



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS MATERIALES

**Obtención por vía electroquímica y caracterización de estructuras
metálicas**

Ariana Leila Querejeta

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

A la memoria del Dr. Daniel Salinas

Prefacio

La siguiente tesis se presenta como parte de los requisitos para optar el grado académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC) dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el periodo comprendido entre el 28 de septiembre de 2010 y el 30 de noviembre de 2016, bajo la dirección de la Dra. Silvana García y la Dra. María Cecilia del Barrio.

Ing. Ariana Leila Querejeta



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el.... /.... /....., mereciendo la calificación de..... (.....)

Agradecimientos

Quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión hicieron posible culminar esta tesis:

En primer lugar, quiero recordar a alguien muy especial que logró despertar en mi el interés por la investigación, el Dr. Daniel R. Salinas. En el comienzo de esta tesis, fue mi director y por circunstancias que uno a veces no comprende, hoy ya no está entre nosotros. Fue un ejemplo de preparación, esfuerzo y superación personal. Me contagió su entusiasmo por la ciencia y la pasión por la búsqueda de conocimientos para resolver el por qué de las cosas. Daniel, te dedico este esfuerzo donde quiera que te encuentres.

A mis directoras de tesis, a la Dra. Silvana G. García por su apoyo y guía durante el desarrollo de este trabajo a pesar de los momentos difíciles. A la Dra. María Cecilia del Barrio por su gran dedicación y esfuerzo, sus valiosas sugerencias y orientaciones, su profesionalidad y paciencia. Por escucharme y aconsejarme, por tener siempre tendida su mano amiga.

Al Consejo Nacional De Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC) y a la Universidad Nacional del Sur por haberme dado las herramientas necesarias para formarme y así concluir este trabajo.

Agradezco especialmente al Dr. Abel Cesar Chialvo, quien me abrió las puertas del PRELINE en el momento más difícil de mi tesis. Su compromiso y apoyo fueron pilares fundamentales en la continuidad de mi trabajo. A la Dra. María de los Ángeles Montero,

por su colaboración desinteresada y sus valiosos aportes en los experimentos realizados en la Universidad Nacional del Litoral. Asimismo, a la Dra. María Rosa Gennero por su gran contribución y ayuda para procesar los datos experimentales obtenidos en dicha Universidad.

A todos mis amigos y compañeros del INIEC. A Andrea, Lorena e Ivana quienes me recibieron y contuvieron desde mi ingreso al instituto. A Vanina, Melisa y Nicolás por su buena onda siempre y a Rafael por su generosidad y buena predisposición. A quienes han compartido conmigo muchos momentos agradables dentro y fuera del lugar de trabajo: Raquel, Ruben y José.

A mis amigas de la vida, Tania, Dulcinea, Alina y Fernanda, quienes siempre me animaron incondicionalmente a seguir adelante. A Ivana que con sus palabras me ayudó y me alentó a salir adelante y a no bajar los brazos.

A mi hermana Maira por ser mi ejemplo a seguir y darme su contención afectuosa tan importante a pesar de la distancia.

Agradezco de todo corazón a mis padres por guiarme y estar siempre presentes. En especial a mi madre, por brindarme su amor incondicional y haberme mostrado el verdadero sentido de la vida, de los valores, de la educación y del trabajo.

Finalmente a Leandro por su paciencia y comprensión, quien fue mi sostén durante toda la tesis, animándome a continuar y apoyándome siempre en los buenos y malos momentos.

Resumen

Durante el transcurso de la presente Tesis Doctoral se estudió el proceso de formación por vía electroquímica y la caracterización de nanoestructuras unimetálicas de Pd y Rh, así como también del par bimetálico Rh-Pd, sobre sustratos carbonosos de HOPG y CV. Para ello, se emplearon técnicas electroquímicas convencionales y de caracterización superficial, tales como microscopía STM y AFM ex-situ, SEM, EDX y XPS. Las potenciales propiedades electrocatalíticas para la reacción de hidrógeno fueron analizadas para el sistema bimetálico Rh-Pd/CV.

Inicialmente, se analizó la electrodeposición de los metales individuales, Pd y Rh, sobre HOPG y CV. Para ambos sustratos, la deposición metálica siguió un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Los depósitos logrados fueron caracterizados por AFM corroborando el mecanismo propuesto. En todos los casos, se pudieron analizar los sitios activos preferenciales para la nucleación, morfología y el tamaño de los cristales generados. Para el sistema Pd/HOPG, fue posible obtener, dependiendo de las condiciones de polarización empleadas, estructuras unidimensionales sobre los bordes de escalón del sustrato.

