones que contienen cloruro, con la excepción de la más concentrada, el mismo comportamiento descrito de la Figura VI.e, en el cual claramente se observa la influencia del SCN⁻ en el sustrato principalmente. Sin embargo, en la respuesta de la curva que asocia la concentración de 1x10⁻¹ M de KCl se refleja la presencia de un cruce en el potencial aproximado de E = 0.48 V vs ENH. Dicho cruce refleja ya una mayor interacción de los cloruros en la interfase, dicho cruce es consistente a lo reportado por Zolfaghari et al. (19). Nuevamente se puede apreciar en la Figura VI.ñ, que la respuesta final de la ordenada al principio y final del ciclo no refleja un mismo valor, por lo cual se deduce que al inicio el electrodo tienen una diferente interfase que al final, por lo cual podremos pensar que no todo el tiocianato y los cloruros se desorben del sustrato.

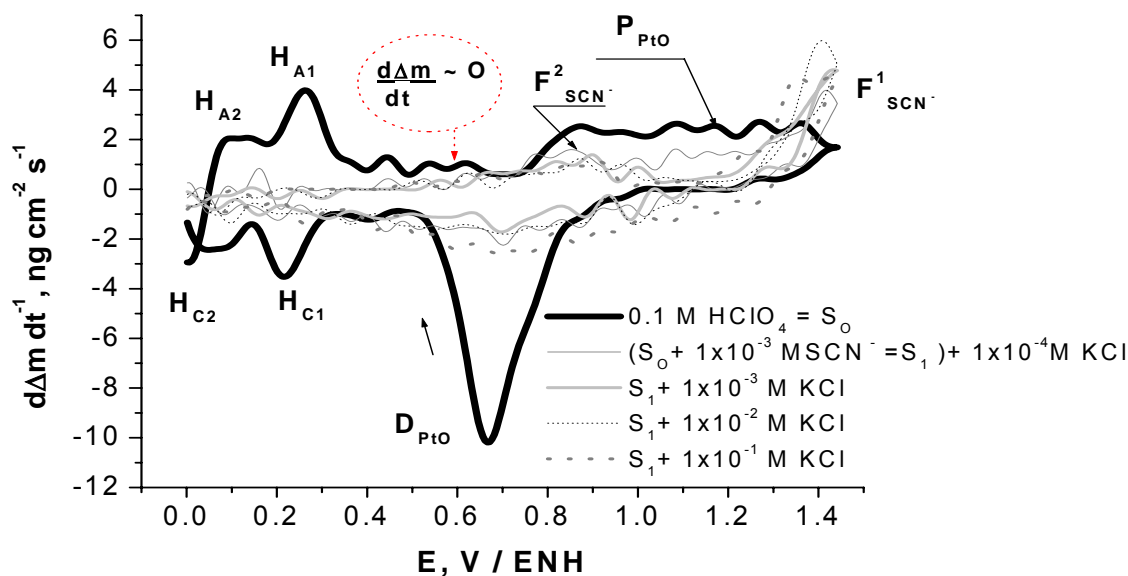


Figura VI.o. Respuesta de la MECC, ($d\Delta m dt^{-1}$ vs E) sobre Pt en 0.1 M $HClO_4$ como electrolito soporte = S_0 y, a $(1 \times 10^{-3} M SCN^- + S_0) = S_1$ + diferentes concentraciones de KCl. A una velocidad de barrido de $50 mV/s^{-1}$. Valores obtenidos de la Figura VI.ñ.

En la Figura VI.o se tiene el masograma de la Figura VI.ñ, en el cual se puede apreciar un comportamiento muy cercano con respecto al perfil del Pt, razón por la cual se pueden apreciar los picos (H_{A2} , H_{A1} , H_{C2} y H_{C1}) correspondientes a la región (SPD H), al igual que los picos (P_{PtO}) y (D_{PtO}) asociados a la formación y disolución del óxido de platino, respectivamente. Para las familias de curvas que están asociadas a las concentraciones de $1 \times 10^{-4} M KCl$ y $1 \times 10^{-3} M KCl$ se puede apreciar la inhibición de los picos de adsorción y desorción de hidrógeno. Debido a la fuerte adsorción de SCN^- , se observa posteriormente en sentido anódico, en el intervalo aproximado de $(0 < E < 1.3) V / ENH$, una respuesta de flux total de masa cercana a cero, por lo que se puede sugerir que la pendiente del cambio de masa de la Figura VI.ñ, para estas curvas no refleja cambios. Esto es que el sistema se encuentra sin acumulación en la interfase, ya que por la perturbación del potencial en el sistema, se sugiere que el mismo está fuera del equilibrio y por lo tanto no podría decirse que se encuentra en estado estacionario. A potenciales mayores a $E = 1.3 V$ vs ENH y en sentido anódico se aprecia un pico ($F^1_{SCN^-}$) el cual se asocia a la oxidación del SCN^- .

En la respuesta de las curvas $1 \times 10^{-2} M KCl$ y $1 \times 10^{-1} M KCl$, las cuales son las más concentradas de cloruros en el sistema, se puede apreciar el mismo comportamiento a

las anteriores curvas que contienen una menor concentración de KCl. No obstante, para las más concentradas de cloruros, se presenta un pico (F_{SCN}^2) en sentido anódico y en aproximadamente un potencial $E = 0.9 \text{ V vs ENH}$. Esto tiene la misma interpretación que las Figuras VI.h. e VI.i, es decir, se podría estar hablando de un proceso no farádico, o bien la formación de un intermediario que no puede ser censado por un cambio de frecuencia por la microbalanza.

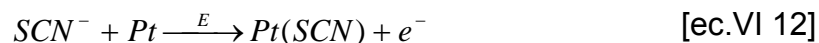
De la anterior discusión, se puede apreciar claramente, que el masograma para éste sistema, perfectamente refleja una herramienta poco útil cuantitativamente hablando, debido a que se está presentado ruido en su respuesta, aunado a que los picos que presenta dicho gráfico no manifiestan un cambio significativo en relación a los estudios de VC.

VI.7. Conclusiones.

En presencia de SCN^- a la mayor concentración, se observó un recubrimiento de éste de ($\theta = 0.94$) en el electrodo, es decir que el aditivo inhibió en un 94% la adsorción y desorción de hidrógeno. En cuanto a la formación de PtO, observamos que el tiocianato inhibe su formación hasta un 83% a concentraciones de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Por los resultados obtenidos de MECC, se cuantificó la cantidad de masa adsorbida de tiocianato, observándose sobre la superficie del Pt un aumento del aditivo por cm^2 . En adición se apreció que el cálculo de número de electrones empírico involucrados en la oxidación del tiocianato solo se pudo precisar en las concentraciones 1×10^{-6} y $1 \times 10^{-5} \text{ M } SCN^-$, debido a que la especie con el peso molecular aparente se asoció a una molécula de SCN^- . Sin embargo para las concentraciones más altas de este estudio se apreció una falta de precisión para involucrar a la especie aparente oxidada, ya que posiblemente existe la participación de más electrones implicados en la oxidación del tiocianato. Por lo cual se puede ver una influencia directa de la concentración del aditivo en el mecanismo de oxidación de éste en los potenciales más anódicos. En razón de lo anterior se evaluó la pertinencia de estudiar la oxidación por medio de la modelación de un mecanismo de reacción del SCN^- que pueda ajustarse a los experimentos de EIE.

Finalmente se puede establecer una posible reacción de oxidación del tiocianato en las concentraciones más diluidas la cual sería de la siguiente manera.



Del estudio de la coadsorción del SCN^{-} y Cl^{-} , se observa que el ion SCN^{-} tiene mayor influencia o participación en el sustrato, ya que éste se adsorbe más fuertemente que los cloruros.

VI.8. Referencias:

1. R. K. Dinnappa, et al, Surface Technology, 10 (1980) 363.
2. S.S. Abd Remin, et al, J. Electroanalytical Chemistry 401 (1996) 113.
3. P Díaz et al, Memorias del XX congreso del SEMQ (2005).
4. M. Kemell et al, J. Electrochem Soc 148 (2) C110-C118 (2001).
5. Ch. Rambaud et al, J. Electrochem. Soc. 151 (12) E352-E357 (2004).
6. F. C. Anson et al, J. Electroanal. Chem 13 (1967) 35-43.
7. T. Loucka et al, Electrochimica Acta V41 N3 pp 405, 1996.
8. A. Tadjeddine, Electrochimica Acta V36 N11/12 pp 1849, 1991.
9. M. Bron et al, J. Electroanal Chem, 385, 105 (1995).
10. M. Bron et al, Electrochimica Acta, 45, 1121 (1999).
11. Qiyuan Peng et al, Electrochimica Acta, V43 N18 pp 2619, 1998.
12. Eugene Y. Cao et al, J. Electroanal Chem 339 (1992) 311-325.
13. K. Ashley et al, J. Electroanal Chem. 270 (1989) 349-364.
14. K. Ashley et al, Electrochimica Acta. V36 N11/12, pp 1863, 1991.
15. Yann Ratieuville, et al, Electrochemistry Communicatios 2 (2000) 839.
16. G. Vatakhah, et al, Electrochimica Acta 48(2003) 1613.
17. Graeme A. Snook et al, J. Electroanal. Chem. 526 (2002) 1.
18. D. M. Novak, B. E. Conway, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 77 (1981) 2341.
19. A. Zolfaghari, B. E. Conway, G. Jerkiewics, Electrochim. Acta 47 (2002) 1173.
20. M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, Electrochem. Commun 2 (2000) 692.
21. K. Shimazu, H. Kita, J. Electroanal. Chem. 341 (1992) 361.
22. G. Jerkiewicz, Yeon-Su Park et al, Electrochim. Acta 49 (2004) 1451-1459.
23. C. Martinez et al, Electrochica Acta, 1972, V17 pp 2153

CAPÍTULO VII

VII. Análisis y discusión de resultados experimentales del estudio de la adsorción y oxidación del Tíocianato (SCN⁻) en Pt/HClO₄ 0.1M Voltametría Cíclica por inversión de potencial (VC).

In my opinion, the schools are failing when they do not teach students how to study. Therefore, we must bring our schools up to a level which forces even our very bright students to study. I believe that it is only by this high level of performance that we can achieve our goal, namely, the flow of scientists and engineers from the liberal arts and technical schools into our graduate schools and on into teaching and industrial pursuits, thereby maintaining our lead in the scientific development of this world.

- Henry B. Linford -

[discurso "The Education of Electrochemists" al recibir "The Acheson Metal" en Octubre 11, 1960 en the Houston Meeting of the Electrochemical Society. J. Electrochem. Soc., January, 8C, 1961].

VII.1. Introducción:

Debido a los resultados obtenidos en el capítulo VI, concernientes al estudio de adsorción y oxidación del SCN^- por VC, VL y MECC, se consideró como necesario realizar estudios de EIE. Sin embargo, antes de poder realizar dichos estudios, es importante garantizar que las mediciones que se obtengan por EIE sean las esperadas o puedan ser consistentes de acuerdo a las consideraciones en las que está basada la técnica de EIE.

Una de estas consideraciones que tendría que cumplir la EIE es el estado estacionario del sistema, esto quiere decir, que todas las mediciones que se obtengan durante el transcurso del experimento, esto es en todo el intervalo de frecuencia, deben ser tomadas cuando el sistema no evoluciona, o bien como se explica, el sistema se encuentra en estado estacionario. Lo anterior se tiene que cumplir de forma rigurosa para que las mediciones puedan ser confiables, ya que toda la teoría de la EIE esta fundamentada en ecuaciones diferenciales que fueron tratadas bajo esta consideración del estado estacionario.

Por lo anterior, se consideró realizar previamente a las mediciones de EIE, un estudio por inversión de potencial a través de la Voltametría Cíclica (VC). Donde las condiciones del experimento buscadas cubrían un sistema cuasi-estacionario. Así pues, en el estudio se realizó un barrido de potencial muy lento para garantizar tal condición.

VII.2. Estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del SCN^- por VC:

El estudio electroquímico fue realizado en una celda (vaso de precipitado 250 ml), utilizando como electrodo de trabajo platino policristalino, el electrodo de referencia fue calomel saturado (ECS) y el contraelectrodo una barra de grafito de carbono. El experimento fue controlado con un potencióstato/galvanostato (Gamry), el área geométrica del electrodo de platino fue de 0.1256 cm^2 . Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron preparadas en cada experimento con agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), utilizando ácido perclórico (Baker) y KSCN (Baker). Todos los potenciales fueron medidos con respecto al ECS a temperatura ambiente (de

aproximadamente 25 grados centígrados). La solución en la celda fue burbujeada con nitrógeno superpuro (Praxair) durante 30 minutos a una presión atmosférica equivalente a la del medio ambiente. La adsorción del tiocianato sobre el Pt fue estudiada a diferentes concentraciones ($0.01, 0.1, 1.0$ y $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ SCN}^-$). Todos los experimentos se realizaron por lo menos dos veces, para poder garantizar la reproducibilidad en las mediciones. En el apéndice de esta tesis se muestra más detalladamente el tratado experimental del área electroactiva, como de todo lo necesario con relación a esta técnica experimental para su utilización.

V.II.2.a. Resultados y discusión en ausencia del SCN^- :

El sustrato de Pt inicialmente se estudió en ausencia de SCN^- , por lo que la solución electrolítica fue de HClO_4 0.1M, ello comenzando en dirección catódica, a un barrido de potencial de 1 mVs^{-1} , lo anterior a diferentes intervalos de potencial, por lo que se hicieron VCs con inversión de potencial, mismos que se muestran en la figura VII.a., y que se procede a interpretar desde el potencial más catódico $0.3 \text{ V} / \text{ECS}$ y en dirección anódica: En la respuesta en corriente se aprecia inicialmente valores cercanos al cero, asociándose tal respuesta a la carga o corriente en la doble capa, posteriormente a potenciales mayores de $0.4 \text{ V} / \text{ECS}$ se aprecian cambios de magnitud positiva en la corriente que están asociados a la formación del óxido de platino, posteriormente la respuesta se incrementa conforme se avanza en dirección anódica. Lo anterior es lo esperado ya que a los potenciales más anódicos se está favoreciendo la formación de dicho óxido. Posteriormente se observa la pared de formación de oxígeno por la descomposición del medio en el potencial de 1.2 V vs ECS.

En dirección catódica se observa una disminución de la corriente debido a que se sigue promoviendo la oxidación del Pt pero con una menor magnitud, posteriormente la respuesta en corriente tiende a valores cercanos a cero a partir de los potenciales menores a $0.5 \text{ V} / \text{ECS}$, que están asociados a la doble capa. Sin embargo, la voltametría que se realizó en el intervalo ($0.3 < E < 1.2$) V / ECS muestra un valor negativo de corriente de $35 \times 10^{-7} \text{ A}$ en el potencial de $0.5 \text{ V} / \text{ECS}$. Lo anterior se puede asociar a la disolución del óxido de platino que se generó en mayor cantidad que con

las otras voltametrías, debido a que en este caso se promovió la oxidación del PtO hasta los valores de potencial de 1.2V / ECS.

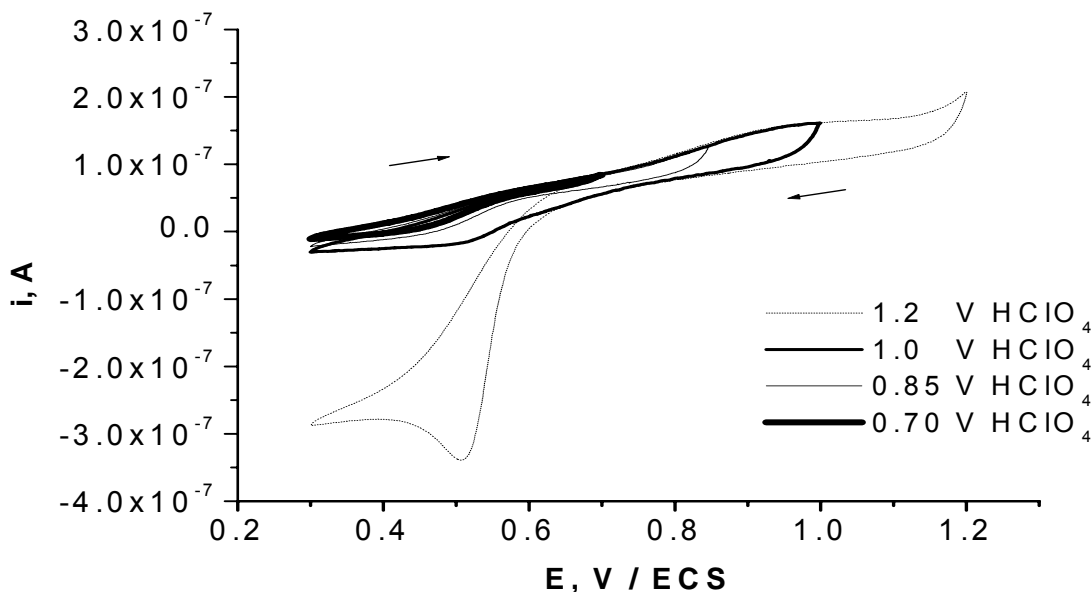


Figura VII.a. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ electrolito soporte. A una velocidad de barrido de 1 mV/s⁻¹.

V.II.2.b. Resultados y discusión a diferentes concentraciones del SCN⁻:

El sustrato de Pt se estudió, en 0.1M de HClO₄ y en dirección catódica, a un barrido de potencial de 1 mVs⁻¹, lo anterior a diferentes intervalos, por lo que se hicieron CV con inversión de potencial, estableciéndose 4 intervalos de estudio. Estos empiezan en 0.1V / ECS y van en dirección anódica hasta (0.7, 0.85, 1.0 y 1.2) V vs SCE respectivamente, lo anterior empleando diversas concentraciones de aditivo las cuales son: (0.1, 1.0, 10.0 y 100.0) x 10⁻⁵ M de SCN⁻.

Para una explicación conveniente del estudio, se realizaron gráficos donde se agrupan los diversos intervalos de estudio de potencial con una misma concentración, ello se muestra en las Figuras VII.b, VII.c, VII.d y VII.e.

Analizando la figura VII.b que fue realizada para una concentración de 1x10⁻⁶ M de SCN⁻ y empezando en el potencial más catódico 0.1V /SCN y en dirección anódica, vemos una variación de un orden de magnitud en la respuesta de corriente con las voltametrías en el intervalo (0.3 < E < 0.65) V / ECS. Esto podría deberse a posibles

acomodos de carga en la doble capa. Posteriormente a potenciales más anódicos se muestran valores de corriente más positiva en magnitud que en las voltametrías del electrolito soporte, ello se asocia tanto a la formación del óxido de platino como a la oxidación del tiocianato.

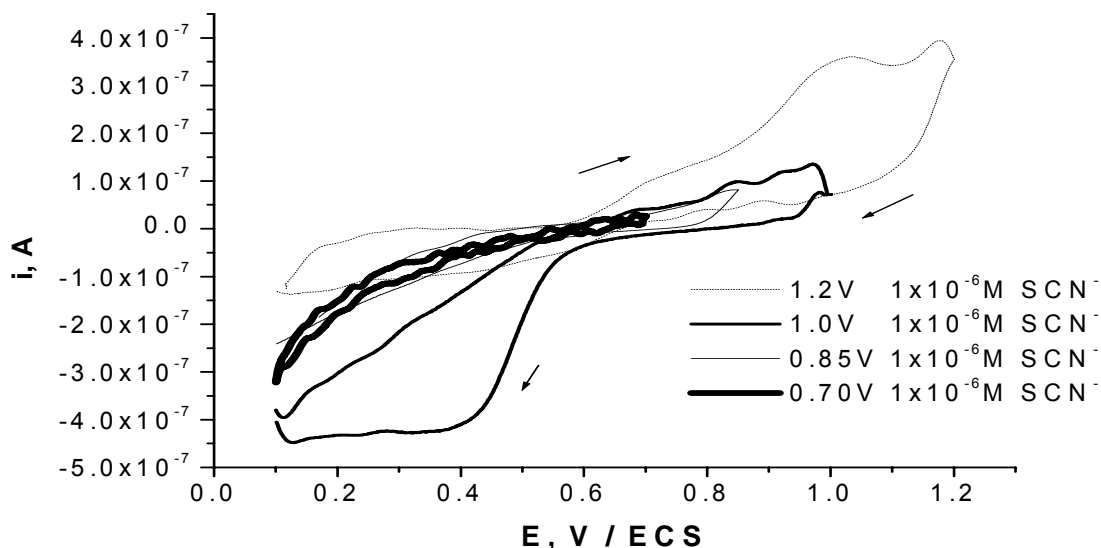


Figura VII.b. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ + 10⁻⁶ M SCN⁻. A una velocidad de barrido de 1 mV/s⁻¹.

En dirección catódica se manifiesta inicialmente una respuesta en corriente positiva, lo cual nos habla de los procesos del Pt que como tal se van inhibiendo conforme se avanza en dirección más negativa en el potencial, como también la oxidación del aditivo, hasta llegar a valores de corriente negativa a partir de potenciales más catódicos de 0.6V / ECS. Es importante mencionar que en esta figura se tuvo que emplear un suavizado en la señal, por lo que podemos intuir que a 1x10⁻⁶M de SCN⁻ existen muchos cambios sensibles en la respuesta de corriente por los posibles acomodos que está teniendo en la interfase el aditivo con el sustrato.

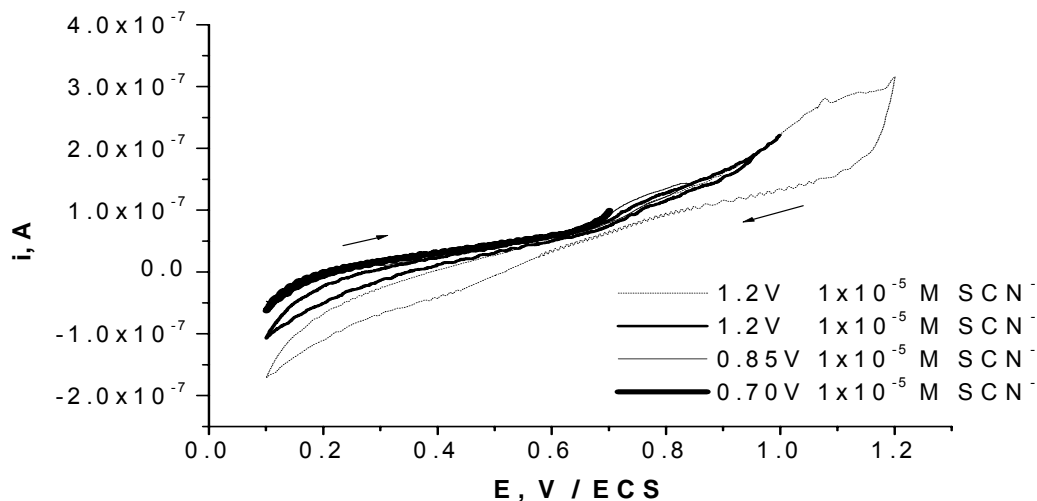


Figura VII.c. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ + 10⁻⁵ M SCN⁻. A una velocidad de barrido de 1 mV/s⁻¹.

Analizando la figura VII.c. que fue realizada para una concentración de 1x10⁻⁵ M de SCN⁻ y empezando en el potencial más catódico 0.1 V /SCN y en dirección anódica, observamos una respuesta inicialmente negativa, que puede atribuirse a que en la doble capa se realiza la adsorción de tiocianato, el cual inhibe la repuesta en la corriente por lo que su valor es cercano a cero. Esto nos hablaría de una doble capa limpia o ausencia de aditivo en el plano interno de Helmholtz, por lo cual, debido a la presencia de tiocianato se presenta una respuesta en corriente positiva a potenciales mas anódicos de 0.35V / ECS, que está asociándose a la oxidación del Pt como al tiocianato, esta oxidación es prominente conforme se avanza a potenciales más positivos.

En sentido catódico, observamos inicialmente la presencia de corriente positiva lo cual nos hablaría de la oxidación del Pt y SCN⁻ pero que va aminorando conforme se avanza a potenciales más negativos. A partir de potenciales más catódicos de 0.45V / ECS se aprecia una respuesta en la corriente con valores negativos lo cual se asocia a la disolución del óxido de Pt del sustrato, además se puede apreciar que dicha respuesta se agudiza más en magnitud negativa, manifestándose una tendencia, para el caso de las voltametrías con intervalos cada vez más amplios; esto puede asociarse al hecho de tener más reducción en el óxido de platino conforme más se oxidó previamente a potenciales cada vez más anódicos.

