

Relaciones Potenciodinámicas Corriente/ Potencial para la Formación Electroquímica de Capas Yuxtapuestas

Dora E. Moreno y María G. Sustersic

Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales,
Av. 25 de mayo N° 384, (5730) Villa Mercedes, San Luis-Argentina (e-mail: masus@fices.unsl.edu.ar)

Resumen

El objetivo de este trabajo es analizar y comparar las distintas propuestas teóricas presentadas para la formación electroquímica de monocapas y capas yuxtapuestas. Se estudia la variación del grado de cubrimiento de la superficie del electrodo en función del tiempo en la electroadsorción para procesos reversibles. El modelo básico considerado es el de Srinivasan-Gileadi. Este ha sido ampliado por acoplamiento de un proceso de disolución química y por la participación de una resistencia óhmica. Recientemente se ha elaborado un modelo de formación de multicapas, aplicando las ecuaciones de Srinivasan-Gileadi a cada una de ellas, teniendo en cuenta la resistencia ohmica que cada capa opone al paso de corriente. Se analiza, además de la ley de cubrimiento superficial, el comportamiento de la relación corriente/potencial en los casos de monocapas y capas yuxtapuestas con o sin resistencia óhmica, mostrándose su influencia en el potencial del máximo.

Palabras claves: relación potenciodinámica, capas yuxtapuestas, resistencia ohmica, electroquímica

Potentiodynamic Current/Potential relationships for Electrochemical Formation of Yuxtaposed Layers

Abstract

The objective of this work is to analyze and to compare different models for electrochemical formation of mono and juxtaposed-layer. In particular, the variation of electrode surface coverage as a function of time is studied for electro-adsorption in reversible reactions. The basic model is that of Srinivasan-Gileadi. This has been extended by coupling a chemical dissolution process and an ohmic resistance. A model for multi-layers formation elaborated taking into account the Srinivasan-Gileadi model for each of them and considering the ohmic resistance that each layer opposes to the electrical current has also been analyzed. Besides the surface coverage law, the behavior of the current/potential relation in the cases of mono and juxtaposed-layers with and without ohmic resistance are considered. The influence of these variables in the peak potential is shown.

Keywords: potentiodynamic relationships, juxtaposed-layers, ohmic resistance, electrochemistry

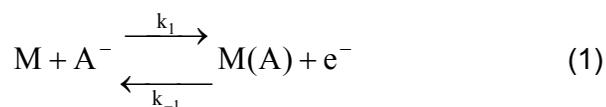
INTRODUCCIÓN

La formación electroquímica de películas, se pone de manifiesto a través de las respuestas potenciodinámicas corriente/potencial. Estas se explican con modelos teóricos. Sin embargo, se encuentran picos de corriente que encierran cargas superiores a las de una sola capa. Hasta ahora, los casos del depósito de metales (Mutsuhiro Shima et al. (2001) y de formación electroquímica de polímeros (Hari Singh Nalva (2006)) aparecen en la literatura como multicapas formadas electroquímicamente. Aquí se estudia, en forma general, la formación de capas yuxtapuestas de un material X que se comparan con los modelos calculados para monocapas.

Srinivasan y Gileadi (1966) presentan los casos de una reacción electroquímica sencilla, en la que se tiene en cuenta las diferentes posibilidades cinéticas con la correspondiente formación de monocapas.

Sustersic y Arvía (1977, 1978), se refieren a fenómenos análogos a los anteriormente indicados, en los cuales se presentan posibles contribuciones simultáneas de procesos de disolución y contribución de resistencia óhmica. También existen aproximaciones teóricas (Moreno, D. et al., 2002) en las cuales se explica el fenómeno de adsorción con formación de multicapas.

Las distintas propuestas teóricas se apoyan en una reacción electroquímica por la cual se forman una o varias capas sobre el electrodo, y éstas tienen la propiedad de conducir la corriente. El cálculo se basa en una reacción superficial, en la cual la especie A⁻ se electrooxida formando una película M(A). (A) puede ser una nueva especie estable, una nueva fase o un intermediario adsorbido.



ANÁLISIS DE LAS DISTINTAS PROPUESTAS TEÓRICAS

Propuestas de Srinivasan y Gileadi

Los autores antes mencionados presentan el análisis para un barrido anódico. Consideran un proceso de transferencia de carga simple

del tipo (1), generado por una especie (A) adsorbida.

