

Evaluación y Caracterización de la Nucleación y Crecimiento de Paladio Sobre Aluminio Mediante Electrodeposición Pulsada con Previa Oxidación¹

Evaluation and Characterization of the Nucleation and Growth of Palladium on Pulsed Electroplating with Aluminum by Previous Oxidation

J. S. Arcila, A. Gómez

Recibido Marzo 20 de 2013 – Aceptado Mayo 30 de 2013

Resumen— En esta investigación se estudió la dinámica de nucleación y crecimiento de Paladio sobre aluminio. El empleo de la técnica de voltametría cíclica, permitió encontrar la zona donde la reacción de reducción de paladio ocurre. Posteriormente se estudiaron las corrientes catódicas bajo condiciones potencioestáticas en términos de modelos teóricos de nucleación difusional, basados en procesos transitorios como los establecidos por Sluyter [J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13], Heerman and Tarallo [J. Electroanal. Chem. 470 (1999) 70]. Encontrando los parámetros de nucleación como coeficientes de Difusión de los Iones paladio (D_{Pd}), la constante de velocidad de nucleación (k_n), y el número de sitios Activos sobre el aluminio. Se caracterizó morfológicamente mediante técnicas instrumentales de Microscopia electrónica de Barrido (MEB) y EDX, el proceso de nucleación de paladio mediante electrodeposición pulsada bajo crecimiento lento, con previa oxidación.

Palabras Clave: Paladio, Modelos Teóricos de Nucleación, Aluminio, Electrodeposición Pulsada

Abstract- In this research we studied the dynamics of nucleation and growth of palladium on aluminum. The use of cyclic voltammetry technique, allowed to find the region where the reduction reaction of palladium occurs. Then cathodic currents were studied under potentiostatic conditions in

terms of theoretical models of diffusional nucleation, based on transient processes such as those established by Sluyter [J. Electroanal. Chem 177 (1984) 13] and HeermanTarallo[J. Electroanal.Chem 470 (1999) 70]. Were determined nucleation parameters: the coefficient of diffusion of ions palladium (DPD), the nucleation rate constant (A) and the number of active sites (N_O) on aluminum. Was characterized morphologically by electron microscopy instrumental techniques (SEM) and EDX, the nucleation process of palladium by pulsed electrodeposition under slow growth, with pre oxidation.

Key words: Palladium, Theoretical Models of Nucleation, Aluminum, Pulsed Electrodeposition

I. INTRODUCCION

Durante los últimos años los procesos de generación de nuevos materiales mediante técnicas electroquímicas han masificado su uso, debido a la facilidad en aspectos como controlabilidad del proceso y bajos costos de implementación[1], [2]. Consecuencia de ello, la investigación en el campo electroquímico se encaminó hacia la búsqueda de propiedades, parámetros y condiciones experimentales que permitan conocer la dinámica de nucleación y crecimiento, factores determinantes para la generación de nuevos materiales y estructuras que pueden ser utilizados en campos catalíticos, magnéticos y nanotecnológicos, entre otros. Los conceptos básicos de nucleación y crecimiento durante los primeros estados de la electrocristalización sobre sustratos externos han sido ampliamente estudiados y deducidos[3], [4]. Los estudios

¹ Producto derivado del proyecto de investigación “Síntesis y evaluación de catalizadores metálicos nanoestructurados sobre alúmina anodizada”, desarrollado por el grupo de investigación Proceso Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos, vinculado a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

experimentales de la formación electroquímica de fase pueden llevarse a cabo mediante procedimientos indirectos relacionando la corriente con el número de núcleos[5], [6], [7] siendo necesario conocer factores cinéticos como la velocidad de nucleación $A(s^{-1})$, número de sitios activos $N_0(cm^{-2})$ y coeficiente de difusión $D(cm/s)$. En los procesos de nucleación de metales, la transferencia de carga es rápida y la velocidad de crecimiento de los núcleos (maduros) es descrita explícitamente por la transferencia de masa de los iones electrodepositantes a los centros de crecimiento, el cual está ligado a las concentraciones iniciales de la solución electrolítica[8].

En investigaciones previas, se evaluó la deposición de metales sobre distintos sustratos, mediante observación directa de la superficie del electrodo, utilizando técnicas instrumentales como MEB, XRD, AFM[9], [10] demostrándose que la deposición en escala nanométrica puede ser encontrada en sitios particulares con bajos niveles de energía superficial. Además se evidencio la importancia de los parámetros cinéticos dentro de la deposición de metales, los cuales son factores que afectan el control del proceso de deposición.