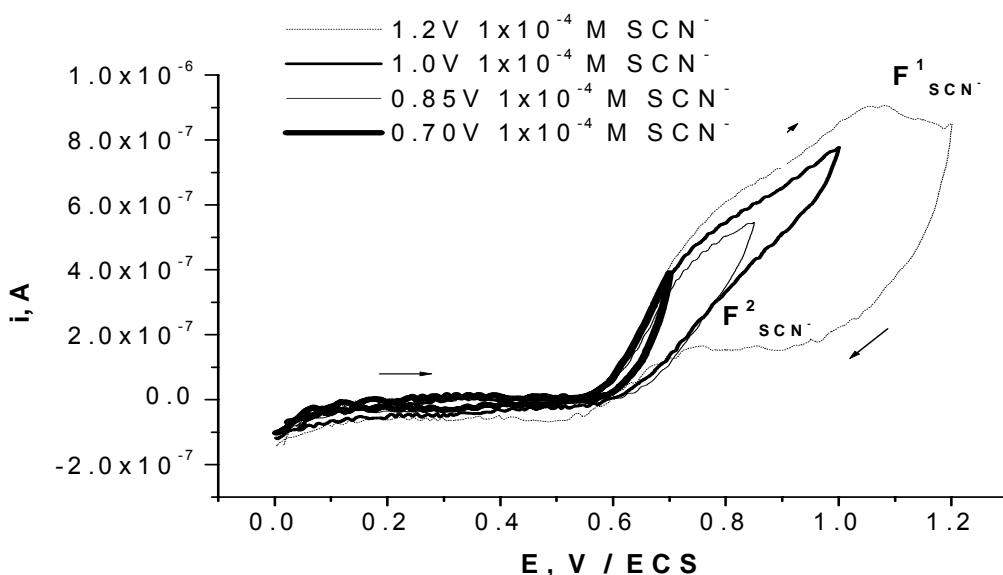


Figura VII.d. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en 0.1 M HClO₄ + 10⁻⁴ M SCN⁻. A una velocidad de barrido de 1 mV/s⁻¹.

En la figura VII.d, que fue realizada para una concentración de 1x10⁻⁴M de SCN⁻ y empezando desde el potencial más catódico 0.1 V / ECS y en dirección anódica, se observa inicialmente una respuesta en corriente negativa que se asocia a la adsorción del tiocianato en el sustrato, provocando un bloqueo de sitios activos del mismo, ya que como tal la adsorción provoca un valor constante de corriente a valores cercanos a cero en el intervalo correspondiente (0.15 < E < 0.55)V / ECS. Posteriormente, a potenciales mayores, existe un incremento súbito de la corriente que nos hablaría más del favorecimiento del proceso de oxidación del tiocianato que de la oxidación del PtO, en el caso particular de la voltametría que llega a 1.2 V / ECS puede apreciarse que a partir de 1.1V / ECS se manifiesta la presencia del pico (F¹_{SCN⁻}) lo cual nos hablaría, a diferencia de las otras voltametrías donde no se aprecia tal pico, la presencia de un intermediario en la oxidación del SCN⁻ o bien que el mecanismo de oxidación del mismo es diferente en estas condiciones de potencial.

En sentido catódico las voltametrías inicialmente reflejan una corriente positiva del proceso de oxidación del tiocianato que se va inhibiendo conforme se avanza a potenciales más anódicos, provocando a partir del potencial 0.6V / ECS y a potenciales catódicos una respuesta de corriente igual a cero, lo cual se relaciona con que el SCN⁻ está nuevamente adsorbiéndose y que tal efecto provocó que se bloquearan los sitios activos del sustrato favoreciendo con esto la inhibición de la disolución del PtO.

En la voltametría que llega a 1.2V / ECS en dirección catódica, se manifiesta una respuesta en la ordenada positiva que habla de un proceso de oxidación del tiocianato, que se va inhibiendo a potenciales catódicos; sin embargo se presenta posteriormente una meseta en la respuesta corriente a un valor de 2x10⁻⁷A , en el intervalo (1.0 < E < 0.7)V / ECS para posteriormente disminuir la señal de corriente hasta valores negativos en el intervalo (0.7 < E < 0.5) V / ECS. Todo ello refleja un comportamiento de la presencia de un pico (F²_{SCN⁻}) que se generó por el mecanismo antecesor del proceso de oxidación del SCN⁻ en los potenciales de 1.1V / ECS en la dirección anódica. Por lo

anterior y en base a que el pico ($F^2_{SCN^-}$) tiene una respuesta de corriente positiva podemos pensar en la factibilidad de otro mecanismo de oxidación de la posible especie generada en el pico ($F^1_{SCN^-}$).

Finalmente en el intervalo ($0.5 < E < 0.1$)V / ECS se aprecia una respuesta constante de corriente negativa cercana a cero, que refleja la viabilidad de adsorberse nuevamente el SCN^- en la interfase, generado con ello la cita final de que a pesar de haberse generado mecanismos de oxidación en la interfase del tiocianato, todavía quedo bloqueado los sitios activos del Pt que impidieron favorecer la disolución de la posible formación del PtO, lo anterior confirma que la mayoría o total de la respuesta que se observó de corriente anódica en la Figura VII.d, se asocia principalmente a la oxidación del tiocianato y no del PtO.

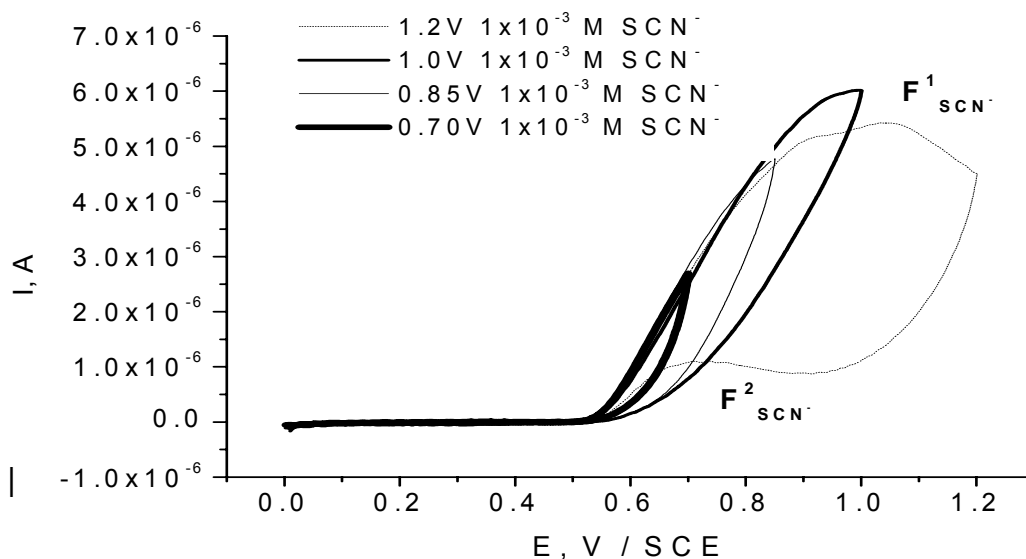


Figura VII.e. Voltamperograma de una serie VC sobre Pt en $0.1 M HClO_4 + 10^{-3} M SCN^-$. A una velocidad de barrido de $1 mV/s^{-1}$.

Observando la figura VII.e, que fue realizada para una concentración de $1 \times 10^{-3} M$ de SCN^- y empezando en el potencial más catódico $0.1V / ECS$ y en dirección anódica, vemos claramente como en el intervalo ($0.0 < E < 0.55$) V / ECS existe una respuesta en corriente igual a cero, el cual nos habla de la fuerte adsorción que tuvo el tiocianato en la interfase del sustrato. Ello refleja un bloqueo de los sitios activos del platino que posiblemente inhibirá la formación del PtO en potenciales más anódicos. Subsecuentemente las voltametrías reflejan una respuesta abrupta de la corriente, la cual refleja que se favorece la oxidación del SCN^- . Esta respuesta va en aumentó

conforme se avanza en sentido anódico, sin embargo en la voltametría que llega a 1.2 V / ECS, se manifiesta en 1.1V / ECS la presencia del pico ($F^1_{SCN^-}$) mismo que permite pensar en un mecanismo diferente de oxidación del SCN^- y que podría generarse en la oxidación de especies intermediarias.

Posteriormente los voltamperogramas reflejan inicialmente en sentido catódico una respuesta positiva en corriente que refleja la oxidación del tiocianato y que como tal se va inhibiendo conforme se avanza en dirección catódica, continuando podemos observar en el intervalo de $(0.55 < E < 0.0)$ V / ECS una respuesta constante de la corriente que es cercana a cero, en el que podría asociarse una adsorción fuerte del tiocianato, que como tal a pesar de haberse oxidado éste, pudo quedar todavía presencia del mismo en los sitios activos del sustrato que provocaron con esto la inhibición de la disolución del óxido de platino, o bien formarlo en su momento cuando la voltametría pasa por los potenciales más positivos en dirección anódica.

Para el caso de la voltametría que se extendió hasta 1.2V / ECS, inicialmente en dirección catódica se aprecia una respuesta de corriente positiva que está asociada a la oxidación del aditivo y que se va inhibiendo conforme se avanza en dirección catódica, posteriormente en el intervalo $(0.9 > E > 0.55)$ V / ECS se aprecia la presencia del pico ($F^2_{SCN^-}$) como un máximo, mismo que no está presente para las demás voltametrías de la figura VII.e, por lo que dicho pico está asociado, por su valor positivo en corriente que llega a 1×10^{-6} . A un posible proceso de oxidación de una especie que fue generada en el pico previo ($F^1_{SCN^-}$). Finalmente, en el intervalo $(0.55 < E < 0)$ V / ECS se aprecia la respuesta constante de corriente con valor cercano a 0.0 A. Lo cual se asocia a una adsorción fuerte del aditivo en el sustrato.

VII.3. Conclusiones.

Del estudio podemos confirmar, que fijando cualquier concentración de tiocianato y conforme se vaya ampliando el intervalo de potencial en las voltametrías cíclicas, se va acentuado, o favoreciendo la oxidación del tiocianato. Si por otra parte, se fijan las voltametrías a un solo intervalo cambiando para este caso las concentraciones, puede dilucidarse que el incremento en la oxidación del tiocianato, es directamente proporcional al aumento de la concentración del mismo.

Es concluyente e interesante informar que para las voltametrías cíclicas realizadas en el intervalo ($0.0 < E < 1.2$) V / ECS, y a concentraciones altas (10 y 100) $\times 10^{-5}$ M se aprecia la formación de los picos ($F^1_{\text{SCN}^-}$) y ($F^2_{\text{SCN}^-}$). Dichos picos pueden asociarse a un mecanismo de oxidación del SCN^- diferente al que se da para todos los demás casos, ya que se podría sugerir que los picos hablan en un principio de una posible generación de una especie intermedia en el pico ($F^1_{\text{SCN}^-}$) a 1.1 V / ECS, y que como tal esta especie se oxida en el pico ($F^2_{\text{SCN}^-}$) a 0.75 V / ECS.

Del estudio se aprecia para todas las voltametrías cíclicas la presencia de oxidación del SCN^- en los potenciales mayores a 0.55 V / ECS. A potenciales menores se ve la presencia de la adsorción de tiocianato en el sustrato, y que como tal se muestra más evidente, conforme está más concentrado nuestro sistema de estudio.

Por lo anterior, se consideró el planteamiento del mecanismo de oxidación del SCN^- en nuestro estudio de EIE, fijando entonces el potencial aproximadamente en 0.55 V / ECS, que es donde se encuentra el inicio de la oxidación del tiocianato, como también a concentraciones altas realizar también dicho estudio fijando el potencial en 1.1 V / ECS. Este último para observar en el estudio la presencia de un posible intermediario.

CAPÍTULO VIII

VIII. Análisis y discusión de resultados experimentales del estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del Tiocianato (SCN⁻) en Pt/HClO₄ 0.1M por Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIE).

A mechanism of reaction studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy is a doctorate thesis, inasmuch as, in my opinion the word must be have a data base to put all the mechanisms there. If we do this, we can understand much better the electrochemical behaviors in a faster way.

- Digby D. Macdonald -

[XX congreso anual de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, y V congreso de la sociedad mexicana de hidrógeno, Punte de ixtla, Morelos, mayo 2005]

VIII.1. Introducción.

Por los resultados obtenidos del estudio de VC, VL y MECC presentados en el capítulo VI, se consideró como necesario utilizar la EIE con el propósito de poder profundizar en el posible mecanismo de adsorción y oxidación del SCN^- . Por lo tanto los estudios de inversión de potencial por VC del SCN^- del capítulo VII, fueron necesarios para saber de forma más conveniente a qué potenciales se tenían que realizar los estudios de EIE, para estudiar dicha adsorción y oxidación. En adición, estos resultados sirvieron para auxiliarnos en saber qué tipo de mediciones de EIE debemos esperar para garantizar el estado estacionario. Los datos experimentales de EIE recibieron un tratamiento por transformadas de Kramers Kronig para posteriormente analizar si los residuales estaban aleatoriamente distribuidos, así como también se corroboró por un estudio adicional de EIE si la perturbación suministrada en nuestro estudio de EIE cumplía con la linealidad.

Se desarrollaron las ecuaciones de evolución de los 4 posibles mecanismos de reacción propuestos por C. Martínez con el propósito de obtener 4 funciones de transferencias que representaban 4 diferentes expresiones de impedancia. Una vez teniendo la certeza por los estudios realizados de que los datos experimentales eran confiables debido a que cumplían con los requisitos impuestos por los principios en los que se basa la técnica experimental de EIE, se procedió a tratar de ajustar los 4 modelos por el método numérico de algoritmos genéticos con nuestros experimentos de EIE. Realizada la anterior actividad, se procedió a visualizar comparativamente cuál modelo de los propuestos por C. Martínez brindaba un mejor ajuste con los datos experimentales de EIE. A este ejercicio el profesor Digby D. Macdonald le llama selección del mejor ajuste por patrón de reconocimiento (9).

En la etapa final de esta metodología, la selección que tuvimos del mejor ajuste, nos proporciona los parámetros electroquímicos, con los cuales mostramos una discusión de los mismos. Toda la metodología explicada anteriormente se ilustra de forma general en la figura VIII.a. En adición a esta metodología, se muestra en los apéndices: A.V, A.VI, A.VII, A.VIII y A.IX la forma detallada de cómo se realizaron algunas etapas intermedias de dicho diagrama.

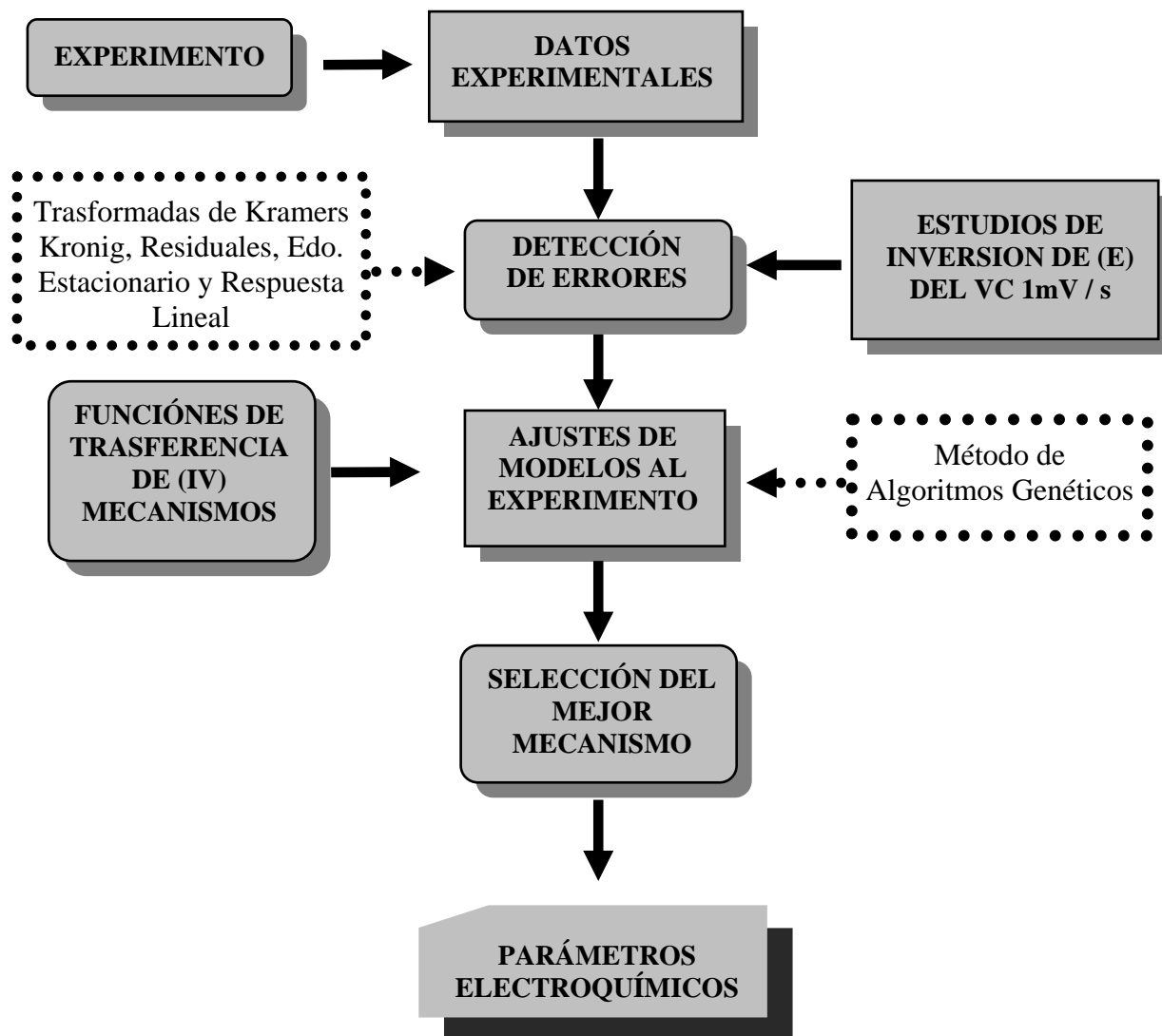


Figura VIII.a. Metodología para el estudio de EIE.

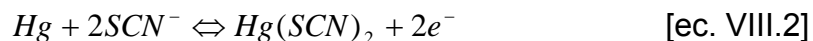
VIII.1. Antecedentes.

En 1949-51, El grupo de investigación de R. Gauguin fue de los primeros que describieron por técnicas electroquímicas la oxidación del SCN^- (1-3); ya que por Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) sugirieron en un electrodo de Pt que la oxidación del SCN^- podría darse de la siguiente manera:

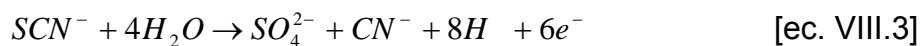


Adicionalmente, propusieron que la oxidación del SCN^- es reversible a $E = 0.7 \text{ V}$ vs ENH. Sin embargo, F. Anson et al. lo refutaron en 1965 (4). En adición, reportaron para diferentes medios: NaF, NaNO_3 , NaClO_4 y HClO_4 , el potencial de oxidación del SCN^- E

= 0.54 V vs ENH. sobre un electrodo de Hg, lo anterior utilizando la técnica electroquímica Cronocolumbimetría por lo cual expresaron dicha oxidación de la siguiente manera:



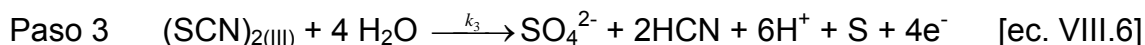
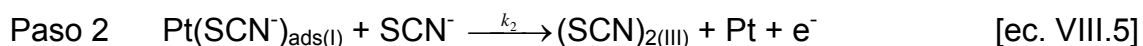
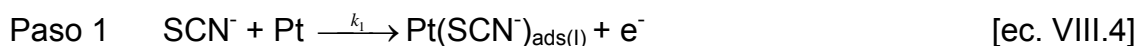
D. Holtzen et al. en 1974, plantean la oxidación de SCN^- para formar SO_4^{2-} y CN^- , pero en estado libre el SCN^- se polimeriza (5). Más recientemente, A. Tadjeddine et al., en NaClO, por SGF en 1991, reportaron el potencial de oxidación $E = 0,64$ V vs ENH para un sustrato de Pt (6). De forma paralela en 1992 E. Cao en Pt (111) a un pH = 3, reportó por ERAEME que el dominio de potencial donde se está realizando la oxidación del SCN^- es $(0.75 \text{ V} < E < 1.45 \text{ V}) / \text{ENH}$, y sugirieron que la oxidación del tiocianato se podría dar de la siguiente manera:



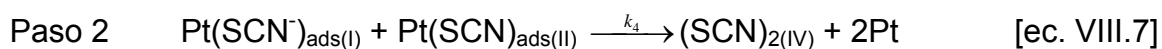
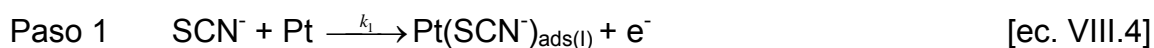
El grupo de investigación de E. Cao, añadió en sus reportes que dentro de la oxidación del tiocianato que conlleva la adsorción del mismo, se puede también presentar adsorción de cianuros en el sustrato cuando el SCN^- se oxidó.

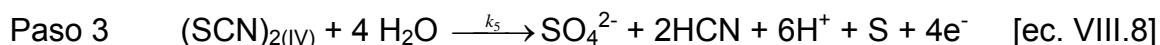
Finalmente, de nuestra búsqueda bibliográfica, los trabajos reportados en 1972 de C. Martínez y colaboradores son los que más ampliamente discuten la oxidación del SCN^- . Por lo cual en un sustrato de Pt con KSCN proponen los posibles 5 posibles mecanismos de adsorción y oxidación del SCN^- que se muestran a continuación:

Mecanismo I

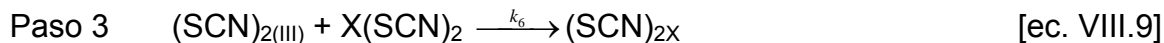
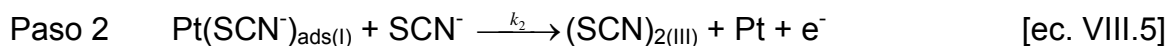
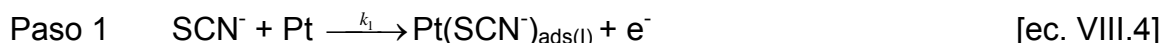


Mecanismo II

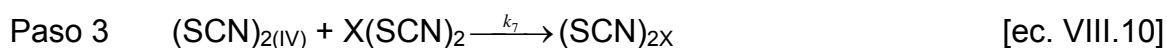
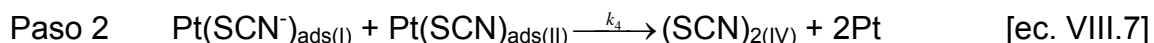
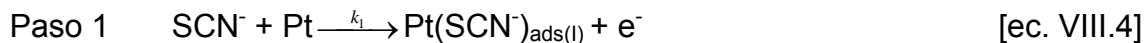




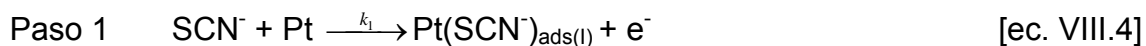
Mecanismo III



Mecanismo IV



Mecanismo V



De acuerdo a C. Martínez et al, el mecanismo V es posible solo si una densidad de corriente J_C es observada en la región I, zona (SPD H) o bien al potencial donde se realiza la desorción del hidrógeno sobre el Pt del estudio hecho por VC. Por lo cual, debido a que no se observó en la Figura VI.c. una magnitud de densidad de corriente cada vez mayor conforme se concentró el sistema de aditivo se puede decir que este mecanismo no se verifica en nuestro sistema.

Por lo tanto, de acuerdo a lo anterior el sistema estudiado aquí tiene solo 4 posibles mecanismos de oxidación del SCN^- .

VIII.3. Estudio electroquímico de la adsorción y oxidación del SCN^- por EIE:

V.I.3.a. Parte experimental:

El estudio electroquímico por EIE fue realizado en una celda convencional de 3 electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó platino policristalino, el electrodo de referencia fue calomel saturado (ECS) y contra electrodo una barra de grafito. Un

potenciostato/galvanostato (EG&G PAR modelo 263), fue utilizado bajo el control de un software (EG&G M270). En el cual, el potenciostato/galvanostato se acopló a un analizador de frecuencias (FRA; Solartron 1260). Las mediciones de EIE se realizaron a (1.15, 1.1, 1.05, 0.9, 0.8, 0.6, 0.55 y 0.5 V vs ENH).

El área geométrica del electrodo de platino fue de 0.1256 cm^2 . Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron preparadas en cada experimento con agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), utilizando ácido perclórico (Baker) y KSCN (Baker). Todos los potenciales fueron medidos con respecto al ECS a temperatura ambiente. La solución en la celda fue burbujeada con nitrógeno superpuro (Praxair) durante 30 minutos a una presión atmosférica equivalente a la del medio ambiente. La adsorción del tiocianato sobre el Pt fue estudiada a diferentes concentraciones ($0.01, 0.1, 1.0$ y $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ SCN}^-$). Todos los experimentos se realizaron por lo menos dos veces, para poder garantizar la reproducibilidad en las mediciones y dentro de una caja de Faraday con el propósito de eliminar corrientes parásitas. En el apéndice de esta tesis se muestra más detalladamente el tratamiento experimental del área electroactiva como de todo lo necesario con relación a esta técnica experimental para su utilización.