Para el caso de una reacción de quasi-equilibrio, con una adsorción de elevada reversibilidad, se expresa la corriente faradaica como:

$$i_F = k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (2)$$

donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad específica de avance y retroceso cuando la diferencia de potencial metal-solución es $V = 0$. Se denomina a β , factor de forma. El grado de cubrimiento superficial de la especie adsorbida (A), se simboliza con (θ) .

Durante un instante, en ambos lados de la interfase, V y θ cambian con el tiempo. En el caso del barrido de potencial lineal:

$$V = V_0 + v t \quad (3)$$

Con v se representa la velocidad de barrido de potencial y V_0 , el potencial inicial. Este, a los efectos del análisis, se puede considerar nulo ($V_0 = 0$). Así,

$$i_F \ll k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} \quad (4)$$

y también,

$$|i_F| \ll k_{-1}\theta e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (5)$$

Este caso, análogo a una reacción de transferencia de carga virtualmente en equilibrio lleva a plantear la aproximación

$$0 = k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (6)$$

de la cual resulta

$$\theta = \frac{K_1}{K_1 + e^{-\frac{FV}{RT}}} \quad (7)$$

con

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (8)$$

La expresión (7) indica la ley de cubrimiento de la superficie con la especie A. Si se supo-

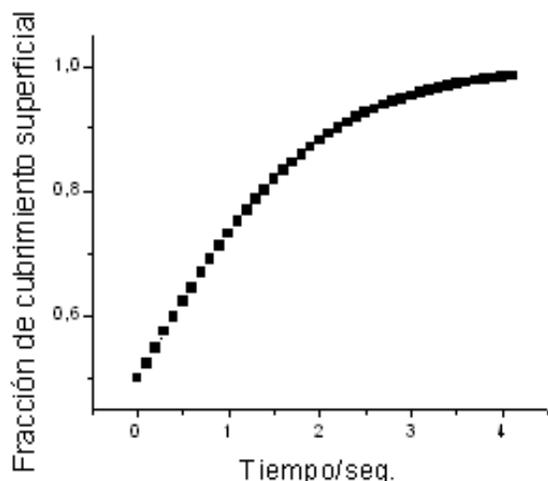


Fig. 1: Representación de la fracción de cubrimiento superficial en función del tiempo según las ecuaciones (3) y (7) o (9) que describen una reacción en quasi-equilibrio, con $i_F = 0$ y $C_1 = C_2 = 1$ valores adoptados arbitrariamente a los efectos de obtener la forma de dependencia de las variables involucradas en la reacción.

ne la velocidad de barrido, v , constante, la forma de la relación (2) es del tipo:

$$\theta(t) = \frac{C_1}{C_1 + e^{-C_2 t}} \quad (9)$$

con

$$C_1 = K_1 \text{ y } C_2 = Fv/RT \quad (10)$$

Se adoptan valores arbitrarios de C_1 y C_2 a los efectos de mostrar la forma de la relación funcional (Fig. 1).

Se considera, además, una reacción reversible en la que se involucra una adsorción., Además de la propuesta del comportamiento en el cuasi-equilibrio, se considera la opción en la cual la corriente faradaica neta también se expresa como:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt} \quad (11)$$

Si se tiene en cuenta la ley que rige el desarrollo de la corriente (2), resulta:

$$k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta e^{\frac{-(1-\beta)FV}{RT}} = k \frac{d\theta}{dt} \quad (12)$$

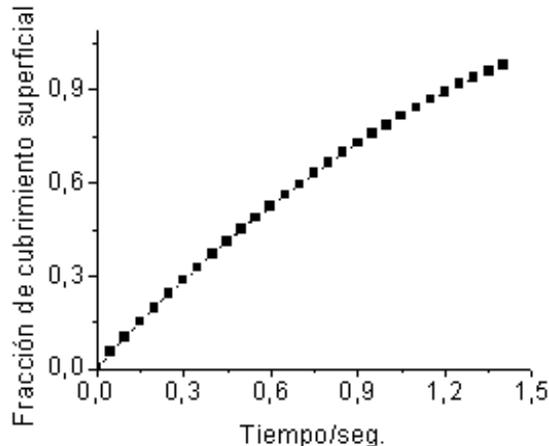


Fig.2: Representación de la fracción de cubrimiento superficial en función del tiempo según la ecuación (12), donde $i_F \neq 0$, y además, $k_1 = 10^{-3}$; $k_{-1} = 10^{-3}$; $k = 10^{-3}$.