Por este motivo, el propósito del presente estudio es la evaluación de la nucleación y crecimiento de la electrodeposición de paladio sobre un electrodo de aluminio a través del análisis transitorio de corriente basada en modelos atomísticos de nucleación, utilizando teorías de nucleación progresiva con sobre- posicionamiento de zonas de difusión y número grande de sitios activos. Este proceso de investigación se realizó, con el fin de evaluar los parámetros de nucleación y crecimientos bajo una nueva metodología de electrodeposición que permita generar materiales con un crecimiento homogéneo y alta densidad de sitios activos.

II. METODOLOGIA

A. Sistema Electroquímico y Técnicas Instrumentales

En el proceso se utilizó una solución electrolítica de $Pd(NH_3)_4Cl_2$ al 46% w/w, mantenida a temperatura constante $T=294K$. Se empleo un electrodo de aluminio del 99.9999% de pureza con un área de $0.08cm^2$ previamente electropulido mediante técnicas electroquímicas, utilizando $HClO_4+C_2H_5OH$ en una relación 25/75. Como contra electrodo se usó un alambre de platino con área superficial de $0,1cm^2$. Todas las medidas se realizaron considerando al electrodo de Calomel saturado como referencia ($E_{calomel}$ vs NHE). El electrodo de trabajo fue previamente polarizado a potenciales (E) más positivos que el potencial de equilibrio, para eliminar los depósitos de paladio de ensayos previos. Las pruebas se efectuaron a través de un potenciostato GAMRY serie G300 y serie G750. Se emplearon técnicas de análisis instrumental de EDX y MEB para determinar las características de dispersión de las partículas de paladio. En éste caso se utilizó un microscopio JEOL JSM 5910 LV

B. Procedimiento Experimental

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando como solución electrolítica la sal compleja de paladio $Pd(NH_3)_4Cl_2$. En la primera etapa se realizaron voltametrías cíclicas cuyo intervalo de potenciales analizados fueron de -1.4 a 1.4 V con una velocidad de escaneo de $100mVs^{-1}$. Durante la segunda etapa, se dispuso para realizar cronoamperometrias a diferentes voltajes, utilizando perturbaciones tipo escalón Fig.1. En este proceso se indujo un potencial de oxidación $E_a=0.855V$ por 5s con el fin de pre-establecer condiciones de estabilidad del sustrato de aluminio libre de depósitos de metales (Milchev1997), seguido de una perturbación escalón en donde se aplicó un potencial de reducción de la especie, llamado potencial de nucleación (E_n). Estos potenciales son previamente establecidos en la primera etapa. Los resultados experimentales fueron simultáneamente grabados y almacenados para generar la curva de transición $I(t)$ corriente – tiempo.

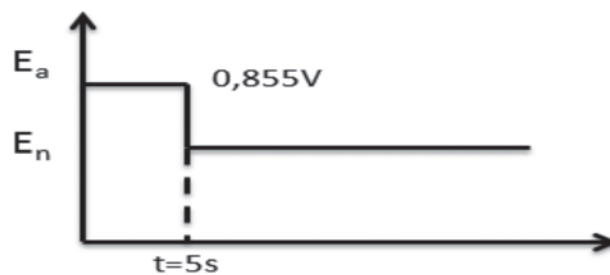


Fig. 1 Representación esquemática del pulso empleado en la rutina de polarización

La tercera y última etapa del proceso consistió en analizar la morfología de la nucleación de Paladio sobre aluminio mediante una serie de experimentos utilizando una electrodeposición pulsada bajo crecimiento lento con previa oxidación Fig.2. Los parámetros fijos utilizados en el experimento fueron el potencial de oxidación (E_a), potencial de crecimiento (E_g), el potencial de nucleación (E_n) y el tiempo de oxidación (t_a). Estos parámetros se establecieron con base en lo observado en las Cronoamperometrias. Los resultados obtenidos experimentalmente fueron analizados mediante técnicas instrumentales tales como EDX, MEB.