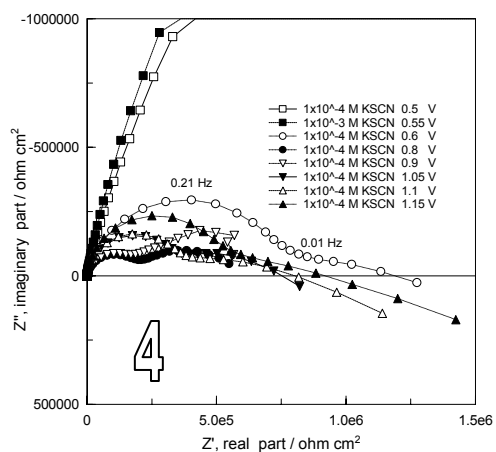
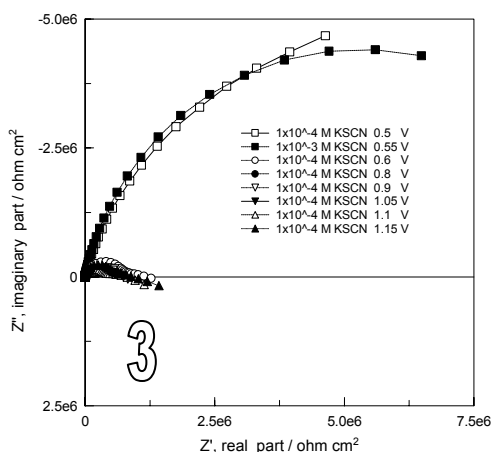
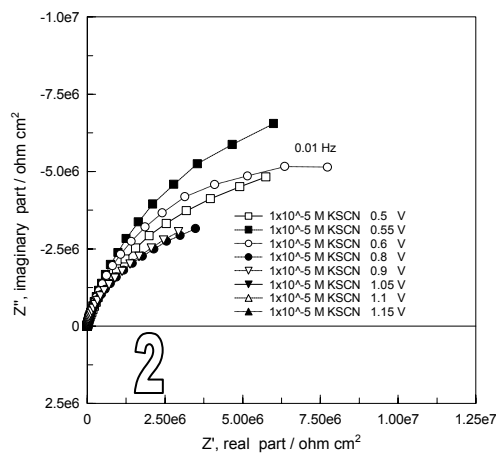
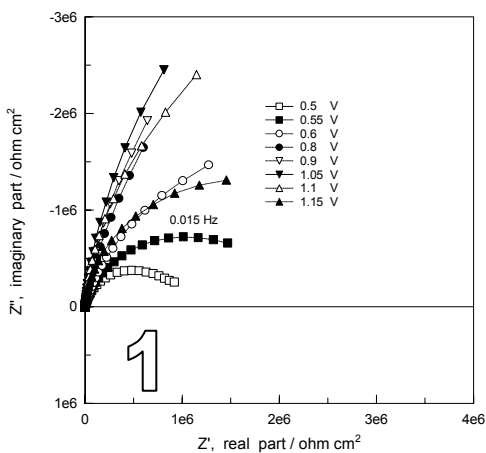
V.I.3.b. Resultados y discusión:

En la figura VIII.b. se muestran los espectros en el plano complejo (diagrama de Nyquist) de nuestro sistema.

Los valores de la resistencia a la transferencia de carga obtenidas del diagrama de Nyquist reflejan valores cercanos a los obtenidos de la inversa de la pendiente de los gráficos de inversión de potencial del VC a 1 mV / s , con la solución electrolítica y a los potenciales evaluados, estos valores se muestran en el apéndice A.VII.

En la figura VIII.b.2 se observa la respuesta en el plano complejo de impedancia de $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1 \times 10^{-5} \text{ M SCN}^-$, en el cual el comportamiento observado muestra que en todos los potenciales evaluados se ve un semicírculo capacitivo, por lo cual se sugiere que principalmente la electro-oxidación [ec. VIII.1] es la que se está efectuando junto con una contribución menor de la oxidación de tiocianato. Los gráficos de este sistema

en el estudio de inversión de potencial por VC a 1 mV / s muestran en la inversa de su pendiente, estrechos valores a los encontrados en la resistencia a la transferencia del diagrama de Nyquist VIII.b.2 (Apéndice A.VII); lo anterior es lo esperado para el cumplimiento del estado estacionario dentro del estudio electroquímico por EIE.



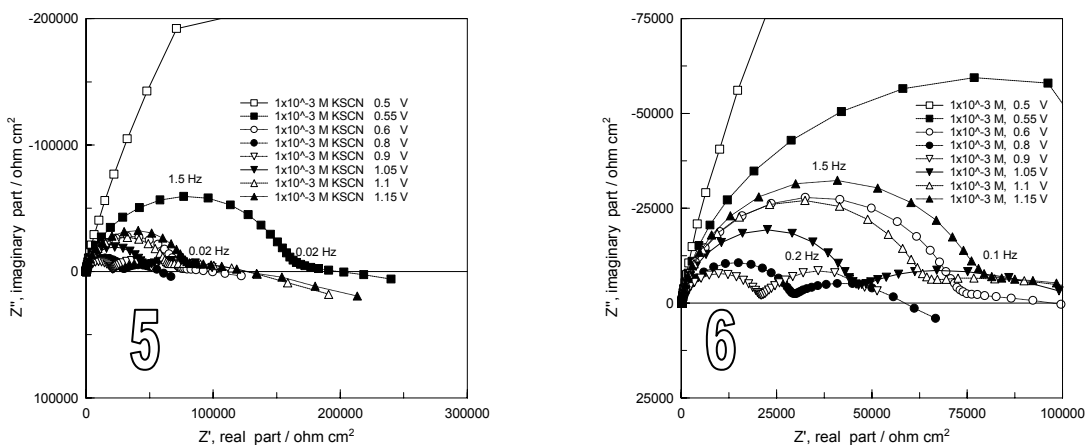
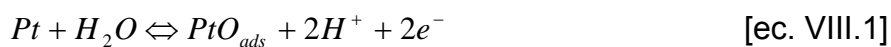


Figura VIII.b. Diagrama de Nyquist (gráfico en el plano complejo) para las siguientes soluciones de Pt. (1) solución electrolítica (0.1 M HClO₄); (2) 0.1 M HClO₄ + 1x10⁻⁵ SCN⁻; (3) 0.1 M HClO₄ + 1x10⁻⁴ SCN⁻; (4) Zoom de (3); (5) 0.1 M HClO₄ + 1x10⁻³ SCN⁻; (6) Zoom de (5). Evaluados a 0.5, 0.55, 0.6, 0.8, 0.9, 1.05, 1.1 y 1.15 V vs ENH con 10mV de modulación (amplitud).

En la figura VIII.b.1 el diagrama de Nyquist muestra el experimento de EIE a los potenciales estudiados del electrolito soporte. En todas las respuestas, se observa un semicírculo capacitivo, el cual es atribuido a la siguiente reacción electroquímica:



En la Figura VIII.b.3. y en los potenciales 0.5 y 0.55 V, se aprecia un semicírculo capacitivo, el cual se asocia al mismo comportamiento de la Figura VIII.b.2. Sin embargo, en la respuesta de los potenciales posteriores que son más anódicos de la Figura VIII.b.3, se logra apreciar más detalladamente por medio de un acercamiento de la misma, ello se muestra en la Figura VIII.b.4. Por lo tanto del gráfico que describe el sistema 0.1M HClO₄ + 1x10⁻⁴ M SCN⁻, se pueden apreciar dos constantes de tiempo, lo anterior podría ser atribuido a que en altas frecuencias el sistema muestra la misma oxidación del SCN⁻ que se muestra en los previos diagramas de Nyquist donde se encuentran bajas concentraciones de tiocianato, junto con la presencia de la electro-oxidación del PtO. En el caso de bajas frecuencias el espectro de impedancia muestra una oxidación diferente de SCN⁻; en otras palabras, el mecanismo de oxidación del aditivo cambia con la presencia de altas concentraciones del mismo en el sistema, lo

anterior porque el proceso observado a bajas frecuencias revela la necesidad de imponer diferente potencial en la interfase para oxidar el tiocianato.

En la figura VIII.b.5, se muestra el diagrama de Nyquist del sistema $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-3} \text{ M SCN}^-$, donde se observa un bucle a 0.5 V , lo cual se atribuye a la misma oxidación del sistema a bajas concentraciones de SCN^- , pero en los potenciales adicionales se ven dos constantes de tiempo, por lo cual se atribuye al mismo fenómeno presentado en sistema $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-4} \text{ M SCN}^-$, sólo que aquí la participación o la cantidad de oxidación del tiocianato es mayor, debido a que fue este sistema, el que presentó el estudio de EIS la más alta concentración. Para dar una mayor ilustración de esto, en la Figura VIII.b.6 se muestra un acercamiento de la Figura VIII.b.5. Es significativo mencionar que de la Figura VIII.b.6, el espectro de impedancia para 0.9 V , devela dos bucles de aproximadamente similar diámetro, por lo cual se podría decir, que en éste único caso es donde las dos resistencias a la transferencia de carga presentan similar magnitud. En adición a este caso, a 0.9 V es cuando se favorece más las dos posibles oxidaciones diferentes que presenta el tiocianato, es decir la barrera energética del complejo activado es menor a este potencial.

Lectores que tengan una amplia experiencia en el análisis de espectros de impedancia con representación en diagrama de Nyquist, podarán advertir que en la Figura VIII.b números 4 y 5, se puede ver que a bajas frecuencias las curvas no reflejan espectros familiares, esto es que ciertamente la respuesta no es habitualmente conocida o reportada en los trabajos publicados en journals. Por lo anterior puede pensarse que a bajas frecuencias el equipo está presentando ruido por corrientes parásitas, o bien las mediciones de impedancia en el sistema pueden arrojar gran incertidumbre por desestabilización en la corriente del sistema al medirla. Sin embargo, gracias al tratamiento de los datos experimentales mediante las Transformadas de Kramers Kronig, se puede decir que los datos son confiables en cuanto a su causalidad, ya que de dicha evaluación se logra reportar en el apéndice A.IX, la suma de los cuadrados de los residuales; esto es, considerando tanto la contribución en la parte real, imaginaria y la suma de ambos a través del residual de su complejo o residual total. Asimismo, los porcentajes de error de las impedancias imaginarias y reales reflejan valores estimablemente bajos, o bien aceptables. De este análisis se puede concluir que el sistema de estudio cumple con la teoría de sistemas lineales,

esto significaría que las mediciones de impedancia realizadas por la técnica EIE son confiables, a pesar de que los diagramas de Nyquist de las Figuras VIII.b 4 y 5 muestren una respuesta no muy conocida o familiar con lo reportado comúnmente. Así pues, el diagnóstico final de dicha evaluación por las transformadas Kramers Kronig, refleja una inexistencia de desestabilización o incertidumbre en las mediciones de nuestro sistema, o bien el sistema cumple con el criterio de causalidad.

De acuerdo a las Tablas VIII.a, VIII.b, VIII.c y VIII.d. se puede apreciar el ejercicio de comparación visual o método de patrón de reconocimiento según Digby Macdonald (9), realizado con el propósito de discernir cual de los 4 mecanismos de reacción refleja un mejor ajuste a los experimentos de EIE. Es por ello que los espectros se visualizan en una dimensión que permita dentro de las tablas tal comparación.

TABLA VIII.a. Diagrama de Nyquist (gráficos en el plano complejo de impedancia) de los modelados y experimento para solución electrolítica 0.1M ClO₄.

Mecanismo Potencial (vs ENH)	I	II	III	IV	Experimento
0.5 V					
0.55V					
0.6 V					
0.8 V					
0.9 V					
1.05 V					
1.1 V					
1.15 V					

TABLA VIII.b. Diagrama de Nyquist (gráficos en el plano complejo de impedancia) de los modelados y experimento para $0.1M ClO_4 + 1 \times 10^{-5} M SCN^-$.

Mecanismo Potencial (vs ENH)	I	II	III	IV	Experimento
0.5 V					
0.55V					
0.6 V					
0.8 V					
0.9 V					
1.05 V					
1.1 V					
1.15 V					

TABLA VIII.c. Diagrama de Nyquist (gráficos en el plano complejo de impedancia) de los modelados y experimento para 0.1M ClO₄⁻ + 1x10⁻⁴M SCN⁻.

Mecanismo Potencial (vs ENH)	I	II	III	IV	Experimento
0.5 V					
0.55V					
0.6 V					
0.8 V					
0.9 V					
1.05 V					
1.1 V					
1.15 V					

TABLA VIII.d. Diagrama de Nyquist (gráficos en el plano complejo de impedancia) de los modelados y experimento para $0.1M ClO_4 + 1 \times 10^{-3}M SCN^-$.

Mecanismo Potencial (vs ENH)	I	II	III	IV	Experimento
0.5 V					
0.55V					
0.6 V					
0.8 V					
0.9 V					
1.05 V					
1.1 V					
1.15 V					

En estas 4 tablas se puede apreciar claramente que los mecanismos de reacción o modelos I y II son los que brindan un mejor ajuste con respecto a los datos experimentales, Sin embargo, en la tabla VIII.c, el mecanismo I refleja la presencia de dos bucles en potenciales más anódicos, por lo cual podría decirse que este mecanismo es el que brindaría un mejor ajuste con respecto a los experimentos. No obstante, a pesar de tener muy buenos ajustes con el mecanismo I, en casi todos los potenciales evaluados, se puede apreciar, de una forma más rigurosa que en el caso de tener potenciales más anódicos y en bajas frecuencias el ajuste se aleja con respecto a la respuesta que refleja el experimento.

Con el propósito de apreciar de una forma más detallada qué tan bueno es el ajuste presentado en el mecanismo I con relación al experimento, en la Figura VIII.c se muestra como ejemplo, un gráfico en el plano complejo de impedancia diagrama de Nyquist, del sistema $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-5}\text{M SCN}^-$,

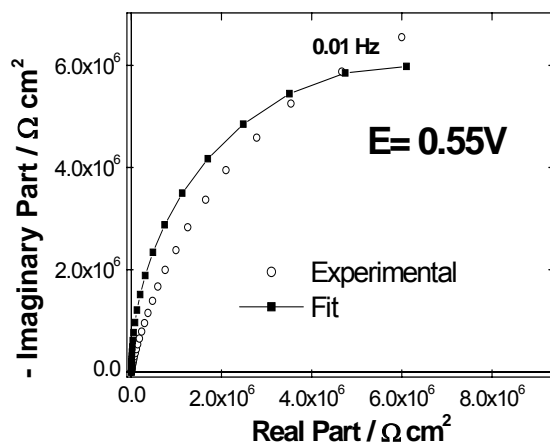


Figura VIII.c. Diagrama de Nyquist (gráfico en el plano complejo de impedancia) de $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-5}\text{M SCN}^-$, a 0.55V vs ENH. Representación en círculos son los datos experimentales y los cuadrados con línea sólida muestra el ajuste del mecanismo I.

Para los rigoristas en el manejo de la experimentación por EIE, que coinciden en que es mejor evaluar lo bueno que puede ser el ajuste del mecanismo I, por medio del grafico de Bode, se ha considerado mostrar en la Figuras VIII.d, 1 y 2, el mismo sistema de la figura VIII.c.

Dichos diagramas de bode de la Figuras VIII. 1 y 2, reflejan un ajuste cercano del mecanismo I con el experimento. Más aún, es recomendable mencionar que el diagrama de bode vs ángulo de fase, es para los experimentados en EIE, el diagrama más sensible, es decir, que sí este refleja una cercana relación del mecanismo I con los datos experimentales es entonces un buen indicio de que el ajuste es bueno. No obstante para tener una apreciación cuantitativa de los ajustes se muestra a continuación la tabla e.

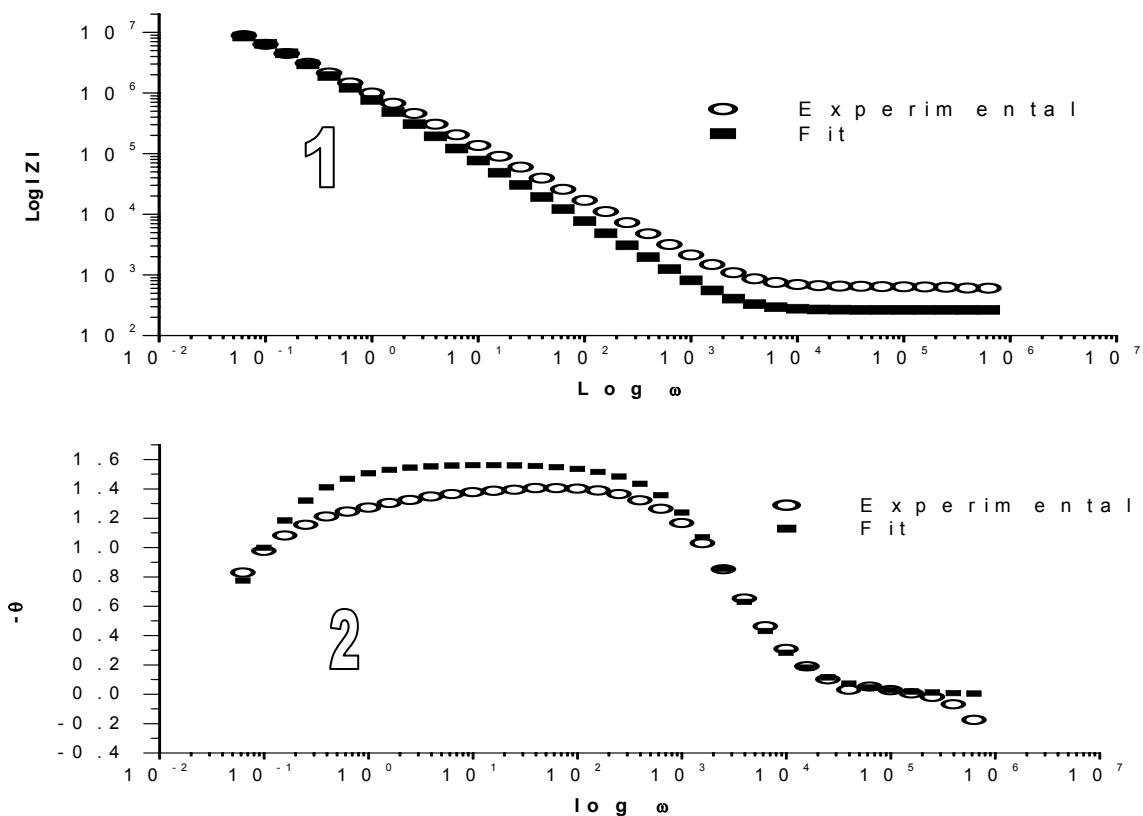


Figura VIII.d. Diagrama de Bode (gráfico en la ventana de tiempo⁻¹ angular) de 0.1M HClO₄ + 1x10⁻⁵M SCN⁻, a 0.55V vs ENH. (1) Representación del modulo, $|Z|$ vs frecuencia angular, ω ; (2) Representación del ángulo de fase, $-\theta$ vs frecuencia angular, ω . Representación en círculos son los datos experimentales y los cuadrados muestra el ajuste del mecanismo I.

Tabla VIII.e: Coeficientes de correlación de los conjuntos de datos Z' y $-Z''$, R^2 cuadrado del coeficiente del momento de correlación del producto Pearson del los puntos dados. Mecanismo I

E vs ENH	0.1 M HClO ₄ = S _O		S _O + 10 ⁻⁵ M SCN ⁻		S _O + 10 ⁻⁴ M SCN ⁻		S _O + 10 ⁻³ M SCN ⁻	
	Coef. Correl.	Coef. R ²	Coef. Correl.	Coef. R ²	Coef. Correl.	Coef. R ²	Coef. Correl.	Coef. R ²
0.5 V	0.994	0.988	0.992	0.985	0.988	0.976	0.983	0.967
0.55 V	0.993	0.986	0.995	0.991	0.993	0.985	0.985	0.969
0.6 V	0.994	0.988	0.996	0.992	0.977	0.955	0.979	0.957
0.8 V	0.997	0.994	0.986	0.972	0.926	0.858	0.941	0.886
0.9 V	0.998	0.997	0.989	0.977	0.925	0.855	0.923	0.851
1.05 V	0.999	0.998	0.988	0.988	0.989	0.977	0.949	0.900
1.1 V	0.999	0.999	0.990	0.979	0.966	0.966	0.914	0.835
1.15 V	0.996	0.991	0.994	0.988	0.968	0.936	0.927	0.860

La tabla VIII. e. muestra claramente que los valores de coeficientes de correlación y R^2 son mejores o cercanos a la unidad cuando el sistema tiene bajas concentraciones de tiocianato, o bien a potenciales más catódicos < 0.6 V vs ENH.

Debido a que los mecanismos de reacción II, III y IV, no reflejan un buen ajuste en comparación con el mecanismo I, no se considera adecuado reportar los parámetros electroquímicos de estos, por tanto, solo se reporta los parámetros electroquímicos del mecanismo I en las tablas VIII.f, VIII.g, VIII.h y VIII.i.

Los parámetros electroquímicos mostrados en la tabla VIII.f corresponden a la solución electrolítica. Los valores asociados a la resistencia a la solución R_s es comúnmente reportada en diversos sistemas electroquímicos; las constantes cinéticas k_1 y k_2 reflejarían que dichas etapas de reacción se realizan de forma rápida y por tanto la etapa limitante es la tercera, ya que k_3 corresponde a una etapa lenta. Sin embargo, por los valores reportados de dichas constantes cinéticas, se deduce que claramente estas no reflejan que el mecanismo I se pueda llevar a cabo en solución electrolítica, ya que propiamente sería imposible el desarrollo de las reacciones electrocinéticas [ec. VIII.4, 5 y 6].

TABLA VIII.f. Parámetros de ajuste para el mecanismo I, solución electrolítica 0.1M HClO₄.

Variables del ajuste a diferentes potenciales (vs ENH)	0.5 V	0.55 V	0.6 V	0.8 V	0.9 V	1.05 V	1.1 V	1.15 V
R_s / Ω	300	300	300	274.8	299.2	291.3	300	264.7
k_1	3.4×10^{15}	2.5×10^{15}	2.3×10^{14}	5.7×10^{15}	6.0×10^{15}	9.7×10^{15}	3.5×10^{14}	3.3×10^{15}
k_2	3.5×10^{15}	5.3×10^{15}	7.8×10^{13}	5.1×10^{15}	7.1×10^{14}	2.7×10^{15}	5.3×10^{15}	5.3×10^{15}
k_3	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-13}	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-16}	1.0×10^{-16}
$\beta / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	9.3×10^{12}	6.5×10^{12}	7.2×10^{12}	7.9×10^{12}	1.2×10^{12}	6.5×10^{12}	6.3×10^{12}	4.0×10^{12}
b_1 / V	18.8	11.0	19.2	9.2	8.2	7.1	9.4	7.8
b_2 / V	61.6	88.2	25.1	24.3	50.6	55.7	62.7	83.1
b_3 / V	56.1	55.3	14.1	21.2	37.3	8.2	7.4	21.6
$D / \text{mol cm}^{-3}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	3.2	3.6	6.0	7.9	7.2	5.6	5.2	6.4

Para el caso de las 3 pendientes de Tafel b_1 , b_2 y b_3 , se puede apreciar que éstas son positivas, esto hablaría del desarrollo de una oxidación, ya que el signo de estas pendientes está implicando la rama anódica. Para β , que es el área por mol de sustrato disponible, para reaccionar, se reportan valores estimados a los comúnmente reportados. D , que es la concentración o molaridad del dímero de tiocianato $(\text{SCN})_2$ se

reporta como cero, lo cual refleja que efectivamente para este sistema, no se tiene la presencia del aditivo. En cuanto a la capacitancia a la doble capa electroquímica de nuestro sustrato C_{dl} se reportan valores razonables a los que se podría tener en nuestro sistema.

TABLA VIII.g. Parámetros de ajuste para el mecanismo I, 0.1M HClO₄ + 1x10⁻⁵M SCN⁻.

Variables del ajuste a diferentes potenciales (vs ENH)	0.5 V	0.55 V	0.6 V	0.8 V	0.9 V	1.05 V	1.1 V	1.15 V
R_s / Ω	240.8	262.4	300	282.9	298.2	250.6	293.7	268.4
k_1	7.8×10^{15}	2.3×10^{15}	2.6×10^{15}	4.5×10^{15}	3.1×10^{15}	7.8×10^{15}	1.5×10^{15}	5.3×10^{15}
k_2	8.4×10^{-14}	6.7×10^{-14}	3.9×10^{-14}	5.1×10^{-14}	8.2×10^{-14}	6.7×10^{-14}	7.7×10^{-14}	3.2×10^{-14}
k_3	9.4×10^{-14}	1.0×10^{-16}	4.6×10^{-14}	2.1×10^{-15}	9.8×10^{-14}	7.1×10^{-14}	1.7×10^{-14}	4.9×10^{-14}
$\beta / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	2.7×10^{12}	6.5×10^{12}	3.6×10^{12}	3.9×10^{11}	3.1×10^{12}	1.6×10^{12}	8.9×10^{12}	5.2×10^{12}
b_1 / V	8.0	6.3	64.3	63.1	29.0	8.4	20.0	54.2
b_2 / V	26.2	88.2	23.1	19.2	14.6	13.4	11.1	11.5
b_3 / V	27.4	52.3	28.2	15.7	22.7	25.4	27.4	12.6
$D / \text{mol cm}^{-3}$	2.0×10^{-4}	9.4×10^{-4}	2.6×10^{-4}	9.3×10^{-4}	8.8×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.7×10^{-4}	7.2×10^{-4}
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1.2	3.7	0.9	1.7	2.4	2.8	2.8	2.5

Para la tabla VIII.g, la constante cinética k_1 reflejaría que la etapa 1 de la reacción total se realiza de forma rápida, y por tanto las etapas limitantes son la segunda y tercera, ya que k_2 y k_3 corresponden a etapas lentas. En el análisis de las 3 pendientes de Tafel b_1 , b_2 y b_3 , se observa que estas son positivas, por lo que se sugeriría que estas reflejan la oxidación del SCN⁻ o bien son las pendientes de la rama anódica. Los valores de D que refleja la concentración de (SCN)₂ muestran valores mayores a la concentración de SCN⁻ en el sistema, esto sólo puede ser posible, si consideramos que la concentración de este dímero es únicamente asociada a una concentración interfacial, por lo que podría ser mayor a la que se tiene de tiocianato en el seno de la solución.