La solución de (12) se encuentra a través del cálculo numérico. Se adoptan valores de las constantes involucradas a los efectos de generar gráficamente la relación que vincula θ vs t (Fig. 2).

Para el caso de reacciones irreversibles, se desprecia la contribución de la reacción inversa y ello lleva a:

$$i_F = k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} \quad (13)$$

Además, si $i_F = k \left(\frac{d\theta}{dt}\right)$, entonces:

$$k \frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta)e^{\frac{\beta FV}{RT}} \quad (14)$$

cuya solución analítica es:

$$\theta = 1 - e^{-\frac{k_1 RT}{k \beta FV} \left(e^{\frac{\beta FV_0}{RT}} - e^{\frac{\beta FV}{RT}} \right)} \quad (15)$$

Para $V_0 = 0$, la (15) se reduce a:

$$\theta = 1 - e^{-\frac{k_1 RT}{k \beta FV} \left(1 - e^{\frac{\beta FV}{RT}} \right)} \quad (16)$$

La ecuación (16) es una expresión del tipo

$$\theta = 1 - e^{-C_1(1-e^{C_2 t})} \quad (17)$$

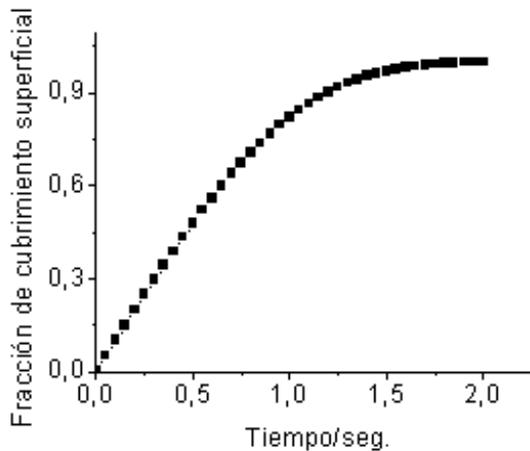


Fig. 3: Representación de la fracción de cubrimiento superficial en función del tiempo según la ecuación (16), que considera reacciones de adsorción irreversibles. Valores que se adoptan: $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$; $k = 10^{-5}$

con

$$C_1 = \frac{k_1 RT}{\beta F V} \text{ y } C_2 = \frac{\beta F V}{RT} \quad (18)$$

Se adoptan valores arbitrarios de las constantes C_1 y C_2 , a los efectos de obtener la relación que vincula θ con t (tiempo), se logra de la ecuación (15) la Fig. 3.

Propuestas de Sustersic y Arvía

Estos autores parten de la propuesta de Srinivasan y Gileadi, en la cual, la reacción se expresa en la ecuación (19). En ella se incluye, acoplado, un proceso de disolución química.

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{d\theta}{dt} \right)_e + \left(\frac{d\theta}{dt} \right)_q = \frac{i}{k} - k'\theta \quad (19)$$

En la ecuación (19), k' representa la constante formal de primer orden. Los índices e y q indican contribuciones electroquímica y de reacción de disolución, respectivamente.

Se sustituye la (19) en la (2) y se obtiene (20). Luego se seleccionan valores de las constantes a los efectos de obtener una idea del comportamiento de la citada reacción.

$$\frac{d\theta}{dt} + \left(\frac{k_1}{k} e^{\frac{\beta F V}{RT}} + \frac{k_{-1}}{k} e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} + k' \right) \theta = \frac{k_1}{k} e^{\frac{\beta F V}{RT}} \quad (20)$$

Luego se seleccionan valores de las constantes a los efectos de obtener una idea del comportamiento de la citada reacción. Con ayuda del cálculo numérico, la forma de la relación $\theta(t)$ de (20), se observa en la Fig. 4. Este caso se completó al incorporarse la participación de una resistencia ohmica (Sustersic, M. et al 1978).

Propuestas de Moreno y otros

El proceso de adsorción con formación de multicapas se explica desde la posibilidad de que cada capa adsorbida presente la característica de ser conductora de la corriente.

Se parte de un barrido de potencial lineal del tipo $V = V_0 + v t$, con $V_0 = 0$. Se asume que la corriente total (i_T) es la suma de los aportes en la cobertura de las capas.