Además, se logró demostrar la deposición espontánea de Rh sobre HOPG activado. Las imágenes de AFM mostraron cristales de diversos tamaños y formas, generando principalmente grandes aglomerados con el incremento del tiempo de inmersión. El análisis EDX confirmó la presencia de C y Rh en la superficie del sustrato.

Seguidamente, fue posible generar estructuras bimetálicas Rh-Pd/CV, mediante la deposición secuencial de los metales, aplicando escalones potencioestáticos, a partir de electrolitos conteniendo los cationes individuales. La caracterización por AFM mostró cristales cuasi-hemisféricos distribuidos uniformemente sobre la superficie y el análisis XPS detectó la presencia de ambos metales, constituyendo una estructura tipo core-shell.

Finalmente, se analizó cualitativa y cuantitativamente, el efecto electrocatalítico de las nanoestructuras bimetálicas de Rh-Pd generadas frente a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER). El modelo Volmer-Heyrovsky-Tafel (VHT) fue utilizado para obtener el conjunto de parámetros cinéticos, simulando perfectamente el comportamiento de esta reacción en un amplio rango de sobrepotenciales.

Abstract

During the course of the present Doctoral Thesis, the electrochemical formation process and the characterization of Pd and Rh metallic nanostructures, as well as the Rh-Pd bimetallic pair, were studied on HOPG and CV carbonaceous substrates. For this purpose, conventional electrochemical and surface characterization techniques, such as ex-situ STM and AFM, SEM, EDX and XPS were used. The potential electrocatalytic properties for the hydrogen reaction were analyzed for the Rh-Pd/CV bimetallic system.

Initially, the electrodeposition of the individual metals, Pd and Rh, on HOPG and CV was performed. For both substrates, the metal deposition followed a diffusion-controlled 3D nucleation and growth mechanism. The obtained deposits were characterized by AFM corroborating the proposed mechanism. In all the cases, it was possible to analyze the preferential active sites for nucleation, the morphology and the size of the generated crystals. For the Pd/HOPG system, it could also be obtained one-dimensional structures on the step edges of the substrate, depending on the polarization conditions employed.

It was also demonstrated the spontaneous deposition of rhodium on activated HOPG. AFM images showed crystals of different sizes and shapes, generating mainly large agglomerates with increasing immersion time. The EDX analysis confirmed the presence of C and Rh on the substrate surface.

Afterwards, it was possible to generate Rh-Pd/CV bimetallic nanostructures by the sequential deposition of the metals, applying potentiostatic steps, from electrolytes

containing the individual cations. The AFM characterization showed quasi-hemispherical crystals uniformly distributed on the surface and the XPS analysis confirmed the presence of both metals, constituting a core-shell type structure.

Finally, the electrocatalytic effect of the Rh-Pd bimetallic nanostructures, towards the hydrogen electrode reaction (HER), was qualitatively and quantitatively analyzed. The Volmer-Heyrovsky-Tafel (VHT) model was used to obtain the set of kinetic parameters, perfectly simulating the behaviour of this reaction in a wide range of overpotentials.

Glosario de Símbolos y Acrónimos

A: constante de velocidad de nucleación

AFM: microscopía de fuerzas atómicas

a_{H^+} : actividad del protón

$a_{\text{Me}^{n+}}$: actividad de la fase metálica

B: coeficiente de Levich

b: pendiente de Tafel

c: concentración del ión a electrodepositar

CE: contraelectrodo

CV: carbón vítreo

D: coeficiente de difusión

d: distancia sonda - muestra

dE/dt : velocidad de barrido en voltamperometría cíclica

e: carga del electrón

E: energía

E: potencial eléctrico

$E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$: potencial estándar de equilibrio