En la tabla VIII.h, la constante cinética k_1 reflejaría que la etapa 1 de la reacción total del mecanismo I se realiza de forma lenta para los potenciales más catódicos, mostrándose así para estos potenciales como la etapa limitante. Posteriormente dicha constante refleja a potenciales mayores a 1.05 V vs ENH una etapa 1 muy rápida, por lo tanto se puede sugerir que el potencial es crítico para favorecer la reacción [ec. VIII.8], ya que por la imposición de potenciales más anódicos se puede decir que la barrera energética del complejo activado se vence. En cuanto a la etapa 2, la constante cinética k_2 , refleja valores con magnitudes altas en todos los potenciales, lo cual daría

indicio de que la reacción [ec. VIII.5] se ve favorecida en todo momento. De los valores reportados de la constante cinética k_3 , se aprecia que esta etapa se desarrolla de forma muy lenta, por lo que a potenciales mayores a 1.05 V vs ENH, la reacción [ec. VIII.6] es la limitante en la oxidación del SCN^- . En el análisis de las 3 pendientes de Tafel b_1 , b_2 y b_3 , se observa que éstas son positivas, por lo que se sugeriría que éstas reflejan la oxidación del SCN^- o bien son las pendientes de la rama anódica. En adición a esta tabla, se puede apreciar que en el potencial 0.55V vs ENH, se tiene una concentración de D, es decir $(\text{SCN})_2$, menor a la que se encuentra de SCN^- en el seno de la solución, y en los demás potenciales una concentración mayor del dímero. Estas magnitudes pueden ser explicables, si consideramos que la concentración de $(\text{SCN})_2$ puede ser diferente en la interfase con respecto al seno de la solución.

TABLA VIII.h. Parámetros de ajuste para el mecanismo I, 0.1M HClO_4 + 1×10^{-4} M SCN^- .

Variables del ajuste a diferentes potenciales (vs ENH)	0.5 V	0.55 V	0.6 V	0.8 V	0.9 V	1.05 V	1.1 V	1.15 V
R_S / Ω	220	167.5	300	198	230	281.2	281.4	279.8
k_1	2.8×10^{-15}	6.5×10^{-15}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	2.6×10^{-14}	4.9×10^{15}	2.8×10^{15}	4.8×10^{15}
k_2	7.1×10^{15}	1.9×10^{15}	2.5×10^{15}	1.0×10^{15}	3.9×10^{15}	4.3×10^{15}	3.7×10^{15}	4.4×10^{15}
k_3	1.5×10^{-10}	6.9×10^{-9}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	3.1×10^{-10}	3.4×10^{-15}	3.2×10^{-13}	3.7×10^{-15}
$\beta / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	8.3×10^{12}	5.2×10^{12}	9.3×10^{12}	3.2×10^{12}	2.3×10^{12}	6.5×10^{12}	4.2×10^{12}	6.7×10^{12}
b_1 / V	83.3	73.6	71.4	53.7	41.4	4.8	4.2	4.6
b_2 / V	47.2	94.6	42.4	24.3	24.3	2.5	2.8	2.2
b_3 / V	36.5	4.9	2.4	44.7	44.7	2.2	2.3	1.9
$D / \text{mol cm}^{-3}$	1.0×10^{-3}	7.1×10^{-4}	4.9×10^{-5}	9.9×10^{-4}	5.5×10^{-4}	4.5×10^{-4}	4.9×10^{-4}	4.3×10^{-4}
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1.3	0.9	0.9	1.7	9.9	1.3	7.2	1.2

TABLA VIII.i. Parámetros de ajuste para el mecanismo I, 0.1M HClO_4 + 1×10^{-3} M SCN^- .

Variables del ajuste a diferentes potenciales (vs ENH)	0.5 V	0.55 V	0.6 V	0.8 V	0.9 V	1.05 V	1.1 V	1.15 V
R_S / Ω	245.9	298.4	283.5	300	268.6	300	245.1	255.3
k_1	9.8×10^{-15}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	4.4×10^{-15}
k_2	7.8×10^{15}	8.6×10^{15}	7.8×10^{15}	6.7×10^{15}	5.2×10^{15}	9.2×10^{15}	7.4×10^{15}	6.7×10^{14}
k_3	7.7×10^{-9}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-16}	2.8×10^{-14}	1×10^{-16}	3.7×10^{-14}
$\beta / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	1.2×10^{12}	8.7×10^{12}	3.9×10^{12}	8×10^{12}	2.9×10^{12}	7.1×10^{12}	3.4×10^{12}	9.3×10^{12}
b_1 / V	74.4	71.0	63.9	47.4	42.3	36.3	35.7	30.9
b_2 / V	31.3	56.1	90.6	65.5	44.3	74.8	18.8	10.7
b_3 / V	10.7	57.6	56.5	40.8	35.7	15.0	30.0	14.2
$D / \text{mol cm}^{-3}$	6.3×10^{-4}	9.9×10^{-4}	7.6×10^{-5}	2.3×10^{-4}	1×10^{-3}	1.4×10^{-5}	7.2×10^{-4}	7×10^{-4}
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1.7	0.8	0.5	0.5	0.9	1.0	1.3	1.8

En la tabla VIII.i. la constante cinética k_1 , refleja magnitudes muy pequeñas, lo cual se le atribuye que la etapa 1 del mecanismo I es limitante. Posteriormente se observa

una constante cinética K_2 de valores altos asociados a que la etapa 2 se ve favorecida. En el caso de la constante cinética K_3 se ven valores de magnitud pequeña, por lo que la etapa 3 es muy lenta. El análisis de las 3 pendientes de Tafel b_1 , b_2 y b_3 , muestra que éstas son positivas, por lo que se sugiere que éstas reflejan la oxidación del SCN^- o bien son las pendientes de la rama anódica. Los valores de D , muestran que el dímero de tiocianato tiene una concentración interfacial menor de SCN^- a la que se encuentran en el seno de la solución.

Por último los valores de R_s , β y C_{dl} , en las tablas VIII.g, VIII.i y VIII.h, no reflejan un significativo cambio, por lo cual los parámetros reportados de la resistencia a la solución son muy factibles de encontrar en diversos sistemas. β , a su vez es una constante química que como tal no cambia de magnitud en estas tablas, y por tanto, el área por mol de nuestro sustrato es lo esperado. Y finalmente se pueden tener numerosos sistemas con valores de capacitancias a la doble capa electroquímica que estamos reportando.

VIII.4. Conclusiones.

El estudio de EIE, refleja que la adsorción y oxidación del SCN^- tiene un mejor ajuste con el mecanismo I, con excepción de los estudios hechos a potenciales más anódicos en la región de bajas frecuencias.

Los parámetros electroquímicos de este mecanismo sintetizan que cuando el sistema se encuentra a la más baja concentración de tiocianato se ve favorecida la etapa 1 del mecanismo, y por tanto las etapas 2 y 3, se desarrollan de forma lenta. A su vez cuando el sistema se encuentra a la concentración más altas de SCN^- se ve que la etapa 1 es la más lenta, posteriormente la etapa 2 es rápida y finalmente la etapa 3 es lenta.

En todos los casos se reportan las pendientes de Tafel con valores positivos, los cuales están asociados a la rama anódica y ello revela una oxidación. Los valores reportados de R_s , β y C_{dl} , son los esperados de acuerdo a un sistema electroquímico típico. La concentración del $(\text{SCN})_2$ interfacial, es mayor a la del tiocianato en el seno

de la solución, solamente cuando el sistema se encuentra a concentraciones bajas de aditivo.

Las funciones de transferencia para los 4 mecanismos develaron una significativa sensibilidad a las variables k_1 , k_2 , k_3 , b_1 , b_2 y b_3 . Finalmente las magnitudes de k_1 , k_2 y k_3 , cambian de forma muy considerable con tan solo cambiar el sistema a diferentes concentraciones de tiocianato, ello implicaría analizar más detalladamente con más estudios si el mecanismo I escrito por C. Martínez es realmente factible. Ya que, este mecanismo I no explica consistentemente el comportamiento de la oxidación del SCN^- , debido a que las constantes electrocinéticas estimadas muestran, de una etapa a otra, en las diversas concentraciones de SCN^- y a un mismo potencial suministrado, un significativo cambio de magnitud. Lo anterior no es congruente, ya que k_1 , k_2 y k_3 no dependen de la concentración de SCN^- , excepto en bajas concentraciones de tiocianato (1×10^{-5} M), donde no se ven cambios significativos de una constante electrocinética a otra, y que por tanto el mecanismo I solo se vería como válido a bajas concentraciones $[\text{SCN}^-] < 1 \times 10^{-5}$ M o bien catódicos potenciales $< E = 0.6$ V vs ENH.

VIII.5 Referencias.

1. R. Gauguin et al. 42 (1945) 136.
2. R. Gauguin et al. Ann Chim (12) 4 (1949) 832.
3. R. Gauguin et al, Anal. Chim. Acta, 5, 200 (1951).
4. F. C. Anson et al, J. Electroanal. Chem 13 (1967) 35-43.
5. D. Holtzen et al, Analytica Chimica Acta, 69 (1974) 153-160.
6. A. Tadjeddine, Electrochimica Acta V36 N11/12 pp 1849, 1991.
7. Eugene Y. Cao et al, J. Electroanal Chem 339 (1992) 311-325.
8. C. Martinez et al, Electrochimica Acta, 1972, V17 pp 2153.
9. Digby D. Macdonald, Electrochimica Acta, 51 (2006) 1376-1388.
10. D. M. Novak, B. E. Conway, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 77 (1981) 2341.
11. A. Zolfaghari, B. E. Conway, G. Jerkiewicz, Electrochim. Acta 47 (2002).

CAPÍTULO IX

IX. Epílogo general y perspectivas

The characterization of surfaces, interfaces and thin films is a most elaborate and often difficult task.

-M. Grasserbauer & H.W. Werver-

Analysis of Microelectronic Material and Devices, Wiley 1991

IX.1. Conclusiones generales.

Con respecto al número de sitios activos bloqueados del sustrato por los aditivos, apreciamos que la hipótesis uno planteada en esta tesis es verdadera, ya que el tiocianato bloqueó más sitios activos que el citrato, tanto en el proceso de adsorción y desorción del hidrógeno como en el proceso de formación del PtO.

Por la comparación en el número de sitios activos bloqueados por molécula de aditivo, se observó que el citrato ocupa más sitios activos en la interfase que el tiocianato, por tanto la hipótesis 2 que se planeo para este trabajo se aprueba como verdadera.

Por los estudios de Voltametría Cíclica y Lineal, se observó que el potencial al cual se adsorbió el tiocianato y citrato fue el potencial de circuito abierto, por lo cual ambos aditivos manifestaron aproximadamente el mismo sobrepotencial de adsorción, evidenciándose con ello la misma cantidad de energía libre necesaria para provocar la reacción de adsorción en el complejo activado.

Por el estudio de VC con las diversas concentraciones de citrato, se observó un desplazamiento en dirección catódica de los picos, asociado a los sitios de mayor energía de enlace de adsorción y desorción de hidrógeno; tal efecto desfavorece los procesos asociados a dichos picos.

Por el estudio de Voltametría Cíclica se aprecia una inhibición en los picos de mayor y menor energía de enlace del proceso de adsorción y desorción de hidrógeno por el tiocianato, ello indicaría que se adsorbe este aditivo más fuerte que el citrato en la interfase. Lo anterior significaría que para propósitos de una electrodeposición de un metal, el efecto de la evolución de hidrógeno se vería inhibido por la presencia del tiocianato, y desplazaría los potenciales de reducción a valores más catódicos. Ello en conjunto brindaría la posibilidad de poder tener un mejor control en el proceso de nucleación de los adatomos y posteriormente el depósito masivo.

De los mecanismos ensayados, el mecanismo I fue el que mostró un mejor ajuste a los datos experimentales. Sin embargo, el mecanismo I propuesto por C. Martínez, no

explica consistentemente el comportamiento de la oxidación del SCN^- , debido a que las constantes electrocinéticas estimadas muestran, de una etapa a otra, en las diversas concentraciones de SCN^- y a un mismo potencial suministrado, un significativo cambio de magnitud. Lo anterior no es congruente, ya que k_1 , k_2 y k_3 no dependen de la concentración de SCN^- , excepto en bajas concentraciones de tiocianato (1×10^{-5} M), donde no se ven cambios significativos de una constante electrocinética a otra.

IX.2. Perspectivas.

Alicia: Hola, podría decirme ¿Qué camino debo seguir?

Gato Cheshire: Todo de pende, ¿a donde quieres ir?

Alicia: A donde sea esta bien para mí.

Gato Cheshire: Entonces cualquier camino que tomes es bueno.

Charles Lutwige Dodgson “Lewis Carroll”

[Dialogo del cuento “Alicia en el País de las Maravillas”, 1865]

Por los diálogos escritos en su obra, “Alicia en el País de las Maravillas”, el celebre matemático ingles Ch. Lutwige, mejor conocido por el seudónimo: Lewis Carroll, explica muy claramente, porque es importante primeramente establecer cuales son los objetivos a buscar en cualquier trabajo; por ello, sí eximir de la presente tesis el ejercicio de buscar nuevos cometidos, el autor de la misma recomienda con base a lo descrito en el presente epílogo, la sugerencia de poder establecer futuros trabajos encaminados a el estudio electrocinético y posterior caracterización del codepósito de Zn y Mn. Lo anterior como requisito para ingresar a una segunda etapa donde se pueda establecer que uno de estos dos aditivos es mejor para formar la aleación. No obstante se sugiere en la codepositación comenzar con el tiocianato como aditivo, ya que éste recubrió más sitios activos en la adsorción y desorción del hidrógeno. Así pues podríamos sugerir como una hipótesis a considerar en este posterior estudio, que el tiocianato facilita un mejor control en el proceso de nucleación y deposito masivo de la coalición en comparación al citrato. En adición, se alude emplear simultáneamente ambos aditivos para observar el conjunto efecto de estos en las coaliciones.

Asimismo, es importante establecer un mecanismo de adsorción y oxidación del tiocianato para todo el intervalo de concentraciones empleadas a fin de establecer una

completa explicación de lo que sucede en la interfase metal solución. Ello partiendo de un mecanismo propuesto que es similar al mecanismo I y II, ya que en gran medida el primero reflejó un mejor ajuste.

Sin embargo no hay que olvidar, que en el planteamiento del mejor método a seguir para cualquier sistema, se tiene que buscar que éste sea lo más interesantemente posible, y para lograrlo el biólogo Jacques Monod sugiere “que hay que poner el dedo siempre en una paradoja”, y que mejor diría Lewis Carroll, sí ésta proviene de la imaginación creativa de nuestros sueños.

APÉDICES

I believe that the best advice that I can give you in order to be successful in your live is that you work with earnestness. The arduous work, your personality and the way of how you approximate to the world is more important than your net intelligence. I have seen a lot of people whom are very intelligent not reach success in the thing that they have proposed, and I have also seen a lot of people that they were not so intelligent be very successful. I believe that if one has the conviction of work with earnestness, one's really motivate and one is interesting in the thing that one does, then one can be very successful.

- Allen J. Bard -

[Cátedra Neal R. Amundson, Diciembre 1 y 2, 2003, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías Universidad de Guadalajara].

Apéndice. A.I. Cálculo del área electroactiva del electrodo de trabajo para Pt.

En los estudios electroquímicos es relevante poder conocer la densidad de corriente que esta asociada a la superficie del electrodo, lugar donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y oxidación. Esta densidad de corriente tiene relación directa con el área electroactiva del mismo. Por ello al hablar del área electroactiva, se define como el área activa que tiene la superficie, es decir que ésta área manifiesta una relación con los sitios activos libres de reaccionar en la superficie del electrodo.

Uno de los métodos más comunes para determinar el área electroactiva de los electrodos de Pt, Rh e Ir, se basa en los procesos de electroadsorción de hidrógenos (H) y/o oxígeno (O) (1). El método se basa en determinar el número de átomos adsorbidos, previo conocimiento de la estequiometría de adsorción M(metal)-H o M-O, los cuales hacen posible determinar el número de sitios activos sobre la superficie expuesta y, por consiguiente, del área del electrodo.

En ésta tesis se empleó el método basado en el proceso de electrodesorción de hidrógeno para el Pt, ya que como tal la adsorción y desorción de hidrógeno conlleva una reacción electroquímicamente reversible y con ello la carga de desorción es aceptablemente similar a la carga de adsorción del mismo. De esta manera, el procedimiento consiste en hacer las mediciones de la cantidad de hidrógeno desorbido (Q_{des}^H) utilizando el método electroquímico de Voltametría Cíclica (VC). Por lo tanto, la carga que está involucrada en el proceso de electrodesorción del hidrógeno será equivalente, de acuerdo a la ley de Faraday, a la cantidad de especie desorbida, de forma que ésta carga pueda ser relacionada con la fracción cubierta (θ) por el hidrógeno sobre la superficie del electrodo. Para el caso particular de la adsorción de hidrógeno, la fracción cubierta se define como:

$$\theta = \frac{Q_{des}^H}{Q_{teorico}} \quad [\text{ec.AI. 1}]$$

Donde, ($Q_{teorico}$) es la carga involucrada para la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido, (Q_{des}^H) es la cantidad de carga obtenida de forma experimental por medio de la integral de la voltametría en el estudio de VC, y que está asociada a la

electrodesorción del hidrógeno en $\mu\text{C cm}^{-2}$. Ello se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$Q_{des}^H \cong \int_{0.009 \text{ V}}^{0.341 \text{ V}} j_{des}^H dE \quad \text{E vs ENH} \quad [\text{ec.AI. 2}]$$

De esta fórmula se puede apreciar que la integral está definida en el intervalo donde únicamente existe una contribución de carga por la reacción de desorción de hidrógeno. Ya que como tal no se debe tomar en cuenta las contribuciones de la carga de la doble capa electroquímica o bien, la carga asociada a la evolución del hidrógeno. En adición a éste cálculo es factible hacer una extrapolación de la densidad de carga asociada a la doble capa, ya que ésta es constante en el intervalo en donde el proceso de adsorción de hidrógeno tiene lugar (2). En la Figura A.I.1, se muestra la forma de evaluar la integral de la ecuación [ec.AI. 2].

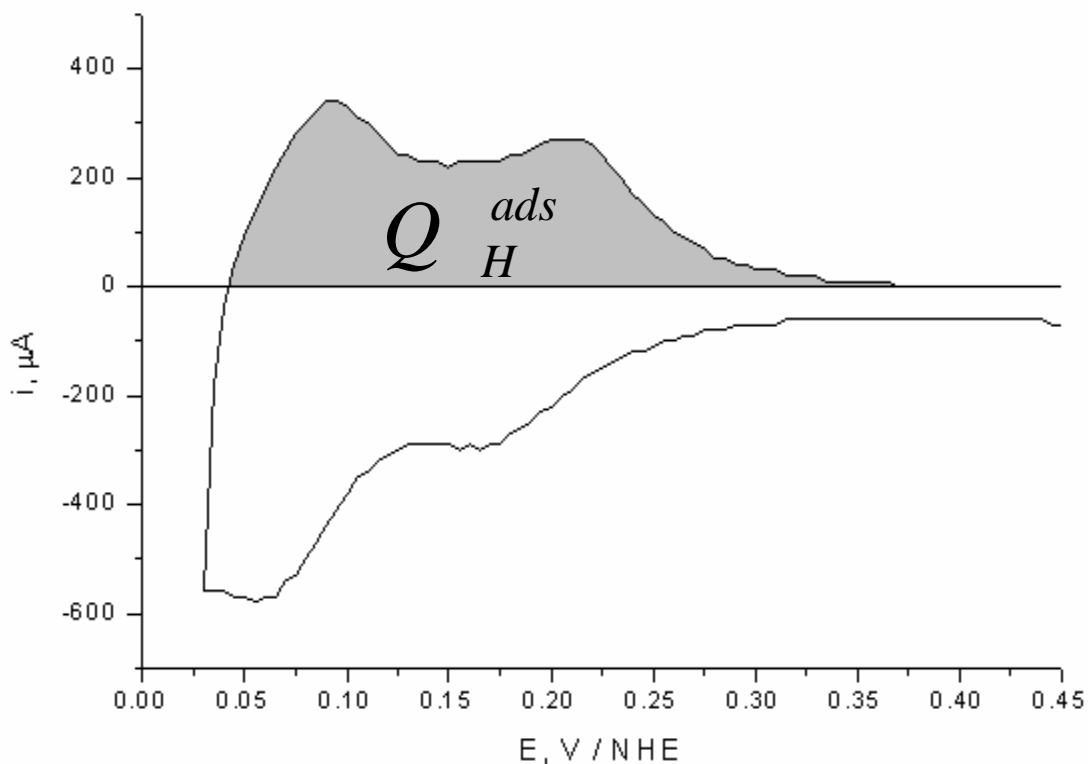


Figura A.I.1. Voltametría por VC en el intervalo de la reacción de adsorción y desorción del hidrógeno en 0.5 M H_2SO_4 en Pt, a 50 mVs^{-1} .

El área electroactiva de la superficie está relacionada con los sitios activos del platino, y por tanto en estos sitios activos es donde se puede llevar a cabo la transferencia electrónica. Por lo que la determinación del área electroactiva se obtiene

por medio de la conversión de la cantidad de carga involucrada para la formación de una monocapa de hidrógeno desorbido. Cuando se consideran superficies policristalinas, se asume que la superficie esta constituida por una distribución igual de los tres planos. Biegler recomienda que se tome el valor de $210\mu\text{C cm}^{-2}$, como el estándar o convencional para el platino (3). El grado de recubrimiento (θ) para el Pt en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ es de 0.77 (1).

De esta forma el área electroactiva del electrodo se determina a partir de las siguientes expresiones:

$$Q_{desSA}^H = \frac{Q_{des}^H}{0.77} \quad [\text{ec.AI. 3}]$$

$$A_{EA} = \frac{Q_{desSA}^H}{210 \mu\text{Ccm}^{-2}} \quad [\text{ec.AI. 4}]$$

El factor de rugosidad del electrodo, es útil para comprar el área geométrica con el área electroactiva y puede se a partir de la siguiente ecuación.

$$F_r = \frac{A_{EA}}{A_{geométrica}} \quad [\text{ec.AI. 5}]$$

Donde, (A_{EA}) es el área electroactiva del electrodo en cm^2 , y ($A_{geométrica}$) es el área geométrica del electrodo en cm^2 . Es importante mencionar que un electrodo idealmente liso o bien sin rugosidad tienen un valor de factor de rugosidad igual a uno, y mayor a éste es la rugosidad contemplada en la mayoría de los electrodos de trabajo. Para el caso en el que (F_r) debe un valor menor a la unidad, es cuando se tiene una superficie en electrodo envenenada o bien dicho electrodo tiene parcialmente bloqueado sus sitios activos por una o más especies, por lo que no se tiene una superficie limpia.

Referencias.

1. R. Woods, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 49 (1974) 217-236.
2. P. A. Christensen, A. Hamnet, *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Blackie academic & professional, London England (1993).
3. D. T. Sayer, A. Sobkowiak, J. Robers, *Electrochemistry for chemist* 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York (1995).

Apéndice. A.II. Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)

En 1880, Jacques y Pierre Curie descubrieron que un esfuerzo mecánico aplicado a la superficie de varios cristales como el cuarzo aportaban como respuesta un potencial eléctrico a través del cristal, donde su magnitud fue proporcional al estrés aplicado. Dicho efecto hoy se le conoce como piezoeléctrico, debido a que la palabra piezein en griego significa estrés o presión. Esta propiedad sólo existe en los materiales acéntricos, es decir que el cristal no posee una cristalización de grupos espaciales simétrico en el centro, ello es que un solo cristal posee un eje polar debido a los dipolos que están asociados a la orientación de los átomos en la latitud cristalina. Por lo tanto los cambios generados en el cristal de cuarzo bajo estrés son debidos al desplazamiento en los dipolos, resultando entonces en el desplazamiento de átomos en un material de cristal acéntrico. Lo interesante de esto es que sí un estrés es aplicado a través de una apropiada dirección, entonces resultará un correspondiente cambio en la red del momento dipolar; esta acción producirá un cambio en la carga eléctrica de la cara del cristal, el grado y dirección de este cambio depende de la orientación relativa del dipolo y la cara del cristal. Por lo anterior los Curie experimentalmente verificaron que el efecto inverso de un material piezoeléctrico implicaría la aplicación de un voltaje a través del cristal acéntrico para tener como respuesta un correspondiente estrés mecánico.