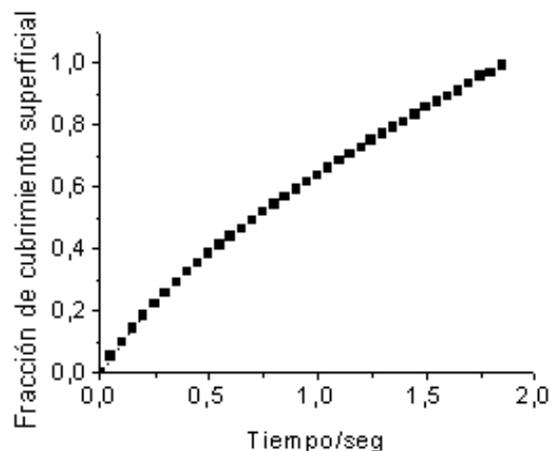


Fig. 4: Representación de la fracción de cubrimiento superficial en función del tiempo según la ecuación (20), donde además de la reacción electroquímica se considera la reacción de disolución química. Valores que se adoptan: $k_1 = 10^{-3}$; $k_{-1} = 10^{-3}$; $k = 10^{-3}$, $k' = 1$.

Si

$$i_1 = k \left(\frac{d\theta_1}{dt} \right) \quad (22)$$

y además se considera que

$$i_1 = k_1 (1 - \theta_1) e^{\frac{\beta F V}{RT}} - k_{-1} \theta_1 e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}}, \text{ e } i_1 = k \frac{d\theta_1}{dt} \quad (23)$$

Esto permite obtener la ecuación (24).

$$k \frac{d\theta_1}{dt} = k_1(1 - \theta_1)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta_1 e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (24)$$

Además, se supone que

$$i_2 = k(d\theta_2/dt) \quad (25)$$

Con:

$$i_2 = k_1(\theta_1 - \theta_2)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta_2 e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (26)$$

A partir de esto, se llega a:

$$k \frac{d\theta_2}{dt} = k_1(\theta_1 - \theta_2)e^{\frac{\beta FV}{RT}} - k_{-1}\theta_2 e^{-\frac{(1-\beta)FV}{RT}} \quad (27)$$

Con ayuda del cálculo numérico se puede lograr una representación gráfica del modo de dependencia $\theta_1 = \theta_1(t)$ y $\theta_2 = \theta_2(t)$ (Fig. 5). El comportamiento de ambas contribuciones se compara en la misma figura.

COMPORTAMIENTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Se parte de un proceso de adsorción que involucra la reacción (1), en el trabajo realizado por Srinivasan y Gileadi (1966). En él se observa un análisis completo de los casos tratados. En dicho análisis se encuentran presente todas las ecuaciones involucradas y las respuestas a ellas, tanto analítica como geométrica. La misma metodología de procedimiento se pone de manifiesto en el trabajo de Sustersic y Arvía (1977,1978).

En el trabajo de Sustersic (Sustersic et al., 2000) se supone una reacción electroquímica de la cual se forma una especie sólida sobre el electrodo y ésta tiene la propiedad de conducir la corriente, pero en menor grado que el metal. Se advierte la posibilidad de que una capa actúe como adsorbente para formar una nueva capa, sin embargo, para la formación de ésta, la resistencia óhmica sufre un incremento. La secuencia de variación de la resistencia se presenta como:

$$\Delta R_n^\circ = (n - 1) \Delta R_1^\circ \quad (28)$$

con ΔR_n° incremento de resistencia óhmica que afecta a la capa n-ésima. La metodología de trabajo es equivalente a la presentada por

los otros autores. Este trabajo se complementa con el de Moreno (Moreno et al., 2002) en el cual se presenta casos a los que el modelo matemático representa.

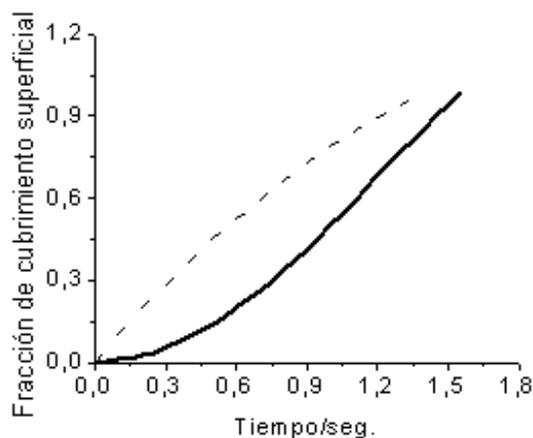


Fig. 5: Se muestra el comportamiento de la relación $\theta_1(t)$ (línea punteada, la ecuación (23); $k_1 = 10^{-3}$; $k_{-1} = 10^{-3}$; $k = 10^{-3}$, formación de la primera monocapa), y su influencia en el comportamiento de $\theta_2(t)$ (línea continua, ecuación (27), manteniendo los valores de las constantes involucradas).