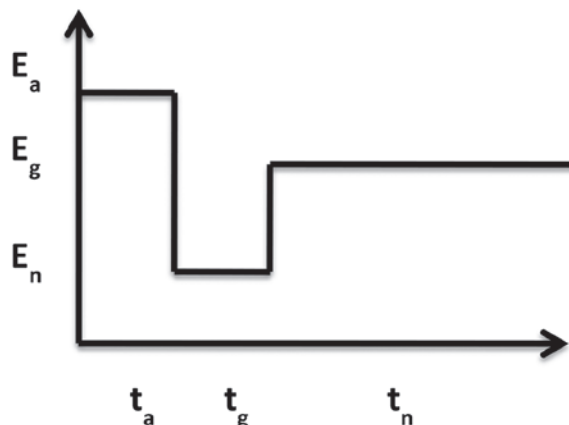
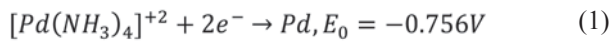


Fig. 2. Esquema de la electrodeposición pulsada bajo crecimiento lento. Parámetros fijos E_a , E_g , E_n , t_a y variables del sistema t_g y t_n .

III. RESULTADOS

A. Potenciales de reducción de Paladio.

El estudio fue llevado sobre un electrodo estacionario para obtener una rápida localización de los potenciales de reducción de la especie electro activa $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. La Fig. 3 muestra una curva catódica correspondiente a la transferencia de cargas de la especie electrolítica de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ al 46% w/w sobre el sustrato de aluminio. Los intervalos de exploración fueron seleccionados desde un potencial de reducción -1.4V hasta un potencial de oxidación de 1.4V . La Fig.3 muestra un pico que inicia en -0.402V y localizando su máximo nivel de corriente en potenciales cercanos a -0.876V . Este resultado se encuentra en concordancia con trabajos previos [11]. Por lo tanto, este pico se presenta debido a la reducción del complejo iónico formado a partir de la solución electrolítica acorde a la siguiente reacción.



Con base en estos resultados, la búsqueda de los parámetros cinéticos, se restringe al análisis de potenciales dentro del intervalo $(-0.8\text{V}$ hasta $-0.98\text{V})$, puesto que valores mayores a este voltaje, llevarían a evaluar procesos de evolución de hidrógeno, los cual no son objetivo de esta investigación.

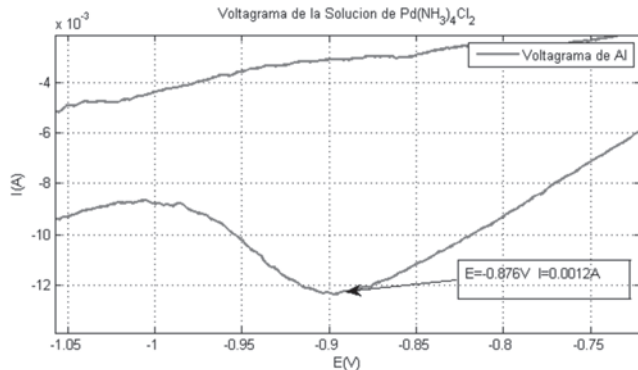


Fig. 3 Zona de la Curva Voltamétrica correspondiente a la reducción de los iones complejos de paladio

B. Determinación de Modelos de Nucleación en la deposición de Pd.

Es necesario aclarar que la corriente transitoria debido a nucleación y crecimiento de paladio, puede diferir significativamente, incluso si los resultados fueron obtenidos en el mismo potencial de nucleación E_g . Una argumentación válida sobre este fenómeno de inestabilidad indica que el proceso de nucleación es realizado mediante una distribución de crecimientos aleatorios de núcleos sobre el sustrato, obteniendo en algunos casos comportamientos extraños[4]. El comportamiento de crecimiento y nucleación de la deposición de paladio sobre aluminio fueron investigados, mediante técnicas cronoamperométricas. La Fig.4 muestra

una serie de curvas, de la densidad de corriente en función del tiempo, en intervalos de voltaje entre -0.303V y -0.953V . Estos potenciales fueron seleccionados de acuerdo a los intervalos de reducción establecidos mediante la voltametría cíclica observada en la Fig. 2.