Posteriormente a los estudios de los Curie, en aproximadamente 1955, G. Z. Sauerbray trabajó con el efecto piezoeléctrico inverso del cristal de cuarzo, por lo cual por medio de un tratamiento matemático relacionó las propiedades físicas del sistema implícito para enunciar una muy concurrida igualdad que lleva su nombre (1):

$$\Delta f = -2nf_o^2 \Delta m / A(\mu_q \rho_q)^{1/2} \quad [\text{ec.All. 1}]$$

De ésta (Δf) es la medición del desplazamiento de frecuencia, (f_o) es la frecuencia del cristal de cuarzo antes del cambio de masa, (A) es el área piezoeléctricamente activa, (n) es el número armónico del cristal que es ≈ 01 .⁹ para el estado fundamental o bien es una constante instrumental adimensionalizada, (μ_q) y

(ρ_q) son el módulo de corte elástico ($2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) y densidad del cristal de cuarzo (2.648 g cm^{-3}), respectivamente. En la ecuación de Sauerbray, se asume que la frecuencia de desplazamiento resulta de una masa depositada a determinada distancia radial del centro del cristal. Sin embargo, la respuesta actual de frecuencia, responde a la masa que es directamente proporcional a la constante de sensibilidad diferencial, (c_f), el cual representa el diferencial del desplazamiento de la frecuencia para un cambio correspondiente de masa sobre la región del cristal de cuarzo.

$$c_f = \frac{df}{dm} = S \quad [\text{ec.All. 2}]$$

La integración de (c_f), sobre el área total de la superficie del cristal ofrece la integral de la constante de sensibilidad (C_f):

$$C_f = \int_0^{2\pi} \int_0^r S(r, \Phi) r dr d\Phi \quad [\text{ec. All. 3}]$$

Dicha integral a la constante de sensibilidad corresponde a $2f_o^2 / (\mu_q \rho_q)^{1/2} \cdot (\Phi)$ y (r) son el ángulo y la distancia para un sistema definido en coordenadas polares correspondiente al centro del disco del cristal de cuarzo.

Otra consideración que tiene que cumplir la ecuación de Sauerbray es que forzosamente el sistema tendría que ser descrito como una depositación de una película uniforme sobre la región activa completa del resonador, ello porque c_f no es uniforme a través del resonador.

Todo el fenómeno piezoeléctrico del cristal de cuarzo puede ser representado como circuito equivalente de la siguiente manera:

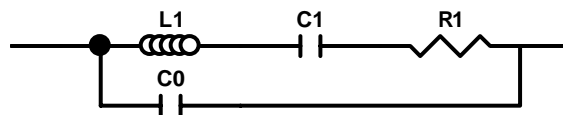


Figura A.II.1: circuito equivalente del cristal de cuarzo.

Donde (L1) es un componente inductivo que explica el componente inercial del desplazamiento de masa durante la oscilación en la frecuencia del cristal de cuarzo, (C1) representa una capacitancia asociada a la energía almacenada durante la oscilación del cristal, (R1) es la resistencia de una energía de disipación durante la oscilación debida a una fricción interna, pérdida mecánica en el sistema montado así como pérdida acústica en el ambiente que lo rodea. Finalmente la representación eléctrica incluye una capacitancia (Co) que se encuentra en paralelo con los demás componentes eléctricos, el cual esta asociada a la capacitancia estática del resonador del cuarzo con los electrodos. Dicho circuito equivalente tiene una impedancia total expresada por:

$$Z_T = \frac{1}{\frac{-j}{\omega C_1} + j\omega L_1 + R_1} - \frac{\omega C_0}{j} \quad [\text{ec. All. 4}]$$

En la ecuación de Sauerbray podemos decir que es siempre necesario reconocer que el cambio de la frecuencia total (Δf_T) tiene también una influencia de numerosos factores como lo son la viscosidad, la porosidad, el esfuerzo cortante en la superficie, la presión y por supuesto la temperatura, en adición a los cambio de frecuencia asociados a la masa. Por lo tanto ello constituye una suma de factores que están en serie.

$$\Delta f_T = \Delta f_{\text{masa}} + \overset{0}{\Delta f_{\text{viscosidad}}} + \overset{0}{\Delta f_{\text{porosidad}}} + \overset{0}{\Delta f_{\text{estres}}} + \overset{0}{\Delta f_{\text{presión}}} + \overset{0}{\Delta f_{\text{temperatura}}} \quad [\text{ec. All. 5}]$$

Sin embargo para los estudios de esta tesis sólo se considero el primer término, ya que ($\Delta f_{\text{temperatura}}$) fue despreciable considerando que se realizaron las mediciones a temperatura ambiente, ($\Delta f_{\text{presión}}$) y (Δf_{estres}) son despreciables debido a que la adsorción de moléculas orgánicas adsorbidas en nuestro estudio no reflejan un considerable espesor que propicie cambios asociados a la presión y estrés, ($\Delta f_{\text{porosidad}}$) es nulo debido a que nuestro electrodo no es poroso, ($\Delta f_{\text{viscosidad}}$) en nuestro electrolito soporte y a la más alta concentración de cualquiera de nuestros aditivos en el sistema

no reflejan cambios significativos en la viscosidad, aunado a que en todo momento de acuerdo a la mecánica de fluidos se tuvieron soluciones que cumplen con el calificativo de ser Newtonianos. Por lo que finalmente es aceptable considerar que en la ecuación [ec. Al. 5] los cambios en la frecuencia son debidos a la contribución que aportan las adsorciones y desorciones de nuestro sistema.

Posteriormente es importante mencionar que de los estudios iniciados en 1955 con el cristal de cuarzo por Sauerbray, le siguieron muchos otros donde primeramente el sistema se encontraba al vacío, posteriormente los estudios se realizaban en el aire como sistema. Para estudios interfaciales de metal solución con este material piezoeléctrico se comenzaron a realizar a partir de 1981 de forma In situ cuando Nomura et al desarrollaron una electrodeposición de cobre y consecutivamente en plata (2,3). Fue a partir de entonces que el electrodo de cristal de cuarzo se utilizó en los sistemas electroquímicos como electrodo de trabajo, mismo que ésta constituido de un delgado cristal de cuarzo que ésta en medio de dos capas delgadas de metal de Pt en nuestro estudio. Dichas capas establecen un campo eléctrico a través del cristal con el propósito de establecer un movimiento vibratorio resonante sobre el cristal y a la que a este efecto es asociado a la frecuencia del cristal. Esta poderosa herramienta actualmente es muy socorrida para estudiar la interfase en electrodo de trabajo a tiempo real, los cambios de masa en el electrodo permiten examinar los procesos electroquímicos que involucran monocapas y submonocapas. Estos estudios han revelado información detallada de mecanismos de disolución o electrodeposición de las películas, cambios en la morfología de la superficie, cambios de masa de en la interfase debido a procesos redox o bien fenómenos farádicos o no farádicos, estudios de transporte de masa en películas de polímeros sobre el electrodo, procesos de corrosión, deposición por electroless, cambios de masa causados por adsorción de proteínas (5-7). Asimismo esta técnica ha contribuido a brindar información de fenómenos interfaciales que involucran especies en estado gaseoso o bien de cambio de estado entre líquido y gas, o bien, al utilizar esta técnica con la ayuda de una velocidad angular en el cristal, ha brindado información relevante para el planteamiento de mecanismos de reacción asociados al número de electrones involucrados. Más aún, esta técnica en conjunto con la EIS permite el esclarecimiento de la identificación de iones transportados de una fase a otra como lo es en sistemas que están compuestos por membranas. Sin embargo sí usted desea profundizar más acerca de la técnica

electroquímica de EQCM le sugerimos leer las revisiones hechas por Maria Hepel (4), Daniel A. Buttry y Michael D. Ward (5-7).

Referencias.

1. G. Z. Sauerbray, Z. Phys. 155: 206-222 (1955)
2. T. Nomura, Anal Chim Acta 124:81 (1981).
3. T. Nomura, M. Iijima. Anal Chim Acta 131:97-102,1981.
4. Andrzej Wieckowski, Maria Hepel. Interfacial Electrochemistry Theory, experiments, and applications, Chapter 34, 599.
5. Daniel A. Buttry, Michael D. Ward, Chem. Rev. 1992, 92, 1355-1379.
6. Israel Rubinstein, Michael D. Ward, Physical Electrochemistry Principles, Methods and Applications, Chapter 7, 293.
7. Alen J. Bard, Daniel A. Buttry, Comprehensive Analytical Chemistry, applications of the Quartz Crystal Microbalance,1.

Apéndice. A.III. Calibración de la constante de sensibilidad (C_f) de la MECC.

Para la calibración de la constante de sensibilidad de la MECC se consideró primeramente encontrar la técnica electroquímica más adecuada para poder calibrar el cristal de cuarzo de una manera más precisa. G. Vatankhah et al (1) consideraron que la electrodeposición de un metal que obedece a un fenómeno 100 % Farádico por medio de Cronoamperometría es la más adecuada; ya que por medio de VC no se tienen pendientes exactas del gráfico Q vs Δf aunado a que dichas pendientes varían en función del potencial de barrido. Y para el caso de Cronopotenciometría se encuentra el inconveniente de tener que conocer el intervalo de corrientes que deben suministrarse como perturbación de entrada que permita la reducción del metal; Del mismo modo, dicha corriente no debe ser lo suficientemente baja para evitar con ello la formación de hidrógeno como reducción.

El sistema que se utilizó para realizar la reducción del metal fue el planteado por Yann Ratieuville et al., 1×10^{-2} M AgNO_3 + 0.2 M H_2SO_4 por Cronoamperometría (2); donde se variaron los tiempos del depósito imponiendo un potencial de 0.02 V vs ENH ya que a este potencial se tiene perfectamente la reducción de la plata y a su vez no hay formación de hidrógeno gas. Con la energía suministrada anteriormente se vence únicamente el complejo activado para la reducción del metal, cumpliéndose así la ley de Faraday. La reacción de electrodeposición del sistema fue:



Sin embargo en dicha calibración fue necesario considerar el modelo de Igor Efimov et al., (3), este modelo se basa en el principio de Rayleigh, ya que habla de un balance de energía que detalla el fenómeno de una energía atrapada por la resonancia de un cristal de cuarzo. Lo anterior está considerando las desviaciones que tiene la ecuación de Sauerbray, es decir, que Sauerbray directamente relaciona únicamente el cambio de frecuencia asociado a un cambio de masa. Por lo anterior, el modelo de I. Efimov et al., describe una función que se comporta como la clásica desviación de tendencia Gaussiana en la sensibilidad espacial no uniforme en la carga sobre la superficie del

resonador, La discusión del modelo de I. Efimov et al., esta representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{f_o - f}{f_o} = \frac{\omega_s - \omega}{\omega_s} = \frac{m_f}{\pi \rho_q l_q r_f^2} \left(1 - \sqrt{\frac{\rho_q l_q^3}{4\pi m_f}} \right)^2 \quad [\text{ec. AIII. 2}]$$

Donde (f_o) y (f) son las frecuencia del cristal antes y después del depósito de Ag, (ω_s) y (ω) es la frecuencia fundamental sobre la resonancia de un cristal de cuarzo antes y después de ser cargado, (m_f) es la masa depositada de Ag, (μ_q) y (ρ_q) son el modulo elástico de corte $2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ y densidad del cristal de cuarzo 2.648 g cm^{-3} , respectivamente, (l_q) es el espesor axial del cristal de cuarzo $3.34 \times 10^{-2} \text{ cm}$, (r_f) es el radio del depósito de Ag a partir del centro del cristal. Es importante mencionar que a pesar de tener menos simplificaciones el modelo de Efimov et al., [ec. All. 2] a la ecuación de Sauerbray; lamentablemente ambas ecuaciones no son válidas para un depósito muy pequeño de masa. Para el caso en que se obtenga un experimento de una “masa considerable” la ecuación [ec. All. 2] puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{f_o - f}{f_o} = \frac{\omega_s - \omega}{\omega_s} \approx \frac{m_f}{\pi \rho_q l_q r_f^2} \quad [\text{ec. AIII. 3}]$$

En el contexto “masa considerable” corresponde a $m_f \gg m_c = \rho_q l_q^3 / (4\pi)$. En el cual el parámetro m_c define el depósito de masa local, propio parámetro describe el fenómeno de trampa que estipula un comportamiento no lineal en respuesta del cristal de cuarzo, y como consecuencia para este caso se tiene una desviación de la ecuación de Sauerbray. Por lo anterior, para que nuestro sistema pueda estar gobernado por la ecuación de Sauerbray, es necesario que en caso de tener un cristal de cuarzo de frecuencia inicial de 5 y 10 MHz se pueda tener valores de m_c que estén entre $6.68 \mu\text{g}$ y 835 ng en el depósito de Ag cuando estemos realizando el experimento. Ello implicaría que en la curva de calibración se obtenga una ecuación de la recta experimental que no considere cambios de frecuencia mayores a 205 Hz. En adición, es importante también considerar las observaciones del grupo de ingeniería

electroquímica de la Universidad de Columbia liderado por el profesor Alan W. West (4), en conjunción con las conclusiones hechas por la línea de investigación de nanodepósitos de IBM (5), en el cual ellos sugieren que la calibración y los estudios previos por MECC de esta tesis, puedan ser descritos por la ecuación de Sauerbray, siempre y cuando los desplazamientos de la frecuencia no excedan el 2 % de la frecuencia inicial.

Por todo lo anterior se muestra a continuación la calibración del cristal de cuarzo en la Figura A.II.1.

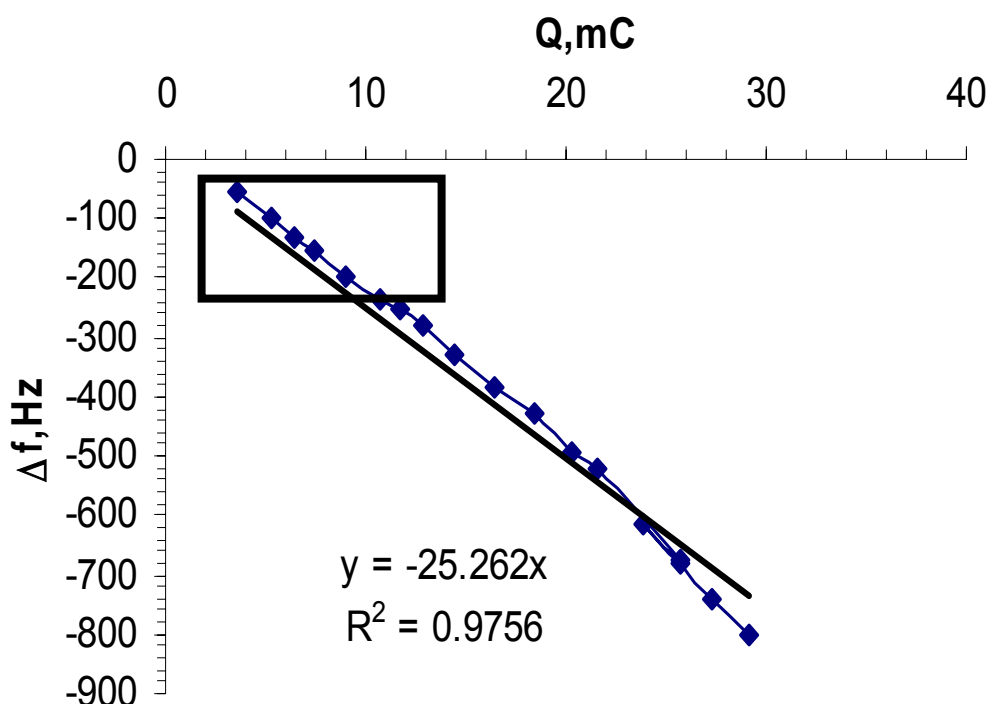


Figura A.III.1. Calibración del cristal de cuarzo por Cronoamperometría en el cual se variaron los tiempos del depósito imponiendo un potencial de 0.02 V vs ENH.

De la calibración se puede apreciar un rectángulo, el cual claramente define hasta qué intervalos de tiempo puede garantizarse tener un cálculo de la constante de sensibilidad a través de la ecuación de Sauerbray y Faraday; ello, de acuerdo a lo discutido anteriormente.

$$\Delta f = -\frac{C_f M_{Ag}}{nF} Q \Rightarrow C_f = 0.023 \frac{Hz}{ng} \quad [\text{ec. AIII. 4}]$$

Referencias

1. G. Vatankhah et al., *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1613-1622.
2. Yann Ratieuville et al., *Electrochemistry communications*, 2 (2000) 839-844.
3. Igor Efimov et al., *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2572-2577.
4. James J. Kelly, Alan C. West, et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol 145, No2, Feb. 1998.
5. K. Kanazawa et al., *IBM. Res. Dev.*, 37, 157 (1993).

Apéndice. A.IV. Método de construcción de los masogramas por MECC

Un masograma es una gráfica que asocia los flux de masa en función del potencial impuesto en un electrodo de trabajo que es el cristal de cuarzo. Dicha representación es muy utilizada para realizar el análisis de una diversa gama de reacciones interfaciales (1).

Marco teórico.

Es ampliamente conocido que la ley de Faraday conlleva una relación de la carga empleada en el sistema (Q_{dep}) con la cantidad de masa involucrada en la reacción (m_{dep}) en los sólidos electrodepositados, sin embargo, dicha ley es contemplada bajo un lente termodinámico, por lo cual no es involucrada la teoría cinética, así pues el tiempo no participa como una variable.

$$Q_{dep} \propto m_{dep} \quad [\text{ec. AIV. 1}]$$

Sí se requiere construir un masograma, es importante considerar la variación de (Q_{dep}) y (m_{dep}) con respecto al tiempo (t). Para lograr éste objetivo se requiere derivar la ley de Faraday, ello se muestra a continuación:

$$\left. \frac{dN_{io}}{dx} \right|_{x=0} = - \sum_{j, \text{reacciones}} \frac{S_{i,j} i_{n,j}}{n_j F} R_F \quad [\text{ec. AIV. 2}]$$

Donde (N_{io}) es el flux molar total evaluado en la interfase del electrodo, ($S_{i,j}$) son los coeficientes estequiométricos de las especies en las reacciones implicadas, (n_j) son el número de electrones trasferidos en la interfase por las reacciones electroquímicas, (F) es la constante de Faraday = 96,487 C eq⁻¹, ($i_{n,j}$) es la corriente en la solución debido a las reacciones electroquímicas, y Finalmente (R_F) es el rendimiento farádico de las reacciones que se consideran.

Sin embargo, en los sistemas electroquímicos que contemplan diversas reacciones, no siempre es fácil evaluar el rendimiento farádico. Por ello la mayoría de los estudios se hacen considerando el valor de R_F como uno en los procesos de

electrodeposición. En el caso de sistemas electroquímicos que no contemplen el anterior fenómeno, han sido estudiados históricamente a través de la corriente observada, siendo ésta dividida como en dos tipos: Corriente farádica y corriente no farádica. La corriente farádica se produce típicamente a partir de la transferencia de carga a estados discretos de especies en disolución, y para la corriente no farádica se obtiene a partir de la transferencia de carga en estados continuos del electrodo (como regiones espacio-carga o doble capa).

Con el gráfico de masograma, la corriente eléctrica puede ser de diferente forma: Corriente de depósito, o corriente de no-depósito. La corriente de depósito son aquellas que exhiben cambios detectables de masa, mientras que las corrientes de no-depósito son aquellas que no lo hacen. Lo anterior hizo necesario la creación de cinco categorías de corriente por la voltametría, ello se muestra en el diagrama de Venn de la Figura A.IV.1

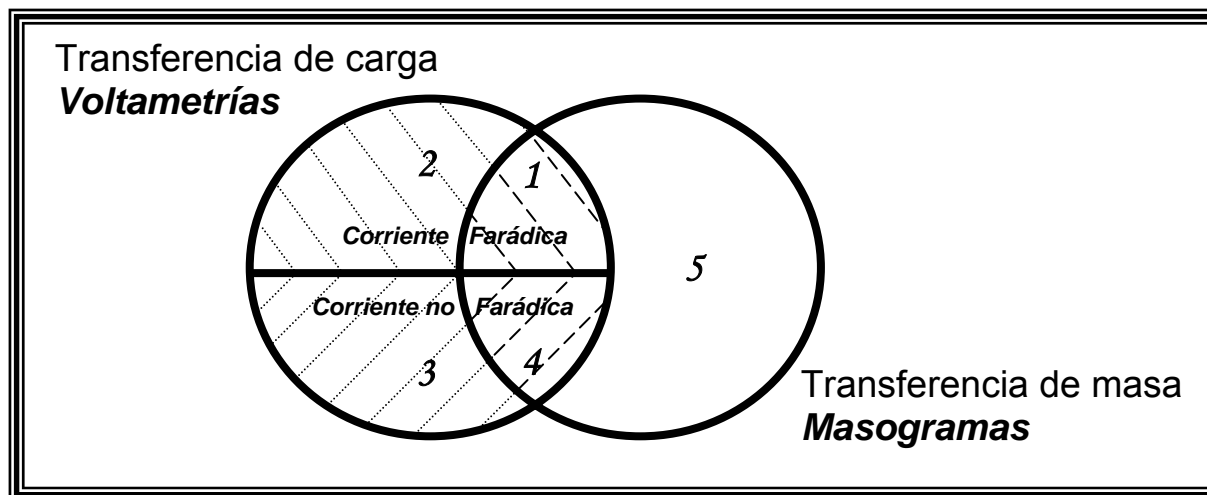


Figura A.IV.1. Diagrama de Venn en el que se representan los cinco tipos de fenómenos que son distinguibles por combinación de las voltametrías con los masogramas.

Dichos tipos de fenómenos se describen a continuación:

1. Depósito Farádico: La primera sección del diagrama de Venn corresponde al apreciamiento de una densidad de corriente debido a los procesos farádicos que están asociados con cambios de masa. Ejemplos que ocurren en

electroquímica son las electrodeposiciones, formación de óxidos y los fenómenos de intercalación.

2. No depositación Farádica: La segunda sección del diagrama de Venn corresponde al apreciamiento de una densidad de corriente coligados a los procesos no farádicos, es decir fenómenos que no están asociados con cambios de masa, ejemplo de éste tipo de procesos son la oxidación de etanol sobre electrodos de Pt y Au, o la descomposición del agua por su electrolisis, produciéndose así $H_{2(g)}$ o bien $O_{2(g)}$.
3. No depositación no Faradicos: La tercera sección del diagrama de Venn, corresponde a los procesos que no manifiestan un cambio en la densidad de corriente y en adicción no hay con cambios de masa, por lo que no se asocia a un proceso Faradico, ejemplo de éste fenómeno se han encontrado en los estudios de intercalación.
4. Depósito no Faradico: En este caso el fenómeno corresponde a los procesos que no reflejan una densidad de corriente y sí están asociados a un cambio de masa, por lo que claramente vemos un proceso no farádico. Estudios asociados al proceso descrito son las adsorciones espontáneas termodinámicamente y en cuya mayoría de los casos se llevan a cabo la región de la doble capa electroquímica de los electrodos de Pt o Au.
5. Depósito sin corriente: Éste fenómeno ocurre cuando la masa es depositada sobre la superficie del electrodo sin que ninguna corriente concomitante fluya, ejemplos de estos procesos incluyen el flujo de transferencia de solventes en conductores poliméricos y la depositación electroless de metales y semiconductores.

Referencias.

1. Graeme A. Snook, Alan M. Bond, Stephen Fletcher. J. Electroanal. Chem. 526 (2002)1.

Apéndice. A.V. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

“Shall I refuse my dinner because I do not fully understand ... digestion?”

Oliver Heaviside

[Misma broma fue expresada por Heaviside cuando se le criticó por el establecimiento de sus transformadas que dieron origen a la EIE (11).]

La EIE es establecida hoy en día como una poderosa herramienta para investigación de mecanismos de reacciones químicas, en las mediciones de las propiedades de transporte de los materiales dieléctricos, en exploración de propiedades de electrodos porosos y para investigación de superficies pasivas (1-9).

Esta singular técnica electroquímica, utilizada de una forma tradicional, está circunscrita por una perturbación eléctrica del sistema físico-electroquímico, donde el principio de la misma consiste en aplicar una conjunción o relación de perturbación / respuesta como interpretación de un grupo de variables que son tratadas dentro del contexto de régimen lineal. En adición, es importante mencionar que el concepto de impedancia mecánica esta bien establecido en la mecánica acústica. Sin embargo, muchas conjunciones o relaciones de perturbación / respuesta son consideradas también como “impedancias”, ejemplo de lo anterior se presenta en sistemas electrohidrodinámicos (8), sistemas foto-electroquímicos (10), entre muchos otros más.

Sin embargo la complejidad de esta tornadiza técnica fue construida en el intervalo de años que contempla de 1880 a 1900, bajo el extraordinario trabajo matemático de Oliver Heaviside (11). Donde dicha técnica es construida bajo transformadores operacionales que Heaviside estableció como dimensión o espacio temporal. Ello permitió tener una relación entre la dimensión o espacio de Fourier y Laplace, respectivamente. La Figura A.V.1 ilustra más detalladamente lo anterior.