Si se parte de una reacción del tipo (1) en la cual, el barrido anódico es del tipo (3), y además se acepta la formación de capas yuxtapuestas, en un proceso con aportes electroquímicos y de disolución química, la densidad de corriente total es del tipo (21). A los efectos del análisis se considerarán dos capas generadas en el proceso de adsorción y a partir de ello, se analizará la influencia de la resistencia ohmica.

Barrido anódico sin resistencia óhmica

$$i_1 = k_1(1 - \theta_1)e^{\frac{\beta FV_1}{RT}} - k_{-1}\theta_1 e^{-\frac{(1-\beta)FV_1}{RT}} \quad (29)$$

$$i_2 = k_1(\theta_1 - \theta_2)e^{\frac{\beta FV_2}{RT}} - k_{-1}\theta_2 e^{-\frac{(1-\beta)FV_2}{RT}} \quad (30)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{i_1}{k} - k'\theta_1 \quad (31)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{i_2}{k} - k'\theta_2 \quad (32)$$

$$V_1 = V_0 + v t; \quad V_2 = V_0 + v t \quad (33)$$

Estas ecuaciones conducen al sistema:

$$\frac{di_1}{dt} = \left(\frac{\beta F v}{RT} i_1 e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}} \right) - \frac{k_{-1}}{k} i_1 * \right. \\ \left. \left(1 + \frac{k_{-1}}{k} e^{\frac{-F V}{RT}} \right)^2 + \frac{k_{-1} F v}{RT} e^{\frac{-F V}{RT}} \left(1 - \frac{1}{k_1} i_1 e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \right) \right) \\ / e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}} \right) \quad (34)$$

$$\frac{di_2}{dt} = \left(\left(\left(k_1 - i_1 e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \right) / \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}} \right) - i_2 e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \right) * \right. \\ \left. \left(\frac{\beta F v}{RT} e^{\frac{\beta F V}{RT}} - \frac{k_{-1} (1-\beta) F v}{RT} e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}} \right) - \right. \\ \left. \frac{\beta F v}{k_1 RT} \frac{k_1 - i_1 e^{\frac{-\beta F V}{RT}}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}}} - \frac{1}{k_1} \left(\frac{\beta F v}{RT} i_1 - \frac{di_1}{dt} \right) * \right. \\ \left. \frac{e^{\frac{-\beta F V}{RT}} + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}}}{\left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}} \right)^2} + \frac{k_{-1} F v}{k_1 RT} e^{\frac{-\beta F V}{RT}} * \right. \\ \left. \left(1 - \frac{1}{k_1} i_1 e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}} \right) * \left(k_1 e^{\frac{\beta F V}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}} \right) / \right. \\ \left. \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V}{RT}} \right)^2 - \right. \\ \left. \frac{1}{k k_1} i_2 e^{\frac{-\beta F V}{RT}} \left(k_1 e^{\frac{\beta F V}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}} \right)^2 \right) / \\ \left(k_1 e^{\frac{\beta F V}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V}{RT}} \right) \quad (35)$$

Eligiendo valores arbitrarios para las constantes y parámetros que intervienen en el sistema (33)-(35), y con cálculo numérico se logra una representación gráfica de la forma de respuesta (Fig. 6).

Barrido anódico con resistencia óhmica

Se toma en cuenta que la resistencia R° es constante para cada capa, y varía sufriendo un incremento ΔR° al pasar a la siguiente. Además:

$$V_1 = V_0 + v t - R^\circ i_1, \quad (36)$$

$$V_2 = V_0 + v t - (R^\circ + \Delta R^\circ) i_2 \quad (37)$$

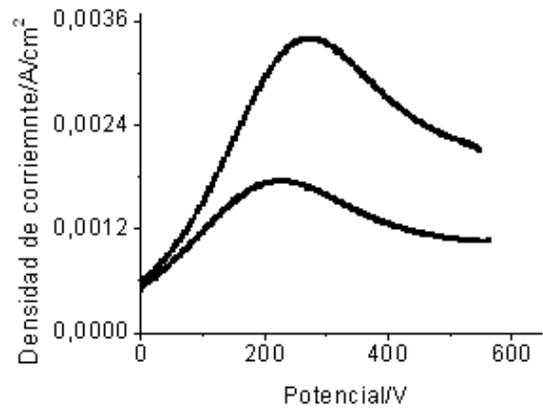


Fig. 6: Se muestra el comportamiento de las curvas voltamperométricas para el caso de una monocapa (altura del pico más baja), y el de una multicapa (dos capas), respetando las mismas condiciones en lo referente a los valores propuestos de los parámetros. $k_1 = 0,01$; $k_{-1} = 0,1$; $k = 1$; $k' = 0,001$; $R^\circ = 0$; $\Delta R^\circ = 0$. La constante de desorción es diez veces mayor que la de desorción, para lograr una respuesta que presenta máximo.

Con (38 a 41)

$$i_1 = k_1 (1 - \theta_1) e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - k_{-1} \theta_1 e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \quad (38)$$

$$i_2 = k_1 (\theta_1 - \theta_2) e^{\frac{\beta F V_2}{RT}} - k_{-1} \theta_2 e^{\frac{-(1-\beta) F V_2}{RT}} \quad (39)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{i_1}{k} - k' \theta_1 \quad (40)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{i_2}{k} - k' \theta_2 \quad (41)$$

Se obtiene el sistema (42)-(43):

$$\frac{di_1}{dt} = \left(\frac{\beta F v}{RT} i_1 \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V_1}{RT}} \right) - \frac{k_{-1} F v}{RT} * \right.$$

$$\left(\frac{1}{k_1} i_1 - e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k} i_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V_1}{RT}} \right)^2 \right) / \left(\left(\frac{\beta F R^\circ}{RT} i_1 + 1 \right) \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} e^{\frac{-F V_1}{RT}} \right) + \frac{k_{-1} F R^\circ}{RT} * \left(e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - \frac{1}{k_1} i_1 \right) \right) \quad (42)$$

$$\frac{di_2}{dt} = \left(\left(k_1 + k_{-1} e^{\frac{-F V_2}{RT}} \right) \left(k_1 \beta F \left(v - R^\circ \frac{di_1}{dt} \right) * e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - \frac{di_1}{dt} \right) \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right) - \left(k_1 * e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - i_1 \right) \left(\frac{k_1 \beta F \left(v - R^\circ \frac{di_1}{dt} \right)}{RT} e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - \frac{k_{-1} (1-\beta) F}{RT} \left(v - R^\circ \frac{di_1}{dt} \right) e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right) \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right)^2 \right) + \frac{\beta F v}{RT} i_2 e^{\frac{-\beta F V_2}{RT}} + \frac{k_{-1} F v}{RT} * e^{\frac{-F V_2}{RT}} \left(k_1 \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - i_1 \right) / \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right) - i_2 e^{\frac{-\beta F V_2}{RT}} \right) + k' \left(k_1 \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - i_1 \right) / \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right) - i_2 e^{\frac{-\beta F V_2}{RT}} \right) \left(k_1 + k_{-1} e^{\frac{-F V_2}{RT}} \right) - \frac{1}{k} i_2 \left(k_1 + k_{-1} e^{\frac{-F V_2}{RT}} \right)^2 \right) / \left(\left(k_1 + k_{-1} e^{\frac{-F V_2}{RT}} \right) * e^{\frac{-\beta F V_2}{RT}} \left(R^\circ + \Delta R^\circ \right) i_2 + \frac{k_1 F}{RT} \left(k_1 * \right.$$

$$\left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} - i_1 \right) / \left(k_1 e^{\frac{\beta F V_1}{RT}} + k_{-1} e^{\frac{-(1-\beta) F V_1}{RT}} \right) - i_2 * e^{\frac{-\beta F V_2}{RT}} \left(R^\circ + \Delta R^\circ \right) e^{\frac{-F V_2}{RT}} \quad (43)$$