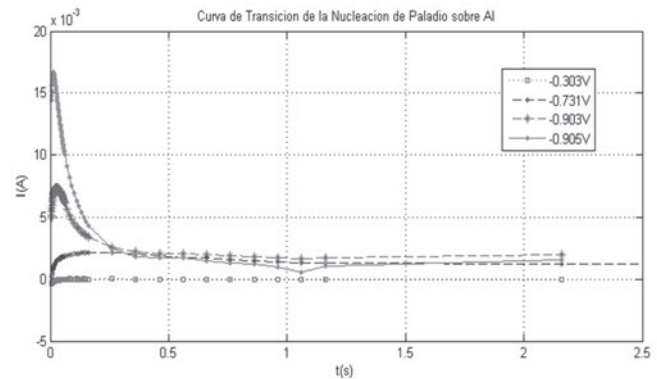


Fig. 4 Curvas de transición evaluadas a diferentes potenciales de reducción, cuyo rango están entre $(-0.303\text{V}$ y $-0.953\text{V})$.

Se encontró al inicio del proceso transitorio un incremento en la densidad de corriente asociada a procesos de nucleación, esta etapa se produce rápidamente hasta alcanzar un máximo global. Posterior a éste máximo, el proceso muestra un decaimiento asintótico como consecuencia de la difusión de iones hacia los centros de los núcleos. Esta dinámica se atribuye a procesos de difusión sobre zonas planas caracterizadas por la ecuación de Cottrell. Según Scharifker and Hills, el comportamiento ha sido relacionado con modelos de nucleación 3D seguido de un proceso de crecimiento limitado por la difusión[12], [13]. Acorde con éste modelo hay dos clases de nucleación: nucleación instantánea y nucleación progresiva. En la primera, todos los sitios reactivos sobre la superficie son activados simultáneamente y el número de crecimiento de núcleos es saturado en el estado inicial de la deposición. Mientras que en la nucleación progresiva, el número de núcleos formados sobre la superficie es menor que el valor de saturación máxima y nuevos núcleos aparecen progresivamente. Las teorías mencionadas anteriormente están relacionadas de forma adimensional dada por las siguientes ecuaciones.

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

Para nucleación instantánea (3)

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

Para la nucleación progresiva.

Donde i_{max} es la corriente máxima y t_{max} es el tiempo correspondiente a esa corriente máxima.

Todas las curvas $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ son presentados en la Fig.5 y comparadas con los modelos teóricos. Se aprecia que la curva experimental realiza una transición entre las curvas teóricas. Al inicio del proceso transitorio la curva

teórica sigue la tendencia enmarcada por el modelo de nucleación instantánea, mientras que después de alcanzar el máximo global en la gráfica $i-t$, la curva experimental sigue muy cercanamente el modelo de nucleación progresiva. Este fenómeno se puede observar con mayor claridad en la curva transitoria al aplicar un potencial de $E=-0.953V$. Como la transición de nucleación instantánea a progresiva, es físicamente imposible. Esto puede ser un indicador de la presencia de otros contribuyentes a la corriente total, como lo son reacciones paralelas a la deposición de Paladio[1].

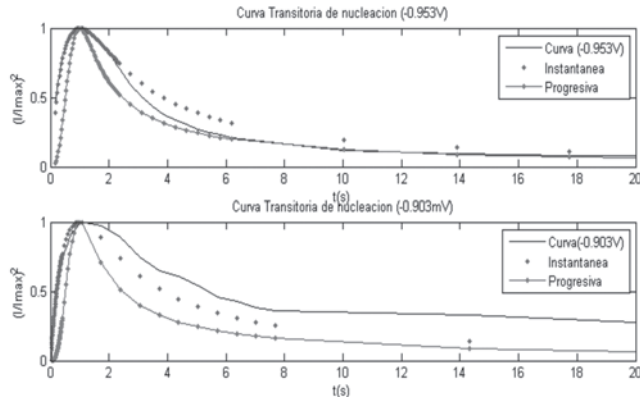


Fig. 5 Gráficas Normalizadas $(i/i_{max})^2$ vs t/t_{max} obtenidas de las curvas transitorias $i-t$. $E=-0.953V$, $E=-0.905V$.

Se requiere por lo tanto realizar un ajuste no lineal de la curva transitoria experimental. Se usaron los modelos teóricos de Luc Heerman. et.al [14] y Sluyter.et.al[15] desarrollados para procesos de nucleación con crecimiento controlado por difusión utilizados para evaluar las corrientes transitorias mostradas en la Fig.5. Acorde a Sluyter et.al [13], [15], [16] la expresión para la densidad de corriente es

$$j(t) = zFDc(\pi Dt)^{-1/2}(1 - \exp[-\alpha No(\pi Dt)^{1/2}t^{1/2}\Phi]) \quad (4)$$

Donde

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad (5)$$

La función $\Phi = \Phi [(At)^2]$ está directamente relacionada con la integral de Dawson, la cual fue aproximada por una función racional.