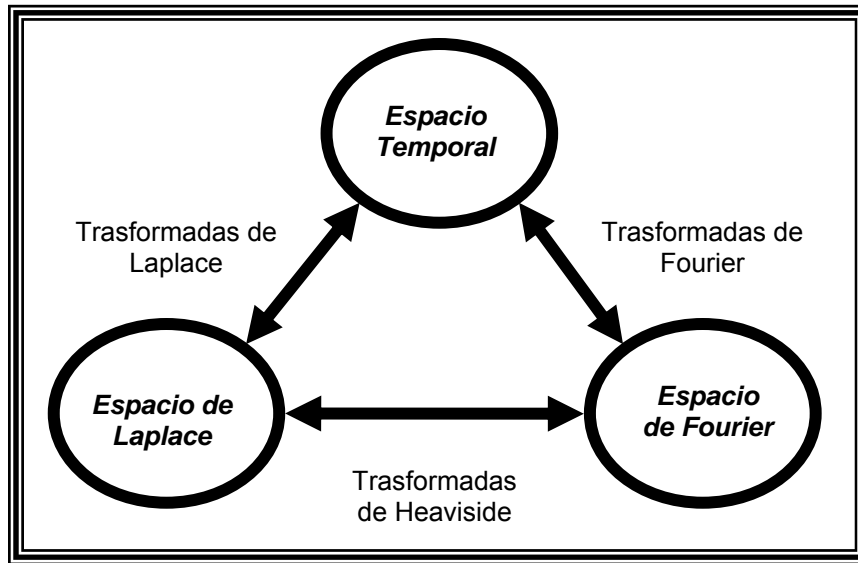


Figura A.V.1. Interrelaciones entre el espacio temporal y los espacios de frecuencias de Laplace y Fourier.

Es importante mencionar de la Figura A.V.1, que la transformación entre el espacio temporal y el espacio de Laplace es afectado por la transformada de Laplace, así el espacio temporal y el espacio de Fourier es afectado por la transformada de Fourier, y finalmente el espacio de Laplace y el espacio de Fourier es afectado por la transformada de Heaviside.

Así pues con la construcción de las anteriores relaciones pudo ser posible definir el término de “impedancia”, “admitancia” y “reactancia”, ya que la relación operacional sería:

$$Z(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad [\text{ec.AV. 1}]$$

Donde $\bar{V}(s)$ y $\bar{I}(s)$ son las transformadas de Laplace de el voltaje y corriente, respectivamente (12) así pues, por medio del uso de la transformada de Heaviside, $s = j\omega$, podemos transformar el dominio de Laplace hacia el dominio de Fourier, como lo ilustra claramente la figura A.V.1, Por lo tanto, por medio de el uso de las transformadas que dan relación a los diferentes espacios descritos, puede ser posible resolver ecuaciones en un espacio de tiempo real y con ello optimizar el modelo sobre los datos experimentales.

Sí usted desea conocer el tratado matemático que da la justificación del término función de transferencia dentro de la técnica de EIE, puede usted conocerla ampliamente dentro de la terminología de los sistemas dinámicos y que en esta tesis se aborda en el apéndice VI. La deducción general del módulo y el ángulo de fase del vector de impedancia a partir de la relación de señales sinusoidales de respuesta y perturbación, se puede abordar a partir de la obtención de la impedancia de un sistema como relación respuesta/perturbación. Donde formalmente requiere trabajar en modo galvanostático, ya que de este modo, la perturbación es sobre la corriente y la respuesta se da sobre el potencial:

$$\frac{\text{respuesta}}{\text{perturbación}} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z \quad [\text{ec.AV.2}]$$

Supongamos que aplicamos una perturbación sinusoidal de corriente del tipo:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t) \quad [\text{ec.AV.3}]$$

La respuesta en potencial será también sinusoidal, de la forma general:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t + \theta) \quad [\text{ec.AV.4}]$$

Donde θ es el desfase entre las dos señales, por tanto la impedancia es entonces:

$$Z = \frac{|\Delta E| \sin(\omega t + \theta)}{|\Delta I| \sin(\omega t)} \quad [\text{ec.AV.5}]$$

Pero utilizando la identidad trigonométrica:

$$\sin(\omega t + \theta) = \sin(\omega t) \cdot \cos(\theta) + \sin(\theta) \cdot \cos(\omega t) \quad [\text{ec.AV.6}]$$

La ecuación de impedancia se transforma en:

$$Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot \frac{\sin(\omega t) \cdot \cos(\theta) + \sin(\theta) \cdot \cos(\omega t)}{\sin(\omega t)} = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot \left[\cos(\theta) + \frac{\sin(\theta) \cdot \cos(\omega t)}{\sin(\omega t)} \right] \quad [\text{ec.AV.7}]$$

Pero la función seno y coseno están relacionadas por:

$$\cos(\omega t) = j \cdot \sin(\omega t) \quad [\text{ec.AV.8}]$$

Donde j es el número imaginario. Utilizando esta relación la impedancia se transforma en:

$$Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot [\cos(\theta) + j \cdot \sin(\theta)] \quad [\text{ec.AV.9}]$$

Que es la expresión de un vector en notación compleja, donde su módulo está dado por:

$$|Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \quad [\text{ec.AV.10}]$$

Y su ángulo de fase es θ .

De esta manera podemos calcular el módulo de la impedancia a cualquier frecuencia como la relación entre las amplitudes de la señal de respuesta y de perturbación, y su ángulo de fase como el desfaseamiento entre las dos señales. Esta deducción es ampliamente reportada en la literatura que aborda la técnica de EIS, así como en el curso “mecanismos de reacciones electroquímicas” del director de tesis Dr. R. Antaño, del postgrado de electroquímica de CIDETEQ S. C.

Referencias.

1. D. D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977.
2. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, in: A. J. Bard (Ed), *Electroanalytical Chemistry*, vol 4, Marcel Dekker, New York, 1970, p.1.
3. D. E. Smith, in: A. J. Bard (Ed), *Electroanalytical Chemistry*, vol 1, Marcel Dekker, New York, 1966, p.1.

4. D. E. Smith, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 2 (1971) 148.
5. B. Breyer, H. H. Bauer, in: P. J. Elving, I. M. Kolthoff (Eds.), *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Chemical Analysis Series, vol. 13, Interscience, New York, 1963.
6. D. E. Smith, *Anal. Chem.* 48 (1976) 221A.
7. D. D. Macdonald, et al., *Mod. Asp. Electroch.* 14 (1982) 61.
8. C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report No. 004/83, SOLARTRON Instruments, Farmborough, UK, 1984.
9. J. R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley / Interscience, New York, 1987.
10. H. Song, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 138 (5) (1991) 1408.
11. <http://www-groups.des.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Heaviside.html>.

Apéndice. A.VI. Sistemas Lineales y Funciones de Transferencia en EIE.

La técnica de EIE es muy útil debido a: (i) que ésta es una técnica lineal y es interpretada en términos de la teoría de sistemas lineales; (ii) Si medimos sobre un rango infinito de frecuencias, la impedancia o admitancia contiene toda la información, y por lo tanto puede ser analizada bajo la técnica lineal de perturbación / respuesta para los sistemas; (iii) La eficiencia experimental (cantidad de información trasferida de la observación y análisis comparada con la cantidad de experimentos producidos) es extraordinariamente alta; (iv) La evaluación de validez de los datos que puede darse, a través del uso de las técnicas de transformación integral (transformadas de Kramers Kronig) mismas que son independientes del proceso físico involucrado.

Por lo anterior es importante reconocer que la impedancia, admitancia y reactancia está siendo interpretada bajo la teoría de sistemas lineales, ello implica que ésta teoría impone ciertos criterios, los cuales son: (i) La respuesta del sistema debe ser descrita linealmente, ello implica que las ecuaciones diferenciales (en específico los diferenciales) y el principio de superposición debe cumplir un comportamiento lineal; (ii) El sistema debe estar estable, por ejemplo a la separación de la perturbación del sistema, éste debería relajarse a un estado inicial; (iii) El sistema debe ser causal, que significa, que el sistema no debe producir ninguna respuesta antes de $t = 0$. (el tiempo en el cual la perturbación es aplicada); (iv) La impedancia debe ser finita (sistemas físicos no pueden contener singularidades en la evolución de sus propiedades). (v) Finalmente, por la teoría de sistemas lineales, el régimen de perturbación de una onda sinusoidal, la relación entre la corriente que fluye a través de un circuito y el voltaje aplicado, puede ser caracterizado por la relación del modulo $|Z|$, esto es que, las amplitudes de la corriente, voltaje, y el desfazamiento del ángulo de fase, ϕ , entre los vectores rotantes a cualquier frecuencia, representan un instantáneo valor de voltaje o corriente a cualquier tiempo.

Sin embargo pese a las ventajas de la teoría de sistemas lineales, los electroquímicos debemos de reconocer que los fenómenos que estudiamos son críticamente no lineales, es por ello que la amplitud en régimen galvanostático (Δi) que se impone dentro de la perturbación de ésta técnica en nuestros experimentos, juega un papel relevante y por tanto digno de considerar para un estudio previo, es decir

antes de realizar nuestras corridas de nuestro sistema, por lo cual el estudio es llamado en esta tesis “estudio de comprobación lineal de nuestro sistema” y las especificaciones de éste se describen más adelante.

El tratado matemático que justifica el término de función de transferencia, es abordado en la terminología de sistemas dinámicos; en adición a lo anterior, la deducción matemática deberá cumplir con el criterio de la teoría de sistemas lineales, para el caso de la EIE. Dicha deducción se presenta a continuación:

Primeramente la transformada de Laplace es una herramienta adecuada para el análisis de sistemas dinámicos lineales, cuya descripción está dada por una ecuación lineal ordinaria con coeficientes constantes, del tipo:

$$a_n \frac{d^n y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = g(t) \quad [\text{ec.AVI.2}]$$

Donde $g(t)$ es una perturbación impuesta al sistema. Sí constituye un problema de “valor inicial”, tendremos entonces las restricciones:

$$y(0) = y_0, \quad y'(0) = y_1, \quad \dots, \quad y^{(n-1)}(0) = y_{n-1},$$

En donde $a_i, i = 0, 1, \dots, n$ y y_0, y_1, \dots, y_{n-1} son constantes. La aplicación de la transformada de Laplace sobre la ecuación [ec.AVI.2] produce:

$$a_n \mathcal{L} \left\{ \frac{d^n y}{dt^n} \right\} + a_{n-1} \mathcal{L} \left\{ \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} \right\} + \dots + a_0 \mathcal{L} \{y\} = \mathcal{L} \{g(t)\} \quad [\text{ec.AVI.3}]$$

Pero sabiendo que la transformada de Laplace de la derivada enésima de una función $f(t)$ está dada por:

$$\mathcal{L} \{f^n(t)\} = s^n \mathcal{L} \{f(t)\} - s^{n-1} f(0) - s^{n-2} f'(0) - \dots - f^{n-1}(0) \quad [\text{ec.AVI.4}]$$

La ecuación [ec.AV.3] se convierte en:

$$a_n [s^n Y(s) - s^{n-1} y(0) - \dots - y^{(n-1)}(0)] + a_{n-1} [s^{n-1} Y(s) - s^{n-2} y(0) - \dots - y^{(n-2)}(0)] + \dots + a_0 Y(s) = G(s)$$

Donde $Y(s) = \mathcal{L}\{y(t)\}$ y $G(s) = \mathcal{L}\{g(t)\}$. Reacomodando términos obtenemos:

$$[a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \dots + a_0] Y(s) = a_n [s^{n-1} y_0 + \dots + y_{n-1}] + a_{n-1} [s^{n-2} y_0 + \dots + y_{n-2}] + \dots + G(s)$$

O bien:

$$\frac{1}{W(s)} Y(s) = Q(s) + G(s) \quad [\text{ec.AVI. 5}]$$

Donde:

$$\frac{1}{W(s)} = [a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \dots + a_0]$$

$$Q(s) = a_n [s^{n-1} y_0 + \dots + y_{n-1}] + a_{n-1} [s^{n-2} y_0 + \dots + y_{n-2}] + \dots$$

Usualmente la ecuación [ec.AV. 5] se expresa en la forma:

$$Y(s) = W(s)Q(s) + W(s)G(s) \quad [\text{ec.AVI.6}]$$

El primer sumando a la derecha expresa los efectos de la respuesta originados por las condiciones iniciales (transitorio) y el segundo sumando aquellos provocados por la función de entrada $g(t)$ (estado estacionario). $W(s)$ es la denominada función de transferencia del sistema. Así en estado estacionario:

$$W(s) = \frac{Y(s)}{G(s)} \quad [\text{ec.AVI.7}]$$

Sí la variable de Laplace se sustituye por $j\omega$, tenemos entonces la función de transferencia en el dominio de la frecuencia. Para el caso en que la perturbación sea la corriente y se mida la respuesta en potencial, en estas condiciones la función de transferencia es la impedancia $Z(s)$ del sistema. Si la perturbación es el potencial y la respuesta es la corriente, entonces la función de transferencia es la admitancia $A(s)$.

Finalmente por aplicación de la transformada inversa sobre la ec. [ec.AVI.6], la solución de la ecuación diferencial es:

$$y(t) = \mathcal{L}^{-1}\{W(s)Q(s)\} + \mathcal{L}^{-1}\{W(s)G(s)\} \quad [\text{ec.AVI.8}]$$

Este tratado matemático es basado en un desarrollo de Denis G. Zill, Ecuaciones Diferenciales, 6ª ed., México, (1997) pp.343, 344. De la terminología de los sistemas dinámicos; así como en el curso “mecanismos de reacciones electroquímicas” del director de tesis Dr. R. Antaño, del postgrado de electroquímica de CIDETEQ S. C.

En los estudios, “corridas” de EIE del capítulo VIII de ésta tesis, fue necesario primero conocer, la amplitud máxima que podíamos suministrar en la perturbación de nuestro sistema, esto como argumento y validación necesaria, para que nuestros estudios de EIE, pudieran ser descritos o interpretados dentro de la teoría de sistemas lineales.

Por lo tanto, en el “estudio de comprobación lineal de nuestro sistema” se determinó la máxima amplitud de (ΔE), pero de una forma galvanostática, esto solo es posible sabiendo que al imponer una amplitud de potencial se puede tener un control del experimento de forma galvanostática, lo anterior nos daría un admitancia pero al obtener el recíproco, se obtiene una respuesta de impedancia, por lo cual no se requiere imponer una amplitud de corriente. Este estudio es importante realizar para conocer la amplitud de potencial mas adecuado que podía utilizarse para nuestras corridas del capítulo VIII, y que a su vez pudiera cumplir con la teoría de sistemas lineales. Por lo cual se impusieron ΔE de (15, 10 y 5 mV, respectivamente). Lo anterior puede verse en la Figura A.VI. 1.

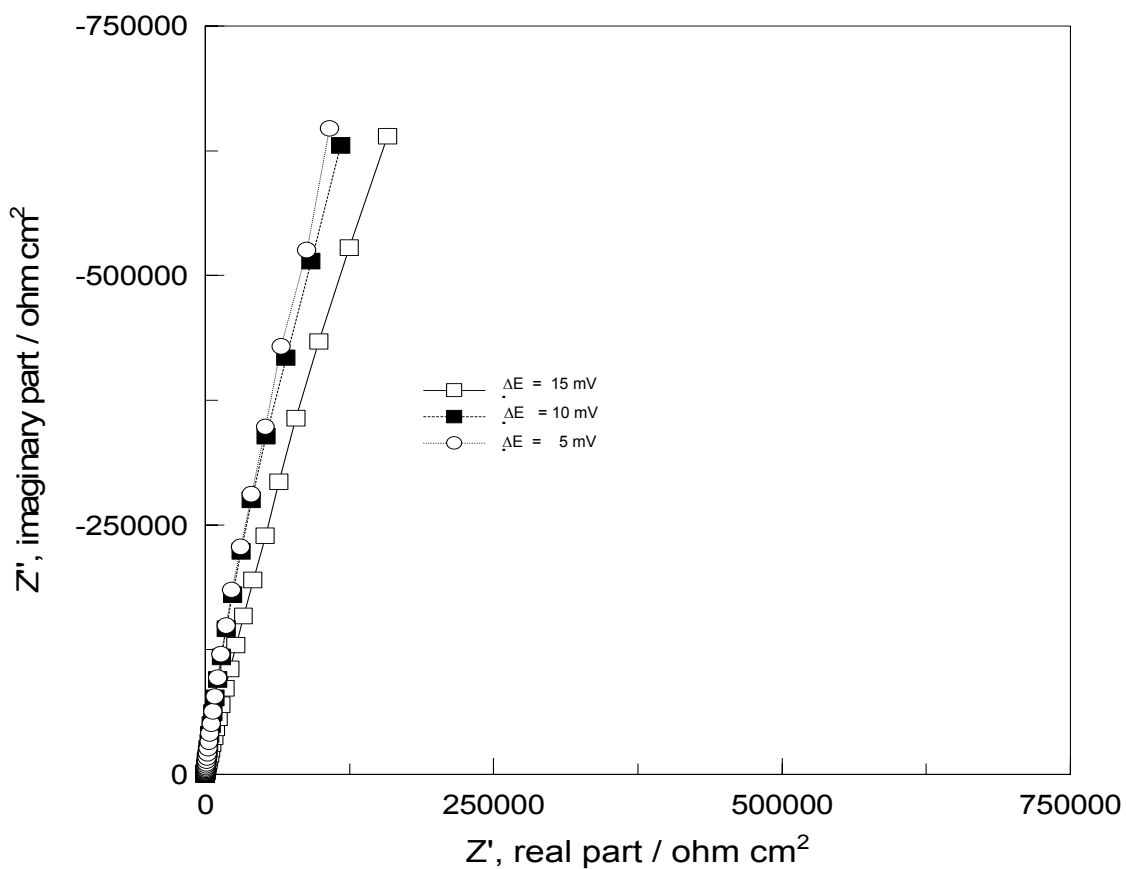


Figura A.VI. 1. Diagrama de Nyquist (gráfico en el plano complejo) de un electrodo de Pt en una solución electrolítica (0.1 M HClO_4).

De la anterior figura, es apreciable que la amplitud de voltaje de 15mV, no cumple con el principio de la teoría de sistemas lineales, ya que su respuesta diverge de las otras amplitudes. Por lo que de dicho estudio se considero emplear una amplitud de voltaje de $\Delta E = 10 \text{ mV}$.

Apéndice. A.VII. Propiedad del estado estacionario en EIE y estudio de validación.

En el apéndice A.VI. la última ecuación es:

$$\mathcal{J}(t) = \cancel{\mathcal{L}^{-1}\{W(s)Q(s)\}} + \mathcal{L}^{-1}\{W(s)G(s)\} \quad [\text{ec.AVI.8}]$$

Ahora bien, si recordamos que la técnica electroquímica de EIE está basada en el principio del estado estacionario, podemos decir que la ecuación [ec.AVI.8] en su primer sumando a la derecha se elimina y la respuesta contiene únicamente el efecto de la perturbación $g(t)$ para esta condición. Por lo tanto la ecuación finalmente quedaría en el dominio del tiempo de la siguiente manera:

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{L}^{-1}\{W(s)G(s)\} \quad [\text{ec.AVII.1}]$$

Pero para poder garantizar el estado estacionario en nuestro sistema, se procedió a realizar un estudio de Voltametría Cíclica (VC) con inversión de potencial previo a los estudios de EIE. Tales resultados se abordan en el capítulo VII, en el cual, de dichas voltametrías se obtuvo la inversa de la pendiente. Estos valores, que tienen unidades de resistencia, se compararon con los valores de impedancia a la transferencia de carga del estudio de EIE del capítulo VIII. Simulando los datos del estudio de EIE a un circuito R(RC). Lo anterior se presenta en las tablas A.VII.1, A.VII.2 y A.VII.3.

Tabla A.VII.1. Valores obtenidos de las VC de la Figuras del capítulo VII.a y de las EIE del capítulo VIII.b.1 (0.1 M HClO₄ solución electrolítica)= S_o

[SCN ⁻] de EIE, m l ⁻¹	E(V), ENH	R _s , Ω	R _{TC} , Ω	C, μFcm ⁻²	[SCN ⁻] de VC, m l ⁻¹	1/m, Ω
S _o	0.5	264.6	1.2x10 ⁵	519.3	S _o	2.0x10 ⁵
S _o	0.55	263.5	5.4x10 ⁵	516.3	S _o	2.5x10 ⁵
S _o	0.6	261.9	4.2x10 ⁶	428.2	S _o	2.5x10 ⁵
S _o	0.8	257.6	8.1x10 ⁶	328.1	S _o	3.3x10 ⁶
S _o	0.9	258.2	8.7x10 ⁶	301.5	S _o	5.0x10 ⁶
S _o	1.05	258.7	1.1x10 ⁷	247.9	S _o	5.0x10 ⁶
S _o	1.1	264.7	6.8x10 ⁶	611.1	S _o	2.0x10 ⁶
S _o	1.15	263.7	8.5x10 ⁶	256.0	S _o	5.0x10 ⁵

Tabla A.VII.2. Valores obtenidos de las VC de la Figuras del capítulo VII.c y de las EIE del capítulo VIII.b.2 (0.1 M HClO₄ solución electrolítica)= S_o

[SCN ⁻] de EIE, m l ⁻¹	E(V), ENH	R _s , Ω	R _{TC} , Ω	C, μFcm ⁻²	[SCN ⁻] de VC, m l ⁻¹	1/m, Ω
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	0.5	221.9	7.1x10 ⁶	231.1	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	5.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	0.55	556.8	2.4x10 ⁷	67.6	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	3.3 x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	0.6	1820	7.3x10 ⁶	47.2	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	5.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	0.8	106.9	7.7x10 ⁶	123.5	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	2.5x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	0.9	178.2	7.8x10 ⁶	182.3	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	1.7x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	1.05	180.3	6.3x10 ⁶	186.9	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	2.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	1.1	180.5	4.5x10 ⁶	118.3	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	2.5x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	1.15	183.9	3.6x10 ⁶	113.8	S _o +1x10 ⁻⁵ SCN ⁻	1.3x10 ⁷

Tabla A.VII.3. Valores obtenidos de las VC de la Figuras del capítulo VII.d y de las EIE del capítulo VIII.b.3 y 4 (0.1 M HClO₄ solución electrolítica)= S_o

[SCN ⁻] de EIE, m l ⁻¹	E(V), ENH	R _s , Ω	R _{TC} , Ω	C, μFcm ⁻²	[SCN ⁻] de VC, m l ⁻¹	1/m, Ω
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	0.5	174.9	2.3x10 ⁷	75.7	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	-5.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	0.55	158.3	5.2x10 ⁶	51.9	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.4x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	0.6	204.2	5.9x10 ⁵	40.9	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	5.0x10 ⁵
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	0.8	207.8	1.7x10 ⁵	36.5	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	0.9	208.5	1.9x10 ⁵	55.2	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.0x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.05	199.6	3.2x10 ⁵	60.0	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	2.5x10 ⁶
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.1	199.4	3.7x10 ⁵	59.3	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	5.0x10 ⁵
S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.15	202.9	5.5x10 ⁵	53.7	S _o +1x10 ⁻⁴ SCN ⁻	1.0x10 ⁶

De las tablas A.VII.1, A.VII.2 y A.VII.3, se puede apreciar que los valores a la resistencia asociada a la transferencia de carga (R_{TC}) del estudio de EIE, brindan magnitudes semejantes a los valores de la inversa de la pendiente (1/m) del estudio de VC. Lo cual, es lo esperado de acuerdo al ajuste de los datos de EIE a un circuito R(RC), dichos valores garantizan que el sistema se encuentra en estado estacionario. En adición, la información mostrada de las tablas asociadas a la resistencia de la solución (R_s), y las capacitancias interfaciales (C), develan valores comúnmente reportados en los sistemas electroquímicos.

Para el estudio de EIE a la más alta concentración del aditivo, 1×10^{-3} M SCN^- , no se consideró conveniente ajustar los datos, a un circuito R(RC), ya que en el diagrama de Nyquist (diagrama en el plano complejo de impedancia), se observó un comportamiento (dos constantes de tiempo) ajeno al circuito contemplado, razón por la cual en la Tabla A.VII.3, podemos apreciar que de forma rigurosa existen ligeros cambios de magnitud en la comparación de (R_{TC}) y (R_s).

En adición al estudio de VC de nuestro sistema, que ayudaría a garantizar el estado estacionario, fue necesario conocer el tiempo de relajación que éste necesitaría, por lo cual por medio de la técnica electroquímica de Cronoamperometría, se podría conocer el comportamiento de la corriente de nuestro sistema con respecto al tiempo, éste estudio nos auxiliaría en la búsqueda de las condiciones optimas de operación para correr nuestros experimentos de EIE, ya que al ver que a un tiempo dado no existen cambios significativos de la corriente, es entonces cuando podemos decir que el sistema se encuentra estable o en estado estacionario antes de imponer una perturbación. Condición prioritaria de establecer en nuestros estudios, para garantizar que las ecuaciones que dieron base a la técnica de EIE se cumplan. La Figura A.VII.1 muestra el estudio de Cronoamperometría que se realizó antes de los experimentos de EIE.