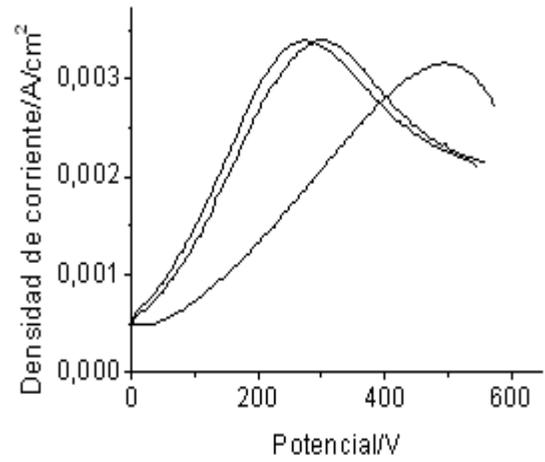


Fig. 7: Se muestra el comportamiento de las curvas voltamperométricas para el caso de capas yuxtapuestas (dos capas), respetando las mismas condiciones en lo referente a los valores propuestos de los parámetros. $k_1 = 0,01$; $k_{-1} = 0,1$; $k = 1$; $k' = 0,001$ y variando la resistencia $R^\circ = 0$; 10000; 100000 y $\Delta R^\circ = 0$; 50; 100 respectivamente.

Seleccionando valores arbitrarios para las constantes y parámetros que intervienen en el sistema (42 - 43), con ayuda del cálculo numérico se logra una representación gráfica de la forma de respuesta (Fig. 7).

CONCLUSIONES

Para los distintos modelos de monocapas aquí resumidos se encuentra que las curvas de grado de cubrimiento en función del tiempo, presentan una tendencia similar.

Cuando se considera una segunda capa formada sobre la primera, su grado de cubrimiento presenta un tiempo de inducción que implica un crecimiento más lento (Fig. 5).

Esta reducción en la velocidad de cubrimiento de la segunda capa se atribuye a que la misma está condicionada a la formación de la primera.

En las propuestas de formación de una o más capas, si se considera el fenómeno de adsor-

ción, sin resistencia ohmica, la característica sobresaliente cuando se presenta una segunda capa, es el corrimiento del potencial del pico en las curvas corriente/potencial hacia el lado anódico (Fig.6).

Al no variar la forma general de las curvas i/V , si no se considera la posibilidad de formación de más de una capa, los valores de densidad de corriente vs potencial conducirían a errores en las constantes de velocidad de la reacción.

En la propuesta de la formación de capas yuxtapuestas con resistencia ohmica, se puede observar la influencia de ella en el desplazamiento del potencial del pico (Fig. 7).

A mayor resistencia, mayor es el potencial del pico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está subsidiado por la UNSL y por la FICES. María G. Sustersic es miembro de la carrera de investigador del CONICET.

REFERENCIAS

Mutsuhiro Shima, Lourdes G. Salamanca-Riba, Robert D. McMichael, and Thomas P. Moffat "Correlation Between Structural Imperfection and Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Co/Cu Multilayers" *J. Electrochem. Soc.*, 148 (8), C518-C523 (2001).

Hari Singh Nalva, Editor-in-chief of Nanoscience and Nanotechnology. "Polymeric Nanostructures and Their Applications", ISBN: 1-58883-068-3. (2006).

Moreno, D. E., N. V. Almeida, y M. G. Sustersic, "Una aproximación teórica a las relaciones potenciodinámicas corriente/potencial debido a la formación y disolución de multicapas", *Información Tecnológica*, Vol. 13 (3), 145-150 (2002).

Srinivasan, S. y E. Gileadi, "The potential-sweep method: a Theoretical Analysis" *Electrochim Acta*, 11, 321-331, (1966).

Sustersic, M.G., J. Zerbino y A. J. Arvía, "Relaciones corriente/potencial correspondientes a una electrodesorción potenciodinámica con disolución química simultánea. *An. Asoc. Quím. Argent.* 65, 127-138 (1977).

Sustersic, M. G. y A. J. Arvía, "Relaciones potenciodinámicas teóricas correspondientes a la formación electroquímica de películas en condiciones de control por resistencia óhmica y disolución química", *An. Asoc. Quím. Argent.* 65, 7 – 16, (1977).

Sustersic, M. G. y A. J. Arvía, "Relaciones corriente/potencial para la formación potenciodinámica de una monocapa con simultánea disolución química. Influencia de la resistencia óhmica", *An. Asoc. Quím. Argent.*, 66, 109 – 119, (1978).

Sustersic, M. G., D. Moreno y N. V. Almeida, "The influence of the gold electrochemical pretreatment on the adsorption and electrooxidation of SO₂", 51st Annual ISE Meeting, 156 (2000).