E_{CO} : potencial de crossover

ECS: electrodo de calomel saturado

EDR: electrodo de disco rotante

EDX: espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

E_{eq} : potencial de equilibrio

$E_{Me^{n+}/Me}$: potencial de equilibrio de Me/Me^{z+}

ENH: electrodo normal de hidrógeno

ER: electrodo de referencia

E_{UPD} : potencial UPD

F: constante de Faraday

h: altura de un núcleo cilíndrico

H: Heyrovsky

her: reacción de desprendimiento de hidrógeno

HER: reacción del electrodo de hidrógeno

HOPG: grafito pirolítico altamente orientado

hor: reacción de oxidación de hidrógeno

i: densidad de corriente

i_{max} : máximo valor de densidad de corriente

i_T : corriente túnel

j : densidad de corriente

j_0 : densidad de corriente de intercambio

j_L : densidad de corriente límite difusional

M : peso molecular

M_e : fase metálica

M^{n+} : catión metálico en solución

n : número de electrones transferidos

N : número de núcleos

N_0 : número de sitios activos

OPD: deposición a sobrepotencial

P : presión

PCA: potencial a circuito abierto

R_p : resistencia de polarización de equilibrio

R_p^0 : resistencia de polarización activada de equilibrio

S : sustrato

SEM: microscopía electrónica de barrido

SPM: microscopía mediante sondas

STM: microscopía de efecto túnel

T: Tafel

T: temperatura

t: tiempo

TEM: microscopía electrónica de transmisión

t_{\max} : tiempo al cual se registra i_{\max}

UPD: deposición a subpotencial

V: Volmer

v_H^e : velocidad de equilibrio de la etapa Heyrovsky

v_H : velocidad de la etapa Heyrovsky

v_T^e : velocidad de equilibrio de la etapa Tafel

v_T : velocidad de la etapa Tafel

v_V^e : velocidad de equilibrio de la etapa Volmer

v_V : velocidad de la etapa Volmer

w: velocidad de rotación

XPS: espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

z: número de cargas

α_i : factor de simetría de la etapa elemental i

β : coeficiente de transición

$\Delta G(N)$: energía de formación

η : sobrepotencial

Θ : atraso del recubrimiento por la nucleación lenta

Θ : cubrimiento del intermediario adsorbido

Θ^e : cubrimiento superficial de equilibrio

ρ : densidad del depósito

Φ : retardo de la corriente debido a un proceso de nucleación lenta

Ψ : función de onda

$\Psi_{\text{Meads-Me}}$: energía de adsorción de Me sobre Me

$\Psi_{\text{Meads-S}}$: energía de adsorción de Me sobre S

Índice

Dedicatoria	i
Prefacio	ii
Agradecimientos.....	iii
Resumen	v
Abstract.....	vii
Glosario de Símbolos y Acrónimos	ix
1. Introducción.....	1
1.1. Aspectos generales de la nanotecnología	1
1.2. La nanotecnología en la actualidad	3
1.3. Métodos de síntesis y caracterización de nanoestructuras	4
1.4. Electrodeposición de nanoestructuras metálicas.....	8
1.4.1. Conceptos básicos de la electrodeposición	9
1.4.2. Etapas de la electrodeposición	10
1.4.3. Mecanismos de electrodeposición	12
1.4.4. Nucleación y crecimiento.....	17
1.5. Electrodeposición de sistemas bimetálicos	26
1.6. Electrocatalisis. Estudio de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en electrodos metálicos.....	27
1.6.1. Descripción clásica de la cinética de la HER.....	30
1.6.2. Mecanismo Volmer-Heyrovsky-Tafel	37
1.7. Revisión bibliográfica	49
1.7.1. Sistema Pd/Sustrato Carbonoso	49
1.7.2. Sistema Rh/Sustrato Carbonoso	58
1.7.3. Sistema bimetálico Rh-Pd/Sustratos Carbonosos.....	61
1.7.4. Electrocatalisis de Pd y/o Rh frente a la HER:	61
1.8. Objetivo de la Tesis	64
1.9. Referencias.....	64

2. Técnicas experimentales y equipamiento utilizado	74
2.1. Electroodos de trabajo.....	74
2.2. Soluciones de trabajo.....	75
2.3. Mediciones electroquímicas	75
2.4. Dispositivos y técnicas experimentales específicos para el estudio de la HER ...	80
2.5. Técnicas de caracterización	81
2.5.1. Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)	82
2.5.2. Microscopía por efecto túnel (STM)	92
2.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).....	97
2.5.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	100
2.6. Referencias.....	103
3. Resultados y discusión	107
3.1. Caracterización de los sustratos carbonosos.....	107
3.1.1. Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).....	109
3.1.2. Carbono vítreo (CV).....	113
3.2. Sistema Pd/HOPG	116
3.2.1. Estudios electroquímicos	116
3.2.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Pd sobre HOPG.....	119
3.2.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Pd sobre HOPG	124
3.3. Sistema Rh/HOPG	128
3.3.1. Estudios electroquímicos	128
3.3.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Rh sobre HOPG.....	130
3.3.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Rh sobre HOPG	133
3.3.4. Deposición espontánea de Rh sobre HOPG	136
3.4. Sistema Pd/CV.....	145
3.4.1. Estudios electroquímicos	145
3.4.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Pd sobre CV	146
3.4.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Pd sobre CV.....	150
3.5. Sistema Rh/CV.....	155
3.5.1. Estudios electroquímicos	155
3.5.2. Cinética de nucleación y crecimiento de Rh sobre CV.....	156