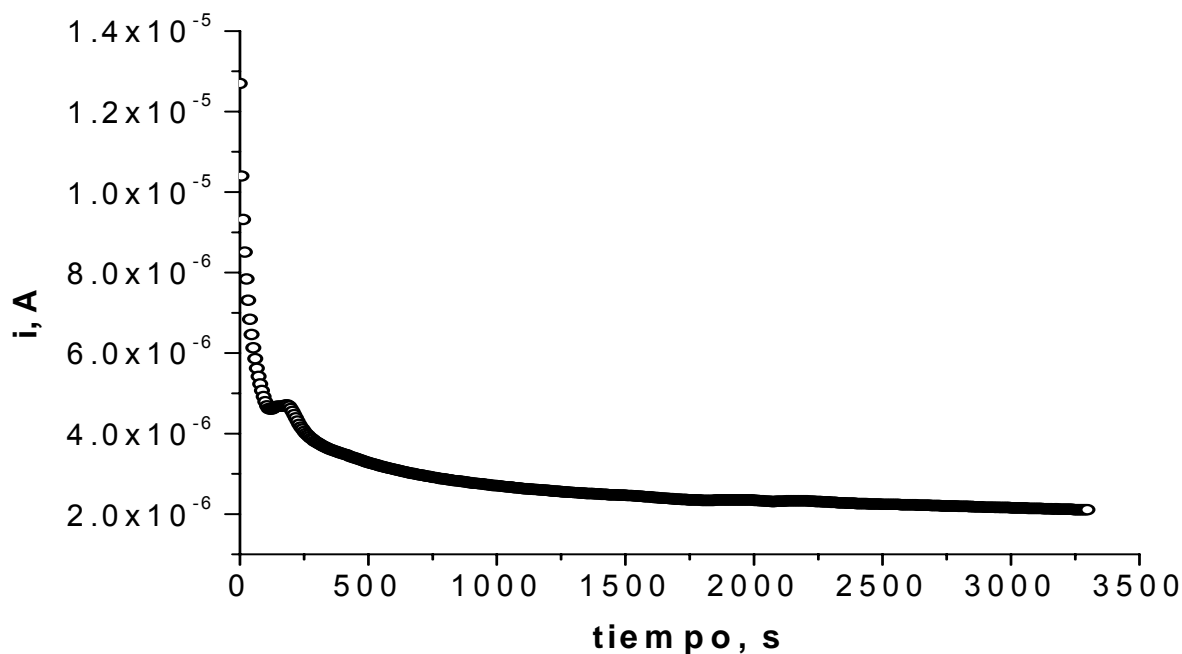


Figura A.VII.1. Cronoamperometría de 0.1 M HClO_4 + 1×10^{-3} M SCN^- . $E = 1$ V vs ENH

De la Figura A.VII.1, se puede apreciar que a 1200 segundos (20 minutos), se puede considerar que la respuesta de la ordenada no manifiesta un cambio significativo, por lo cual fue éste el tiempo de estabilización que se impuso a los experimentos de EIE, antes de imponer una señal de perturbación de voltaje suministrado al sistema electroquímico.

Apéndice. A.VIII. Evaluación de las transformadas de Kramers-Kronig en el estudio de EIS.

Una gran ventaja de la EIE es que una independiente evaluación de las mediciones de los datos de impedancia (la cual cumple con la teoría de sistemas lineales) es posible realizar a través del uso de las transformadas de Kramers-Kronig; estas transformadas fueron inicialmente desarrolladas en los años 1920s (1,2), en el cual se trataron datos ópticos. Más adelante en 1972, fue donde por primera vez se utilizaron las transformadas de Kramers-Kronig para problemas electroquímicos (3).

El uso de estas transformadas proviene del teorema de Cauchy, ya que el teorema emplea bases matemáticas para describir el principio de causalidad, mismo principio es regido por el teorema de sistemas lineales. Las transformadas escritas en su forma más popular son:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad [\text{ec.A.VIII.1}]$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\omega/x)Z''(x) - Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad [\text{ec.A.VIII.2}]$$

Y

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad [\text{ec.A.VIII.3}]$$

Donde (ω) es la frecuencia angular de transformación, (x) es la frecuencia de integración, (Z') y (Z'') son los componentes real e imaginarios de la impedancia. Las ecuaciones [ec.A.VIII.1] y [ec.A.VIII.2] proporcionan la transformación del eje imaginario al eje real; mientras que la ecuación [ec.A.VIII.3] cede la transformación del eje real al eje imaginario, ello se describe en la siguiente Figura A.VIII.1. Sin embargo, es relevante desarrollar de las transformadas de Kramers-Kronig, un modelado para que por medio de éste se pueda obtener un residual. La forma en que esto sería se describe en la Figura A.VIII.2.

Las transformadas de Kramers-Kronig, son claramente sensibles al postulado de causalidad como a la estabilidad, no obstante no es tan vulnerable a la condición de linealidad (4). Para el caso del postulado que habla de que los datos de impedancia deben ser finitos no se ha todavía evaluado que tan sensible son las transformadas de Kramers-Kronig para ésta condición.

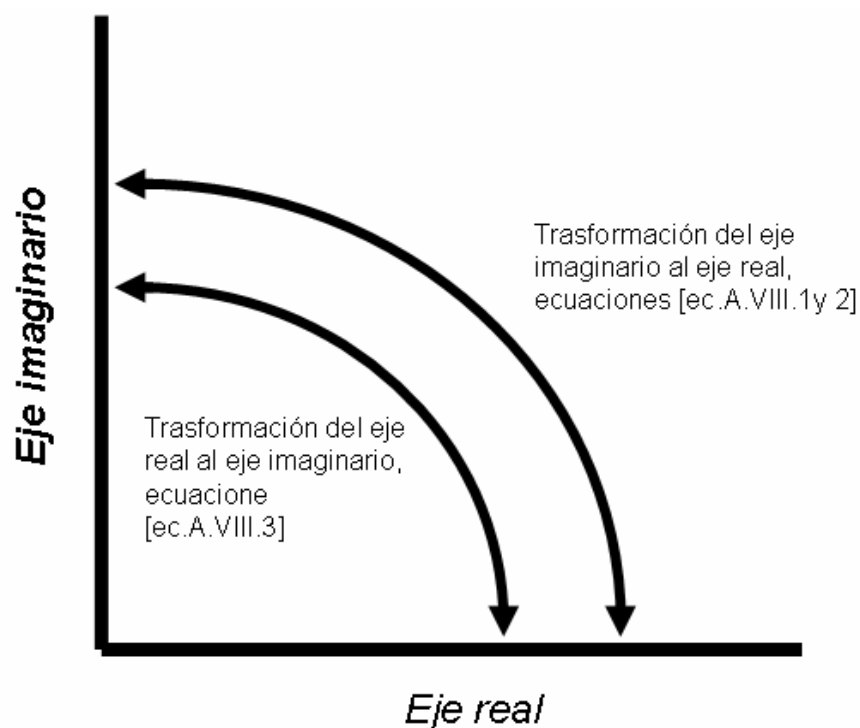


Figura A.VIII.1. Ilustración del proceso de transformación de Kramers-Kronig para los datos experimentales de impedancia.

Una notable pregunta existió en los años 1990s, concerniente a ¿por qué los espectros de impedancia al pasar por los cuatro cuadrantes del diagrama de Nyquist (plano complejo de impedancias), descrito por algunos mecanismos de reacción, y satisfacer los cuatro postulados de la teoría de sistemas lineales, falla en su evaluación de las transformadas de Kramers-Kronig, tan pronto los datos penetran en los cuadrantes izquierdos del diagrama de Nyquist?, de ésta pregunta, se pensó que dichas transformadas evaluaban de forma muy restringida, o bien que dichas transformadas evaluaban los datos experimentales de una forma más rigurosa que la teoría de sistemas lineales . Sin embargo, con referente a este enigma, por fin C. Gabrielli en 1993 nos ilustró al discernir que interpretando los valores de impedancia, en forma de admitancia, ya no existía ninguna restricción en su evaluación de

trasformadas, esto sucede debido a que las transformadas de Kramers-Kronig evalúan la calidad de los datos de imitancia, razón por la cual tiene problemas si estos traspasan la zona de los cuadrantes izquierdos del diagrama de Nyquist (5).

La idea de evaluar los datos experimentales con las transformadas de Kramers-Kronig, solo es posible por medio del desarrollo de un modelo "circuito" que satisficiera las asunciones o los cuatro postulados en que esta descrita las transformadas. Así mismo por medio del circuito se obtiene un residual, que dirá finalmente que tan confiables son los datos, así como que tanto estarán distribuidos aleatoriamente. La forma en que esto sería se describe en la Figura A.VIII.2.

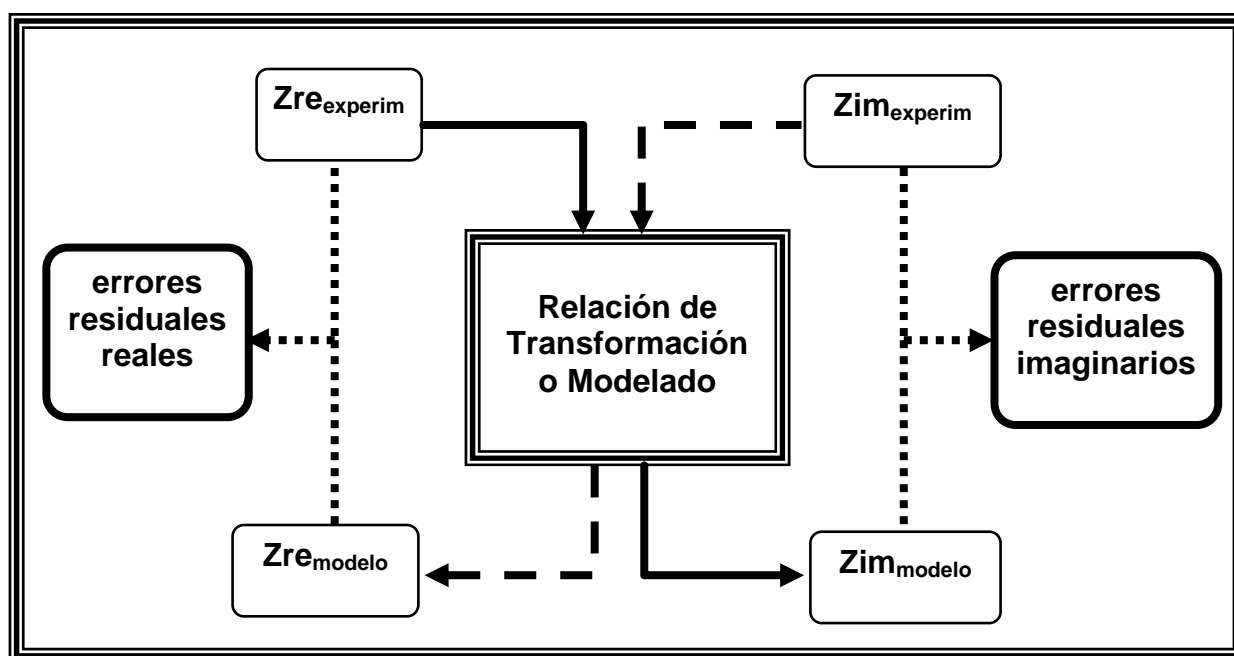


Figura A.VIII.2. Estimación de las componentes del modelo, para el análisis de residuales.

El especial circuito que se usó para evaluar las transformadas de Kramers-Kronig en esta tesis, es una serie de circuitos conectados en serie o paralelo propuesto por el Dr. B. A. Boukamp (6). Mismo circuito tienen una representación de impedancia para la Figura A:VIII.3, y para una representación de forma de admitancia en la Figura A.VIII.4.

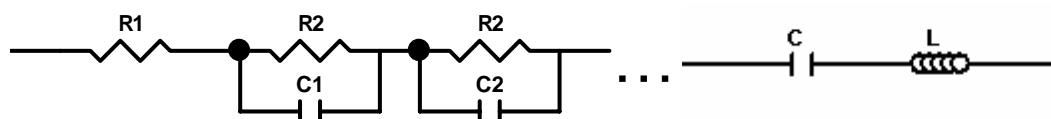


Figura A.VIII.3. Representación del circuito en forma de impedancia.

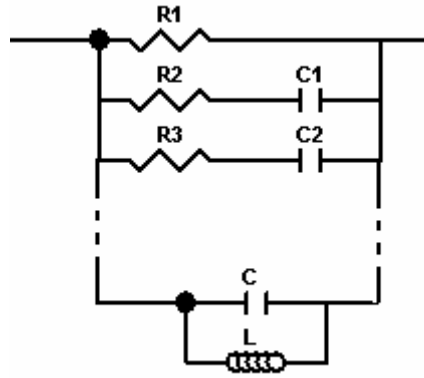


Figura A.VIII.4. Representación del circuito en forma de admitancia.

Por default, el número de RC ya sea del arreglo en serie o en paralelo, es igual al número de datos. Sí por alguna circunstancia en la señal medida algún dato diera mucho ruido, éste se elimina para que no afecte el grupo de datos que sí pueden ser confiables; mismo procedimiento matemático lo explica muy ilustrativamente Digby D. Macdonald y Mirna Urquidi-Macdonald (4,7,8). El resultado de la evaluación posteriormente es alimentado en una ecuación para obtener el valor (δ^2), el cual es la suma de los cuadrados de los residuales, en el caso de que (δ^2) de la parte real e imaginaria sea reportada como una suma entonces su residual complejo o total sería (δ_T^2), éste ultimo valor manifiesta únicamente que tan bueno es el ajuste que cumple con el criterio de las transformadas de Kramers-Kronig con los datos experimentales del sistema. Por lo cual sí el valor es más pequeño o igual a 10^{-6} , se puede decir que es buen ajuste, sí el valor de (δ_T^2) esta entre 10^{-6} a 10^{-5} es un razonable error, sí esta entre 10^{-5} a 10^{-4} los datos están en el margen de error tolerable, y finalmente para valores mayores a 10^{-4} sería un mal ajuste. Así mismo debe observarse de la grafica que los errores estén distribuidos aleatoriamente alrededor del número cero para su confiabilidad. El cálculo para (δ^2) y (δ_T^2) se muestra a continuación:

$$\delta_{RE}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Z_{RE,i} - Z_{RE}(\omega_i)]^2}{|Z(\omega_i)|} \quad [\text{ec.A.VIII.4}]$$

$$\delta_{IM}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Z_{IM,i} - Z_{IM}(\omega_i)]^2}{|Z(\omega_i)|} \quad [\text{ec.A.VIII.5}]$$

$$\delta_T^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Z_{RE,i} - Z_{RE}(\omega_i)]^2 + [Z_{IM,i} - Z_{IM}(\omega_i)]^2}{|Z(\omega_i)|^2} \quad [\text{ec.A.VIII.6}]$$

Donde ($Z_{RE,i}$) y ($Z_{IM,i}$) son los datos experimentales de impedancia real e imaginaria, así mismo, ($Z_{RE(\omega_i)}$) y ($Z_{IM(\omega_i)}$) serían los cálculos del ajuste del circuito equivalente de la impedancia real e imaginaria, respectivamente; en adición (δ^2) es en serie o paralelo (dependiendo de su representación). Por lo tanto R, L y C son calculados como base a los circuitos representados, ya sea de la Figura A.VIII.3 o 4, y por lo tanto, es importante mencionar que los valores de R, L o C no reflejan un especial significado con el experimento, ya que simplemente pertenecen al set impuesto por la evaluación de las transformadas de Kramers- Kronig, es decir que los mismos no deben ser asociados a ningún elemento del circuito ya sea en serie o paralelo para nuestro sistema.

A continuación se muestra en la Tabla A.VIII.1, un ejemplo de la evaluación o cálculos que se hicieron de las transformadas de Kramers-Kronig para el sistema 0.1M HClO₄ + 1x10⁻³M SCN⁻, evaluado a un potencial de 1.1 V vs ENH.

Tabla A.VIII.1. Cálculos de transformadas de Kramers-Kronig en 0.1M HClO₄ + 1x10⁻³ M SCN⁻, E = 1.1 V vs ENH. En diagrama de Nyquist (plano complejo de impedancias).

Número de subcircuitos (RC) en serie	46
Extensión de número de frecuencias por década	6
Tipo de examen	Cálculo para variable compleja
δ_T^2	6.1291x10 ⁻⁵
δ_{RE}^2	2.6838x10 ⁻⁵
δ_{IM}^2	3.4453x10 ⁻⁵

Por los valores de (δ_T^2 , δ_{RE}^2 y δ_{IM}^2) de la Tabla A.VIII.1, se puede apreciar que las mediciones obtenidas para construir el diagrama de Nyquist (grafico en el plano complejo de impedancia) de éste sistema electroquímico, son confiables, ya que los valores se encuentran dentro del margen de error tolerable de acuerdo al método Dr. B. A. Boukamp.

En adición a la Tabla A.VIII.1; la Figura A.VIII.4, muestra el grafico de residuales de impedancia real e imaginarias; respectivamente, para las trasformadas de Kramers-Kronig del sistema $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-3} \text{ M SCN}^-$, a un potencial suministrado de $E = 1.1 \text{ V vs ENH}$.

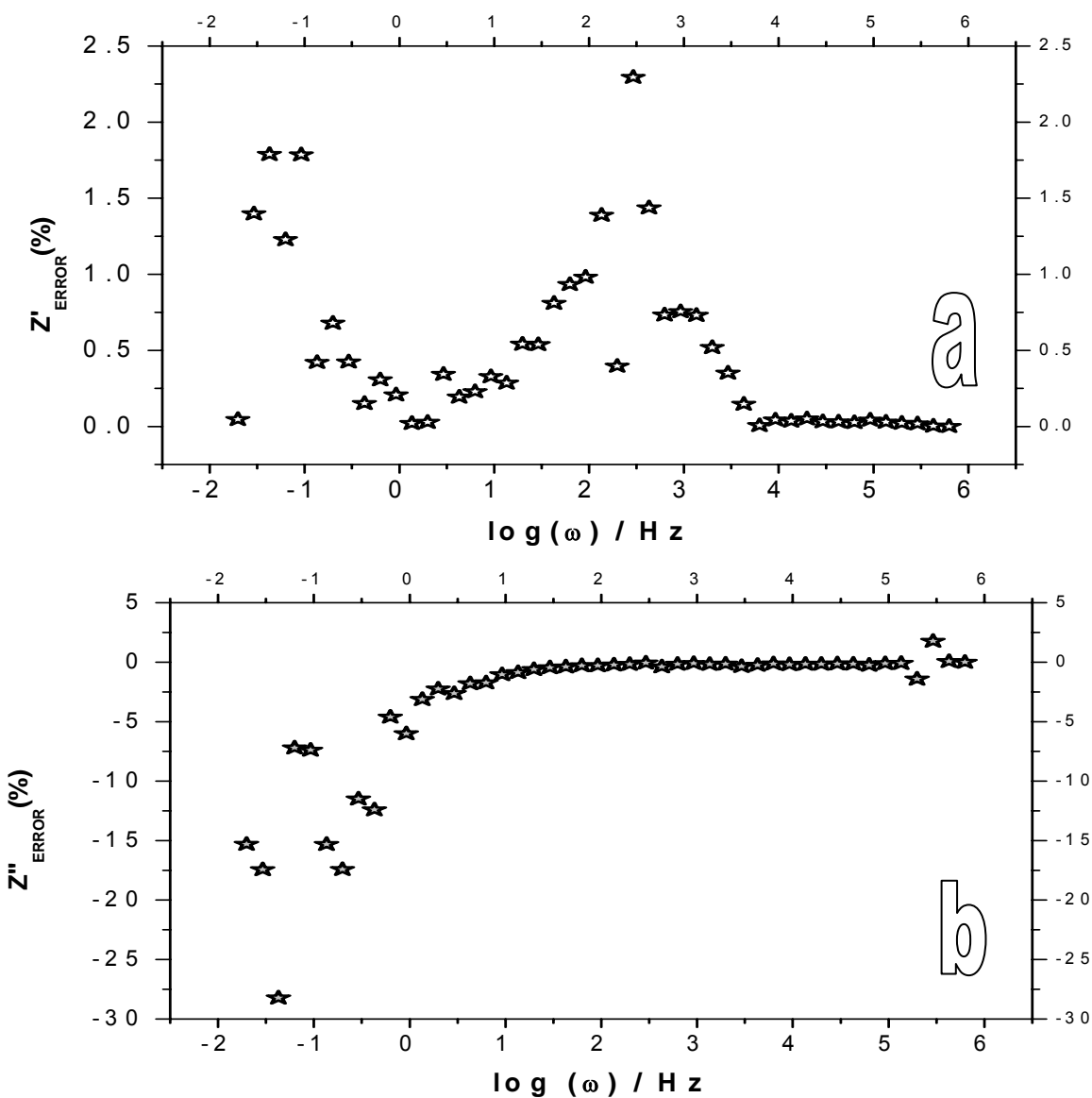


Figura A.VIII.4, gráficos de residuales para las trasformadas de Kramers-Kronig en $0.1\text{M HClO}_4 + 1 \times 10^{-3} \text{ M SCN}^-$, $E = 1.1 \text{ V vs ENH}$. (a) residuales de impedancia real vs logaritmo de la frecuencia angular, (b) residuales de impedancia imaginaria vs logaritmo de la frecuencia angular.

La Figura A.VIII,a, muestra un error de impedancia real de bajo valor, por lo cual es muy confiable, en el caso de la Figura A.VIII,b, se puede estipular que el máximo error se encuentra aproximadamente en 17 %, ya que de acuerdo al criterio de cálculo de las transformadas de Kramers-Kronig, se comprobó por los Profesores Digby Macdonald y Mirna Urquidi (4,7,8), la validez de poder ignorar un solo valor aislado como se ve en el error residual de impedancia imaginaria de aproximadamente 28 %. Así mismo, a pesar de verse un error residual considerable para la Figura A.VIII,b, tenemos la confianza de saber que los valores de $(\delta_T^2, \delta_{RE}^2 \text{ y } \delta_{IM}^2)$ reportados en la Tabla A.VIII.1, se encuentran dentro de un margen de error tolerable de acuerdo al modelo del Dr. B. A. Boukamp.

Esperamos que el apéndice A.VIII, pueda servirle amigo lector de mucha utilidad, para discernir, cómo se evaluó las transformadas de Kramers-Kronig en el sistema de estudio discutido en el presente documento, con el objeto de que posteriormente usted, pueda usar nuestro material para evaluar y hacer un análisis de sus datos de EIE; por lo cual, entendemos de antemano, que sí queremos explicarle de una forma más detallada las transformadas de Kramers-Kronig, así como argumentar que las mismas no deben ser ignoradas, ya que son esenciales para la interpretación y confiabilidad de cualquier estudio de EIE, implicaría extenderse demasiado en esta tesis, es por ello que sí usted desea conocer más las singularidades o caprichos de estas transformadas en cuanto a: su estructura de identificación de error, su estudio con algoritmos de rápida convolución, aplicar las mismas en sistemas no lineales, entre otros sub-temas, puede hacerlo a través de consultar al autor de ésta tesis, o bien, recomendamos la revisión de los trabajos de Mark E. Orazem (9), P. Bruzzoni (10), y Andrzej Sadkowski (11).

Referencias.

1. H. Kramers, *Physik. Z.* 30 (1929) 521.
2. R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547.
3. V. A. Tyagai, _G. Ya Kolbasov, *Elektrokhimiya* 8 (1972) 59.
4. Mirna Urquidi-Macdonald, M. S. Real, Digby D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, V.35 N.10 pp. 1559-1566, (1990).
5. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, in : J. R. Sculley, D. Silverman, M. Kendig (Eds.), *Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. 140-153.
6. B. A. Boukamp, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1885 (1995).
7. Digby D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2316.
8. Digby D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1509.
9. Madhav Durbha and Mark E. Orazem, *J. Electrochem. Soc.*, V144, N1, 1997.
10. P. Bruzzoni, R. M. Carranza, J. R. Collet Lacoste, E. A. Crespo. *Electrochimica Acta* 48 (2002) 341-347.
11. Andrzej Sadkowski, *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 241-253.

Apéndice. A.IX. Interpretación de los estudios de Impedancia Farádica mediante modelos electrocinéticos.

Dentro de la metodología expuesta para estudiar los modelos electrocinéticos a través de los estudios de EIE del capítulo VIII; es importante hacer mención de las consideraciones que se hicieron de la misma, para interpretar los estudios de Impedancia farádica, ello se muestra a continuación:

- Existencia de intermediarios de reacción adsorbidos.
- La concentración interfacial de los intermediarios dependiente del potencial:
 $\theta = f(E)$
- La corriente del sistema dependiente de la concentración de los intermediarios adsorbidos: $I = f(q)$
- La existencia de bucles farádicos originados por la relajación de la concentración interfacial de los intermediarios adsorbidos.

En adición a estas consideraciones, a continuación se muestra el esquema general de la metodología que se siguió como estrategia para establecer las expresiones de impedancia, ello en los 4 modelos de adsorción y oxidación del tiocianato que se discuten en el capítulo VIII.