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{\lambda^2} d\lambda = \frac{0.051314213 + 0.47910725x}{1 - 1.2068142x + 1.185724x^2} \quad (6)$$

Reproduciendo excelentemente los valores tabulados (excepto para pequeños valores del argumento). Por otro parte, Luc Heerman.et.al, propuso una corrección al modelo de Scharifker et.al[13], [14], [17], el cual es predicho mediante el siguiente modelo

$$j(t) = zFDc(\pi Dt)^{-1/2} \frac{\Phi}{\theta} (1 - \exp[-\alpha No(\pi Dt)^{1/2}t^{1/2}\theta]) \quad (7)$$

Donde

$$\theta = 1 - \frac{(1-e^{-At})}{At} \quad (8)$$

Las constantes, z número de electrones de intercambio, F constante de Faraday, D coeficiente de difusión, No densidad de números de sitios activos, A velocidad de nucleación, $\alpha = 2(2V_m D_c)^{1/2}$ y V_m volumen molar del depósito. La Fig.6 muestra la comparación de la curva de densidad de corriente experimental contra las curvas teóricas obtenidas por medio de un ajuste no lineal de los datos experimentales usando el algoritmo de Levenberg-Marquard.

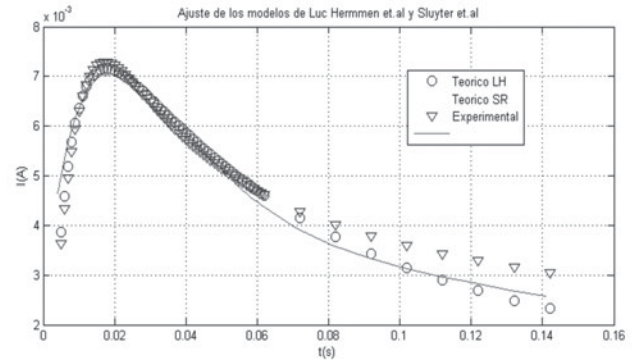


Fig. 6 Comparación entre la densidad de corriente transitoria (-), grabada durante la deposición de paladio cuando fue aplicado un potencial de 905mV contra el ajuste de no lineal de las curvas teóricas generadas por los modelos de (O) luc Heerman et.al y (.) Sluyter et.al. Las constantes Física para diferentes potenciales son mostradas en la Tabla.No.1. Estos valores son descritos por las Ecu. (2) y (5), las cuales describen los procesos transitorios de deposición

Se compararon los modelos descritos por las ecuaciones (2) y (5), obteniendo similares curvas de ajuste como se muestra en Fig.6, encontrándose que el proceso de nucleación está controlado por la difusión y que la nucleación presentada en este proceso se basa en modelos progresivos. Además, se pudo observar que los modelos teóricos de Luc Heerman. et.al y Sluyter.et.al, predicen de forma aceptable el comportamiento transitorio de la corriente tanto en tiempos cortos donde el crecimiento de los núcleos es individual como en tiempos largos donde existen sobre posicionamiento de zonas de difusión, de acuerdo con la teórica de Sharifker.et.al. Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste matemático son resumidos en la Tabla.I; es posible observar que estos parámetros son similares utilizando los dos modelos. Esto significa que ambas teorías pueden aplicarse con suficiente precisión. Sin embargo cabe anotar que en algunos casos los resultados observados de acuerdo a estos modelos teóricos presentan inconsistencias con respecto al comportamiento lógico del proceso de nucleación.

TABLA I. Parámetros obtenidos mediante el mejor ajuste encontrado entre los datos experimentales de corriente transitoria $i-t$ y los calculados teóricamente por la Ecu (4) Sluyter.et.al y Ecu (7) Luc Heerman.et.al

E vs SCE (V)	Sluyter. et.al			Luc Heerman.et.al		
	$A(s^{-1})$ 10^{-2}	$D(cm/s)$ 10^5	$No(cm^{-2})$ 10^{-6}	$A(s^{-1})$ 10^{-2}	$D(cm/s)$ 10^5	$No(cm^{-2})$ 10^{-6}
-0,731	0,2	250	0,002	0,2	360	0,002
-0,905	0,484	2,776	1,407	0,889	6,205	6,655
-0,953	0,644	2,205	7,388	0,913	5,3	11,73