3.5.3. Caracterización morfológica de los depósitos de Rh sobre CV	159
3.6. Sistema Rh-Pd/CV	164
3.7. Estudio cinético de la HER para el sistema Rh-Pd/CV.....	176
3.7.1. Actividad electrocatalítica	184
3.8. Referencias.....	185
4. Conclusiones y líneas futuras de trabajo	190

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1. Aspectos generales de la nanotecnología

La ciencia de los materiales es un campo multidisciplinar que se encarga de investigar la relación que existe entre la estructura de los materiales a escala atómica o molecular y sus propiedades, aplicando estos conocimientos básicos y fundamentales en diferentes áreas de interés.

Durante los últimos años, la nanotecnología junto con la biotecnología y la tecnología de la información, se han convertido en áreas de prioridad a nivel científico y tecnológico. La nanotecnología y la nanociencia se fundamentan en el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a escala nanométrica, cuyas propiedades difieren considerablemente de las observadas a escalas superiores constituyendo así un dominio científico innovador a ser implementado en el diseño, la fabricación y la aplicación de nuevas estructuras o materiales [1-3].

Los distintos tipos de materiales nanoestructurados tienen dimensiones en el rango 1-100 nm, y comparten dos características principales: i) los dominios atómicos (granos o fases) están confinados en el espacio a dominios submicrométricos y ii) una alta fracción de átomos se encuentra en regiones interfaciales. Estos materiales pueden clasificarse como (Figura 1.1): *cero dimensional (0D)*, cuando las tres dimensiones del material se ubican en el régimen nanométrico (nanopartículas, átomos); *uni-dimensional (1D)*, cuando teniendo una longitud variable, conserva una sola dimensión en el régimen de los nanómetros (nanoalambres y nanotubos); *bi-dimensional (2D)*, cuando el material con áreas de tamaño indefinido, mantiene su espesor en el orden de

1 a 100 nm (películas delgadas) y *tri-dimensional* (3D) cuando las tres dimensiones están fuera de la escala nanométrica, y comprende aquellos materiales en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D ó 2D) como bloques de construcción, replicándose éstas, en las 3 direcciones del espacio, de forma ordenada.

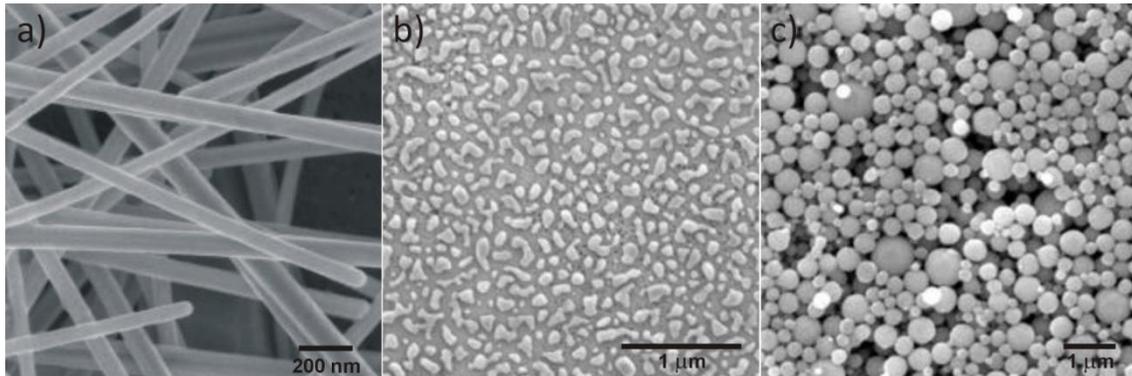


Figura 1.1. Clasificación de los materiales nanoestructurados: a) uni-dimensional (1D), b) bi-dimensional (2D), tri-dimensional (3D).