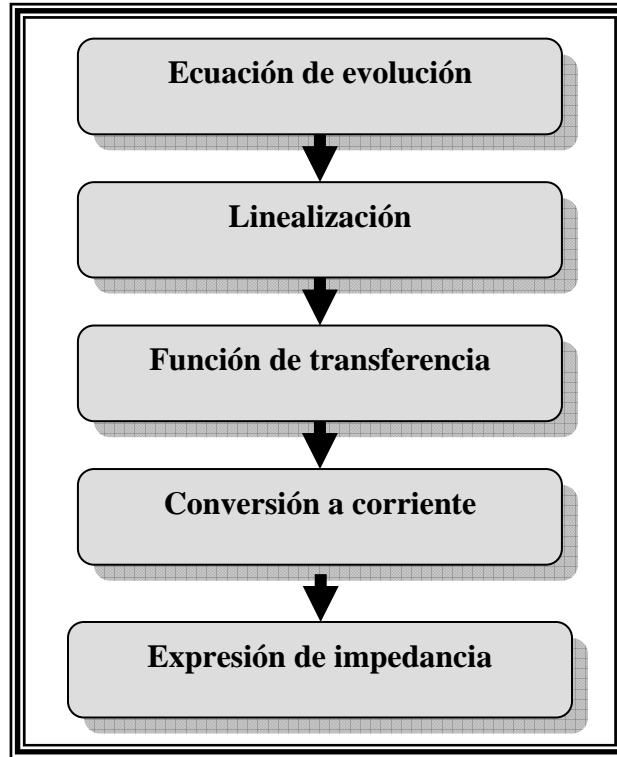


Figura A.IX.1. Estrategia general que se siguió para obtener la expresión de Impedancia de los mecanismos de reacción propuestos del capítulo VIII. Por la Figura A.IX.1, se inicia el proceso al plantear la ecuación de evolución:

$$\frac{d\theta}{dt} = f[E(t), \theta(t)] \quad [\text{ec.AIX.1}]$$

Como se ha discutido, los procesos electroquímicos son no lineales, es por ello, que de la expresión [ec.AIX.1], el término $E(t)$ es el que no obedece a la teoría de sistemas lineales:

$$E = E(K, \theta) \Rightarrow dE = \left(\frac{\partial E}{\partial K} \right)_{\theta} dK + \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{K} d\theta \quad [\text{ec.AIX.2}]$$

En éste desarrollo, la ecuación [ec.AIX.2] se aproximó a las ecuaciones de Tafel y Langmuir:

$$K = K_0 e^{(b \cdot E)} \quad [\text{ec.AIX.3}]$$

Dentro de las restricciones en las que está diseñada la técnica EIS, se consideró para el modelo el estado estacionario e incrementos pequeños en su diferencial, donde la imposición del estado estacionario en el (E) y (θ) se definió por (E_s) y (θ_s) :

$$\frac{d\theta_s}{dt} = t \Rightarrow f[E_s, \theta_s] = 0 \quad [\text{ec.AIX.4}]$$

Y las variaciones pequeñas de (E) y (θ) se muestra alrededor del estado estacionario como, $\Delta E(t)$ y $\Delta\theta(t)$. Si sabemos que la expresión [ec.AIX.5] es la serie de Taylor en una sola variable:

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0} \Delta x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x_0} \Delta x^2 + \dots \quad [\text{ec.AIX.5}]$$

Podemos entonces reescribir la ecuación de evolución [ec.AIX.4], como una serie de Taylor de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} &= f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta E(t) + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta\theta(t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial E^2}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta E^2(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta\theta^2(t) + \dots \end{aligned} \quad [\text{ec.AIX.6}]$$

Considerando de la expresión [ec.AIX.6], sólo el primer término, con el objeto de tener nuestra ecuación de evolución de forma lineal, se obtiene:

$$\frac{d\Delta\theta(t)}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta E(t) + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{\theta_s, E_s} \Delta\theta(t) \quad [\text{ec.AIX.7}]$$

Al describir la ecuación [ec.AIX.7], se puede observar, que ésta es una ecuación diferencial ordinaria que es lineal y de coeficientes constantes, por lo cual se puede resolver por medio de la transformada de Laplace.

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{d\Delta\theta(t)}{dt} \right\} = f'_E \cdot \mathcal{L} \{ \Delta E(t) \} + f'_\theta \cdot \mathcal{L} \{ \Delta\theta(t) \} \quad [\text{ec.AIX.8}]$$

$$s \overline{\Delta\theta}(s) - \Delta\theta(0) = f'_E \overline{\Delta E}(s) + f'_\theta \overline{\Delta\theta}(s) \quad [\text{ec.AIX.9}]$$

Sí de la ecuación [ec.AIX.9], despejamos $\overline{\Delta\theta}(s)$ se obtiene:

$$\overline{\Delta\theta}(s) = \frac{f'_E}{s - f'_\theta} \overline{\Delta E}(s) + \frac{\overline{\Delta\theta}(0)}{s - f'_\theta} \quad [\text{ec.AIX.10}]$$

Por condición inicial $\Delta\theta(0)=0$, por lo que la ecuación [ec.AIX.10] quedaría:

$$\frac{\overline{\Delta\theta}(s)}{\overline{\Delta E}(s)} = \frac{f'_E}{s - f'_\theta} \quad [\text{ec.AIX.11}]$$

O bien la función de transferencia sería:

$$\frac{\overline{\Delta\theta}(j\omega)}{\overline{\Delta E}(j\omega)} = \frac{f'_E}{j\omega - f'_\theta} \quad [\text{ec.AIX.12}]$$

Del desarrollo anterior, se ha considerado o tratado únicamente las especies involucradas en el mecanismo de reacción, por lo cual dentro de la ecuación de evolución, que dio origen a la función de transferencia, es necesario involucrar los electrones transferidos dentro del mecanismo total considerado; por ello, a continuación se muestra el tratado matemático que se requirió hacer de forma paralela, para que la corriente en el proceso participe dentro de la función de transferencia.

$$I = I(E, \theta) \Rightarrow dI = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_\theta dE + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_E d\theta \quad [\text{ec.AIX.12}]$$

En incrementos finitos el diferencial total queda:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_\theta \Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_E \Delta \theta \quad [\text{ec.AIX.13}]$$

Sí dividimos la ecuación [ec.AIX.13] por ΔE se obtiene:

$$\frac{1}{Z} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{E} \frac{\Delta \theta}{\Delta E} \quad [\text{ec.AIX.14}]$$

Por lo que finalmente si sustituimos la ecuación [ec.AIX.12] en la ecuación [ec.AIX.14], podemos ya tener de nuestra función de transferencia una expresión de impedancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{E} \frac{f'_E}{j\omega - f'_{\theta}} \quad [\text{ec.AIX.15}]$$

De la expresión de impedancia, es importante resaltar que el primer término es la influencia directa del potencial sobre las velocidades de transferencia de carga (R_{TC}), y el segundo término está asociado a la relajación de la concentración del adsorbato que tiene dependencia con la frecuencia (ω) y el número imaginario (j) y por lo tanto lo asociamos a (R_t). Si consideramos que en los mecanismos de reacción se puede tener diversos adsorbatos, entonces la ecuación [ec.AIX.15], se describe como sigue:

$$Y = \frac{1}{Z} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{E} \frac{f'_E}{j\omega - f'_{\theta_i}} \quad [\text{ec.AIX.16}]$$

Al realizar el gráfico de admitancia en el diagrama de Nyquist (plano complejo de admitancia) de la ecuación [ec.AIX.15], se obtiene:

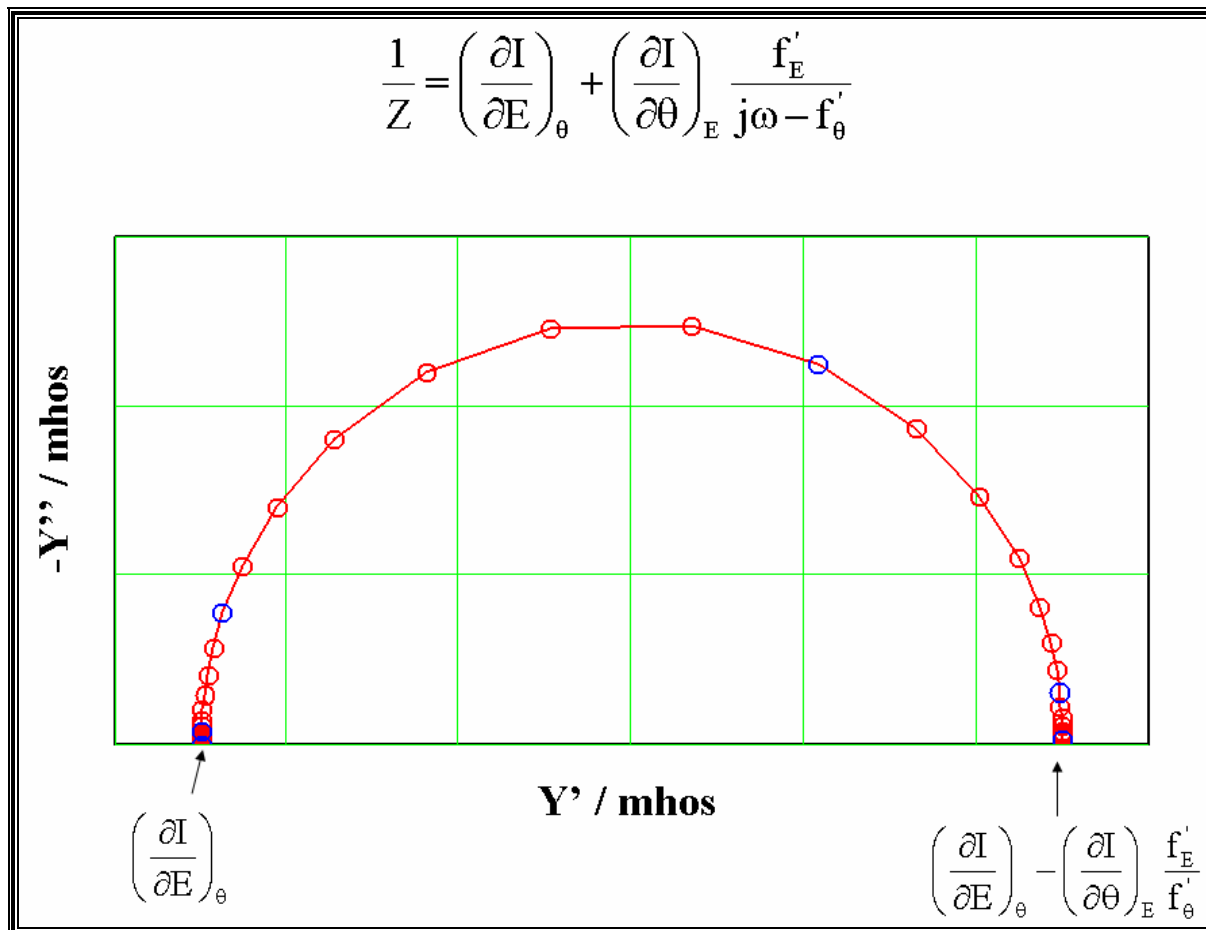


Figura A.IX.2. Diagrama de Nyquist (plano complejo de admitancia) de la ecuación [ec.AIX.15].

De la ecuación [ec.AIX.15], se puede obtener el inverso para mostrar su respuesta como impedancia, ello sería:

$$Z_f = \frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{E} \frac{f'_E}{j\omega - f'_\theta}} \quad [\text{ec.AIX.17}]$$

Por lo que si sabemos que:

$$f'_E = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{\theta_s}$$

Entonces al evaluar $\omega \rightarrow 0$ en la ecuación [ec.AIX.17] la respuesta es:

$$Z_f = \frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta} - \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{E} \frac{f'_E}{f'_\theta}} = R_p \quad [\text{ec.AIX.18}]$$

Y para $\omega \longrightarrow \infty$, la respuesta es:

$$Z_f = \frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta} = \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_\theta = R_{TC} \quad [\text{ec.AIX.19}]$$

Por lo que de estas ecuaciones se puede tener 6 casos como posibles respuestas, sin embargo para todos ellos siempre cumple que.

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta > 0 \quad f'_\theta = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) < 0$$

La Tabla A.IX.1, muestra los casos de las posibles respuestas de la ecuación [ec.AIX.17].

Tabla A.IX.1. Casos posibles que se pueden dar de la ecuación [ec.AIX.17].

Casos	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E$	f'_E	$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{f'_\theta}$
I	> 0 catalizador	> 0 adsorción	> 0
II	< 0 inhibidor	< 0 desorción	> 0
III	> 0 catalizador	< 0 desorción	> 0
IV	> 0 catalizador	< 0 desorción	< 0
V	< 0 inhibidor	> 0 adsorción	> 0
VI	< 0 inhibidor	> 0 adsorción	< 0

De la tabla anterior se puede apreciar que en la columna dos, los valores de la derivada de la corriente con respecto a la especie adsorbida, reflejan si el sistema se comporta como catalizador o inhibidor, por lo cual el signo de dicha derivada marca el caso en situación; asimismo la derivada de la función de evolución con respecto al potencial nos da información de si el sistema esta en desorción o adsorción, por lo cual el signo de los valores de la tercer columna son nuevamente de importancia significativa.

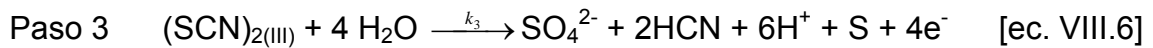
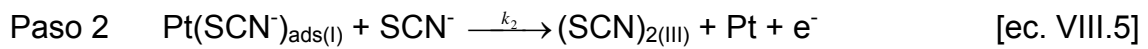
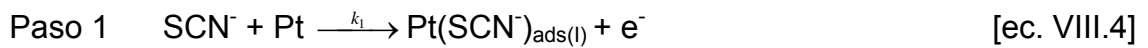
A continuación la Tabla A.IX.2, nos muestra la representación en el diagrama de Nyquist (gráfico en el plano complejo de impedancias) de los 6 casos posibles que se pueden ver de la ecuación de evolución y sus respectivas restricciones.

Tabla A.IX.2. Casos posibles que se pueden dar de la ecuación [ec.AIX.17].

Casos	Nyquist	Descripción matemática		
I		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} > 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E > 0$	$f'_E > 0$
II		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} > 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E < 0$	$f'_E < 0$
III		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} > 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E > 0$	$f'_E < 0$
IV		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} < 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E > 0$	$f'_E < 0$
V		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} > 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E < 0$	$f'_E > 0$
VI		$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E \frac{f'_E}{-f'_\theta} < 0$	$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_E < 0$	$f'_E > 0$

Una vez que se ha explicado el marco teórico o bien la metodología que se empleo. A continuación se escriben los 4 mecanismos reportados en 1972 por C. Martínez y colaboradores, quienes más ampliamente discutieron la adsorción y oxidación del SCN^- , para posteriormente mostrarle en adición a cada mecanismo los balances de materia y carga que se emplearon en la ecuación de evolución, para finalmente tener una expresión de impedancia de cada uno. Por lo cual dichos mecanismos son los discutidos en el capítulo VIII.

Mecanismo I



Ecuación de evolución

$$\beta \cdot \left(\frac{d}{dt} \theta \right) := K_1 A (1 - \theta) - K_2 \beta \cdot \theta \cdot A \quad [\text{ec. AIX.20}]$$

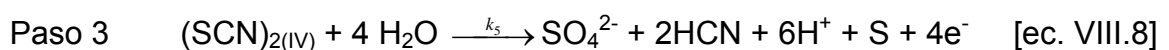
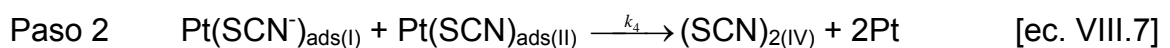
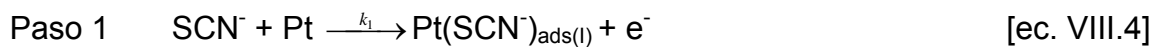
$$\text{Balance de corriente total} \quad I_{\text{total}} := F \left(-3 \cdot K_2 \beta \cdot \theta \cdot A + 4 \cdot K_3 D B E^4 \right) \quad [\text{ec. AIX.21}]$$

Con la ecuación [ec. AIX.20 y 21] correspondiente al balance de masa y el de carga del mecanismo I se puede obtener la expresión de impedancia:

$$Z := R_s + \frac{1}{(-3 \cdot F \cdot K_2 \beta \cdot A) \cdot \left[-K_1 A \cdot K_2 \beta \cdot \frac{b_1 - b_2}{(K_1 + K_2 \beta) \cdot (K_1 A + K_2 \beta \cdot A + \beta \cdot j \cdot \omega)} \right] + F \cdot \left[3 \cdot b_2 \cdot K_2 \beta \cdot \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2 \beta} \right) \cdot A - 4 \cdot b_3 \cdot K_3 D B E^4 \right]} + j \cdot \omega \cdot C_{dl}$$

[ec. AIX.22]

Mecanismo II



Ecuación de evolución

$$\beta \cdot \left(\frac{d}{dt} \theta \right) := K_1 \cdot A \cdot (1 - \theta) - K_2 \cdot (\beta \cdot \theta)^2 \quad [\text{ec.AIX.23}]$$

Balance de corriente total $I_{\text{total}} := F \left[K_1 \cdot A \cdot B + 4 \cdot K_3 \cdot D \cdot B^2 \cdot E^4 - 4K_2 \cdot (\beta \cdot \theta)^2 \right]$
 [ec.AIX.24]

Con la ecuación [ec.AIX.23 y 24] correspondiente al balance de masa y el de carga del mecanismo II se obtiene la expresión de impedancia:

$$Z := R_s + \frac{1}{\frac{1}{\alpha \cdot \gamma + \varepsilon} + \lambda} \quad [\text{ec.AIX.25}]$$

De aquí.

$$\alpha := \left[-8 \cdot F \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot \left[\frac{1 \cdot \left[-K_1 \cdot A + \left(K_1^2 \cdot A^2 + 4 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot K_1 \cdot A \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{2 \cdot K_2 \cdot \beta^2} \right] \right] \quad [\text{ec.AIX.26}]$$

$$\gamma := \frac{-1}{2} \cdot K_1 \cdot \frac{2 \cdot A \cdot b_1 \cdot K_2 \cdot \beta^2 + K_1 \cdot A^2 \cdot b_1 - A \cdot b_1 \cdot \left(K_1^2 \cdot A^2 + 4 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot K_1 \cdot A \right)^{\frac{1}{2}} - b_2 \cdot K_1 \cdot A^2 + b_2 \cdot A \cdot \left(K_1^2 \cdot A^2 + 4 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot K_1 \cdot A \right)^{\frac{1}{2}} - 2 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot A}{K_2 \cdot \beta^2 \cdot \left[\left(K_1^2 \cdot A^2 + 4 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot K_1 \cdot A \right)^{\frac{1}{2}} + \beta \cdot j \cdot \omega \right]}$$

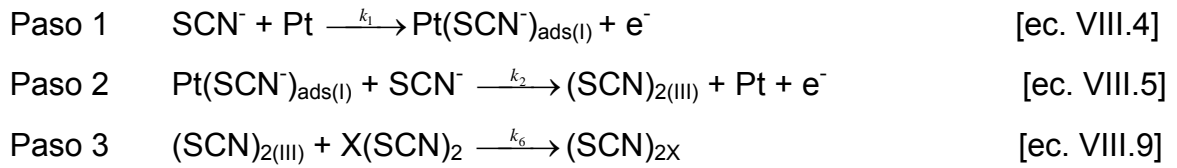
[ec.AIX.27]

$$\varepsilon := F \cdot \left[-K_1 \cdot b_1 \cdot A \cdot B - 4 \cdot K_3 \cdot b_3 \cdot D \cdot B^2 \cdot E^4 + 4 \cdot K_2 \cdot b_2 \cdot \beta^2 \cdot \left[\frac{1 \cdot \left[-K_1 \cdot A + \left(K_1^2 \cdot A^2 + 4 \cdot K_2 \cdot \beta^2 \cdot K_1 \cdot A \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{2 \cdot K_2 \cdot \beta^2} \right] \right]^2$$

[ec.AIX.28]

$$Y \quad \lambda := \omega \cdot j \cdot Cdl \quad [\text{ec.AIX.29}]$$

Mecanismo III



Ecuación de evolución

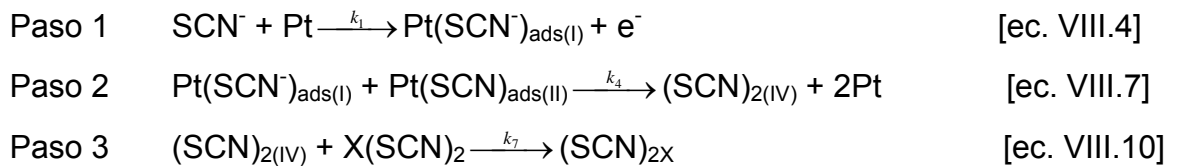
$$\beta \cdot \left(\frac{d}{dt} \theta \right) := K_1 \cdot A (1 - \theta) - K_2 \cdot (\beta \cdot \theta)^2 \quad [\text{ec. AIX.30}]$$

Balance de corriente total $I_{\text{total}} := F(K_1 \cdot A \cdot B)$ [ec. AIX.31]

Con la ecuación [ec. AIX.30 y 31] correspondiente al balance de masa y el de carga del mecanismo III se obtiene la expresión de impedancia:

$$Z := R_s + \frac{1}{\frac{1}{F \cdot (-b_1 \cdot K_1 \cdot A \cdot B)} + j \cdot \omega \cdot C_{dl}} \quad [\text{ec. AIX.32}]$$

Mecanismo IV



Ecuación de evolución

$$\beta \cdot \left(\frac{d}{dt} \theta \right) := K_1 A (1 - \theta) - K_2 \beta \cdot \theta \cdot A \quad [\text{ec. AIX.33}]$$

Balance de corriente total $I_{\text{total}} := F(K_2 \beta \cdot \theta \cdot A)$ [ec. AIX.34]

Con la ecuación [ec. AIX.33 y 34] correspondiente al balance de masa y el de carga del mecanismo IV se obtiene la expresión de impedancia:

$$Z := R_s + \frac{1}{[F \cdot (K_2 \cdot \beta \cdot A)] \cdot \left[\frac{K_1 \cdot A \cdot K_2 \cdot \beta \cdot (-b_1 + b_2)}{A \cdot K_1^2 + 2 \cdot K_1 \cdot A \cdot K_2 \cdot \beta + A \cdot K_2^2 \cdot \beta^2 + i \cdot \beta \cdot \omega \cdot K_1 + i \cdot \beta^2 \cdot \omega \cdot K_2} \right] + F \cdot \left[-b_2 \cdot K_2 \cdot A \cdot \beta \cdot \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2 \cdot \beta} \right) \right]} + \omega \cdot j \cdot C_{dl} \quad 163$$

[ec.AIX.35]

De las expresiones de Impedancia se observa diversas variables para cada uno de los 4 mecanismos de reacción del tiocianato, entre las cuales se muestra su significado en la Tabla. A.IX.3.

Tabla A.IX.3. significado de las variables que se muestran en las expresiones de impedancia de los 4 mecanismos de reacción del SCN⁻

variable	Significado
A	Concentración de (SCN ⁻), / mol cm ⁻³
B	Concentración de (Pt), / mol cm ⁻³
D	Concentración de (SCN ⁻) _{2(III)} o (SCN ⁻) _{2(IV)} , / mol cm ⁻³
E	Concentración de (H ₂ O), / mol cm ⁻³
C _{dl}	Capacitancia de la doble capa, / μF cm ⁻²
F	Constante de Faraday, / 96497 C mol ⁻¹
R _s	Resistencia a la solución del sistema electroquímico, Ω
K1	$K1 := k1 \cdot e^{-b1 \cdot Ep}$, expresión de Tafel y Langmuir
K2	$K2 := k2 \cdot e^{-b2 \cdot Ep}$, expresión de Tafel y Langmuir
K3	$K3 := k3 \cdot e^{-b3 \cdot Ep}$, expresión de Tafel y Langmuir
k1	Constante cinética del paso 1 para el mecanismo estudiado
k2	Constante cinética del paso 2 para el mecanismo estudiado
k3	Constante cinética del paso 3 para el mecanismo estudiado
b1	Pendiente de Tafel 1, / V
b2	Pendiente de Tafel 2, / V
b3	Pendiente de Tafel 3, / V
E _P	Potencial suministrado en el sistema como señal impuesta inicialmente, / V
β	área que se tiene de sustrato libre por mol de Pt, / cm ² mol ⁻¹
α	Ecuación [ec.AIX.26] que complementa la expresión de impedancia del mecanismo II
γ	Ecuación [ec.AIX.27] que complementa la expresión de impedancia del mecanismo II
ε	Ecuación [ec.AIX.28] que complementa la expresión de impedancia del mecanismo II
λ	Ecuación [ec.AIX.29] que complementa la expresión de impedancia del mecanismo II
J	Unidad del número imaginario, / (1) ^{-1/2}
ω	Frecuencia angular de impedancia, / Hz
Z	Expresión de Impedancia como número complejo, / Ω cm ⁻²

Referencias.

Las Figuras A.IX.1 y 2, así como los diagramas de Nyquist (plano complejo de impedancia) de la Tabla A.IX.2, son mostrados en ésta tesis con previa autorización de su autor director de esta tesis, Dr. René Antaño López, clase mecanismos de reacciones electroquímicas del posgrado en electroquímica del CIDETEQ, S. C.