C. Caracterización de condiciones de nucleación y crecimiento en el proceso de deposición de Pd.

Considerando que los resultados del modelamiento del proceso de deposición de Pd indicaron un tipo de nucleación progresiva controlado por la difusión, se realizó una caracterización de los depósitos de Pd sobre aluminio mediante técnicas de electrodeposición pulsada bajo crecimiento lento, cuyos resultados han mostrado ser efectivos para el manejo del crecimiento homogéneo de los depósitos de metales [18]. Esta técnica fue complementada con un pre-proceso de oxidación del sustrato de aluminio, cuya relevancia se observa en la Fig.7.

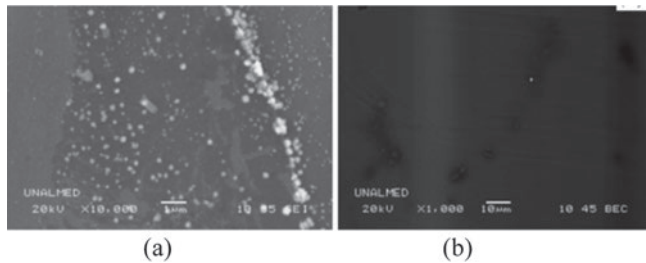


Fig. 7. Micrografía de: (a) Deposición de Paladio con oxidación previa sobre sustrato de Al. (b) Deposición de Paladio sin oxidación previa sobre sustrato de Al. Condiciones experimentales $E_n = -0.863V$ y $E_g = -0.451V$.

Los resultados observados en la Fig.7(a), muestran una nucleación y crecimiento de partículas de Pd sobre el sustrato de aluminio; mientras que en la Fig. 7(b), el comportamiento en cuanto a la nucleación y crecimiento de Pd es nulo, evidenciando la importancia de la pre-oxidación dentro del proceso de electrodeposición de Pd, considerándose una etapa de pre-activación de la superficie del sustrato como lo especifica Milchev[5]. De acuerdo a lo observado anteriormente, se planteó una secuencia de perturbaciones del voltaje en forma escalonada. Estas condiciones fueron obtenidas durante el proceso de análisis de nucleación y crecimiento de paladio sobre un sustrato de aluminio Fig.3, Fig.4. Para la evaluación cualitativa de las mejores condiciones operacionales en la nucleación y crecimiento homogéneo sobre el sustrato de aluminio, se estableció un diseño experimental factorial 2^2 Tabla. II, cuya variable de respuesta se especifica de forma visual mediante las micrografías electrónicas de barrido (MEB). Para ello se fijaron parámetros como el voltaje de nucleación (E_n), oxidación (E_a) y el voltaje de crecimiento (E_g) como se observó en la Fig.2. Las variables experimentales analizadas durante la deposición fueron los tiempos de nucleación (t_n) y crecimiento (t_g)

TABLA. II. Diseño experimental factorial de dos niveles (2^2).

Etiqueta	t_n (ms)	t_g (s)
(1)	5	100
a	70	100
ab	70	300
b	5	300

La Fig.8(a,b,c) muestra una dispersión de núcleos de Pd alta, sin embargo no se detecta un tipo de crecimiento de núcleos homogéneos. Además, se observaron zonas de crecimiento bimodal, como lo descrito por D.Bera et.al[17]. Este comportamiento es inducido por un crecimiento de núcleos heterogéneos, irregularidades, imperfecciones de la superficie o fronteras de grano del material, causando una nucleación y crecimiento heterogéneo, caracterizado por una aglomeración de depósitos de Paladio, debido posiblemente a los bajos niveles de energía en estas zonas. Sin embargo se corroboró mediante EDX que las partículas observadas en la micrografía corresponden a Pd Fig. 8(d)

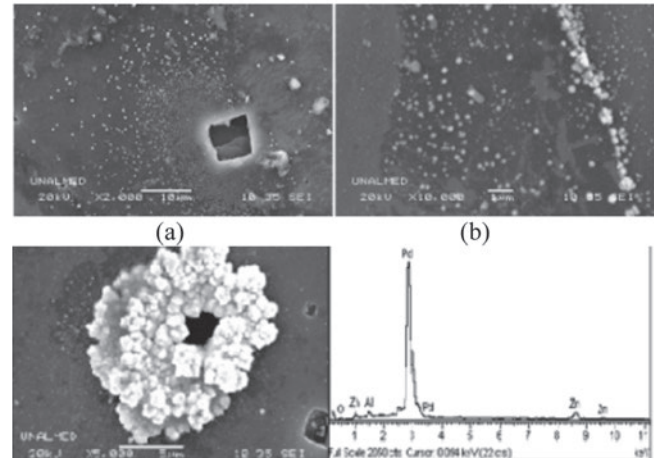


Figura. 8. Micrografías de la electrodeposición pulsada de Paladio, bajo la técnica de crecimiento lento, con previa oxidación del sustrato de Al: (a) X2000, (b) X10000, (c) X5000, (d) Resultados de EDX. Condiciones experimentales $E_n = -0.863V$, $E_g = -0.451V$, $t_n = 5ms$, $t_g = 100s$, $T = 18^\circ C$.

En la Fig. 9(a) a diferencia de las micrografías anteriores se observa una alta densidad de núcleos de Paladio y un crecimiento homogéneo sobre la superficie del electrodo de aluminio. Estos resultados fueron observados bajo la condición (ab) del diseño experimental 2^k , permitiendo identificar que tiempos grandes de nucleación y crecimiento t_n (ms) y t_g (s) respectivamente generan una electrodeposición de partículas de Pd homogénea. Además, para validar los resultados, se realizó un análisis de EDX corroborando que las partículas observadas en la micrografía eran partículas de Pd Fig. 9(b)

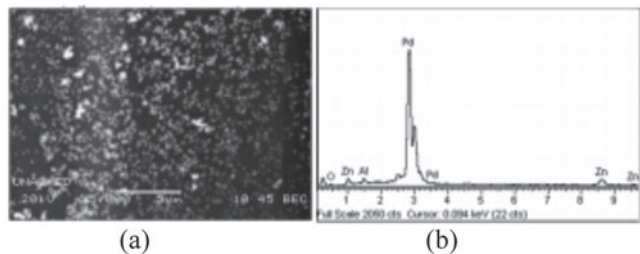


Figura. 9 Micrografía de la electrodeposición Pulsada de Paladio, bajo la técnica de crecimiento lento, con previa oxidación del sustrato de Al. (a) X5000, (b) Resultados EDX. Condiciones experimentales $E_n = -0.863V$, $E_g = -0.451V$, $t_g = 300s$, $t_n = 70ms$, $T = 18^\circ C$.

IV. CONCLUSIONES

La Voltametría cíclica y Cronoamperometría se establecen como técnicas electroquímicas que permiten estimar parámetros de nucleación y crecimiento adecuados para ser utilizados en procesos de electrodeposición pulsada bajo crecimiento lento. Por otra parte, la etapa de pre-oxidación se convierte en un paso necesario para la activación del sustrato durante el proceso de electrodeposición. Las caracterizaciones de los procesos de nucleación y crecimiento mediante MEB y EDX permitieron identificar que los factores tiempos de nucleación y crecimiento establecidos durante la electrodeposición pulsada son relevantes para generar depósitos de partículas con alta densidad de núcleos y crecimiento homogéneo. Técnicas de electrodeposición como la estudiada en esta investigación se pueden considerar como una alternativa para la generación de nanocatalizadores con mayor área superficial de contacto debido a su control sobre variables de nucleación y crecimiento.

AGRADECIMIENTOS

Departamento administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), por su apoyo financiero a través del proyecto (20201004804).

Dirección de Investigaciones sede Manizales, mediante el apoyo al trabajo de Maestría.

REFERENCIAS

- [1] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, and Y. Liu, "Nucleation and Growth of Selenium Electrodeposition onto Tin Oxide Electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 639, no. 1–2, pp. 187–192, Feb. 2010.
- [2] N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, and Z. Z. Öztürk, "Fabrication of Pd-Fe Nanowires with a High Aspect Ratio by AAO Template-Assisted Electrodeposition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 9, pp. 3894–3898, Mar. 2011.
- [3] D. Grujicic and B. Pesic, "Electrodeposition of Copper: the Nucleation Mechanisms," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 18, pp. 2901–2912, Jul. 2002.
- [4] A. Milchev, D. Stoychev, V. Lazarov, A. Papoutsis, and G. Kokkinidis, "Electrocrystallisation of Metal Catalysts: Nucleation and Growth of Platinum on a Titanium Electrode," *Journal of Crystal Growth*, vol. 226, no. 1, pp. 138–147, Jun. 2001.
- [5] A. Milchev, "Electrochemical Nucleation on Active Sites—What do We Measure in Reality? Part I," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 457, no. 1–2, pp. 35–46, Oct. 1998.
- [6] A. Milchev, E. Michailova, and I. Lesigiarska, "Spatial Distribution of Active Sites on a Glassy Carbon Surface," *Electrochemistry Communications*, vol. 2, pp. 407–411, 2000.
- [7] T. Rapecki, Z. Stojek, and M. Donten, "Nucleation of Metals on Conductive Polymers. Electrodeposition of Silver on Thin Polypyrrole Films," *Electrochimica Acta*, pp. 1–23, May 2013.
- [8] S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, and L. Zhao, "Nucleation Effect and Growth Mechanism of ZnO Nanostructures by Electrodeposition from Aqueous Zinc Nitrate Baths," *Journal of Crystal Growth*, vol. 359, pp. 15–19, Nov. 2012.
- [9] D. Grujicic and B. Pesic, "Electrochemical and AFM Study of Cobalt Nucleation Mechanisms on Glassy Carbon from Ammonium Sulfate Solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 26, pp. 4719–

4732, Oct. 2004.

- [10] A. Correia, S. A. Machado, and L. Avaca, "Direct Observation of Overlapping of Growth Centres in Ni and Co Electrocrystallisation Using Atomic Force Microscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 488, no. 2, pp. 110–116, Jul. 2000.
- [11] J.-W. Lee, J.-B. Ju, and J.-D. Kim, "Electrodeposition of Palladium on the Copper Lead Frame: Electrode Reaction Characteristics and the Effects of Primary Additives," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 6, pp. 960–964, Jan. 2008.
- [12] M. R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, and B. Hafezi, "Reaction and Nucleation Mechanisms of Copper Electrodeposition on Disposable Pencil Graphite Electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 1119–1126, Jan. 2009.
- [13] M. E. Hyde and R. G. Compton, "A Review of the Analysis of Multiple Nucleation with Diffusion Controlled Growth," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 549, pp. 1–12, Jun. 2003.
- [14] L. Heerman and A. Tarallo, "Theory of the Chronoamperometric Transient for Electrochemical Nucleation with Diffusion-Controlled Growth," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 470, no. 1, pp. 70–76, Jul. 1999.
- [15] E. S. S. A., E. Bosco, and J. H. Sluyters, "The Theory of Chronoamperometry," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 236, pp. 1–20, 1987.
- [16] A. Milchev and L. Heerman, "Electrochemical Nucleation and Growth of Nano- and Microparticles: Some Theoretical and Experimental Aspects," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 20–22, pp. 2903–2913, Sep. 2003.
- [17] D. Bera, S. Kuiry, and S. Seal, "Kinetics and Growth Mechanism of Electrodeposited Palladium Nanocrystallites," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 2, pp. 556–562, 2004.
- [18] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier. 2007, p. 935.



Juan Sebastian Arcila. Nació en Armenia, Quindío el 21 de Enero de 1985. Graduado como ingeniero químico de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, realizó una Maestría en Ingeniería Automatización industrial de la misma universidad. Ha ejercido profesionalmente como profesor de la Universidad Nacional de Colombia, Universidad del Quindío, Universidad Católica de Manizales. Entre sus campos de interés

se encuentra la electroquímica, estadística y procesos avanzados para el tratamiento de aguas residuales, pertenece al grupo de investigación de Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos (PQCB).



Álvaro Gómez Peña nació el 13 de abril de 1953 en la ciudad de Manizales. Ingeniero Químico. Magister Sc en Ingeniería Química con énfasis en procesos catalíticos, Universidad Nacional de Colombia.

Profesor Asociado en tiempo completo del Departamento de Ingeniería Química de la facultad de ingeniería y Arquitectura de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales desde el año de 1979.

El ingeniero Gómez pertenece al grupo de investigación Procesos Químicos Catalíticos y

Biotecnológicos (PQCB) clasificado en Colciencias como A1 y las áreas de investigación son: Electrocatálisis y Diseño de Procesos Químicos. Miembro de la Sociedad Colombiana de Ingeniería Química capítulo Caldas.