Es sabido que un material en el orden micrométrico presenta propiedades similares a las observadas en dimensiones mayores (bulk), sin embargo, en el orden nanométrico pueden cambiar sus propiedades físicas, químicas, ópticas, electrónicas y catalíticas de forma notable debido a su tamaño reducido.

Actualmente, la tendencia general en la investigación de las nanoestructuras va dirigida hacia el diseño y la preparación de nanopartículas con elevada funcionalidad, desarrollando estrategias sintéticas que permitan crear materiales “a medida”. Una de las técnicas más empleadas para obtener estructuras metálicas de baja dimensionalidad (0D, 1D, 2D) es la electrodeposición, aunque el objetivo principal, desde el punto de vista de la posterior aplicación, está relacionado con la formación de nanoestructuras 3D.

1.2. La nanotecnología en la actualidad

En los últimos años, la nanotecnología ha despertado un gran interés en el campo de la electrocatálisis. Las nanoestructuras metálicas con tamaños entre 1 y 20 nm, son ampliamente utilizadas como materiales electrocatalíticos debido a que presentan propiedades químicas y físicas muy interesantes para determinadas reacciones de interés tecnológico. Algunas de estas propiedades se ven favorecidas, tales como: área superficial, conductividad eléctrica y resistencia mecánica, entre otras. La utilización de catalizadores nanoestructurados en la industria química proporciona una gran cantidad de ventajas, entre ellas:

- 1- Aumento de la selectividad y actividad de los catalizadores, mediante el control del tamaño y las características de las partículas o poros.
- 2- Sustitución de catalizadores de metales preciosos por nanocatalizadores, lo que mejora la reactividad química y reduce los costos del proceso.
- 3- Diseño de membranas para la eliminación de moléculas no deseadas de gases o líquidos mediante el control del tamaño de los poros y las características de la membrana.

Estos catalizadores son heterogéneos, y su superficie total tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. La catálisis heterogénea resulta atractiva económicamente, ya que permite una separación simple y completa entre el catalizador y el producto, pero uno de los inconvenientes que presentan estos catalizadores es la desactivación. Sin embargo, este tipo de catálisis sigue siendo la elegida en el sector industrial, sobre todo porque se puede recuperar y reutilizar el catalizador.

La actividad del catalizador metálico depende en gran medida del tamaño y de la forma de las partículas que lo componen, siendo directamente proporcional al área superficial activa [4,5]. Este área puede ser mejorada considerablemente mediante la electrosíntesis de nanoestructuras, la cual ofrece la posibilidad de preparar partículas metálicas con un tamaño específico. Los catalizadores pueden estar conformados por uno o dos metales y, combinando determinados metales depositados bajo condiciones experimentales específicas, es posible obtener diferentes nano-configuraciones que favorezcan la actividad catalítica [6].

Otra de las principales aplicaciones de estos materiales nanoestructurados (uni- y bi-metálicos) es en dispositivos multifuncionales tales como sensores. Los sensores son dispositivos que transforman los cambios físicos y químicos en una señal electrónica que proporciona la información de interés. Se pueden clasificar en dos tipos; *físicos*: aquellos que detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.) y *químicos*: aquellos que detectan cambios de pH, concentración, composición, etc. En la actualidad, la mayor parte de los sensores utilizados para el control de procesos industriales son físicos [7], pero la necesidad de obtener información química ha favorecido la investigación y el desarrollo de este tipo de sensores.

1.3. Métodos de síntesis y caracterización de nanoestructuras

Debido a las propiedades únicas que los materiales nanoestructurados poseen, se han desarrollado diferentes métodos para su preparación siguiendo dos estrategias: *de arriba hacia abajo* (top down) [8,9] y *de abajo hacia arriba* (bottom up) [10].

La estrategia “**top down**”, la cual tiende a ser cada vez menos utilizada, consiste básicamente en la reducción de tamaño de una pieza macroscópica de material para formar la nanoestructura. Este enfoque, puede abarcar la molienda o el desgaste, diferentes métodos químicos y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

En cambio, la aproximación “**bottom up**” es muy utilizada hoy en día para la síntesis química de nanopartículas, pudiéndose mencionar entre los métodos más usados [9]:

- a) **Método de deposición física (PVD, Physical Vapor Deposition) o química (CVD, Chemical Vapor Deposition) a partir de fase vapor:** involucra la precipitación del material desde una fase vapor sobre la superficie de un sustrato. Estos procesos incluyen a menudo precursores químicos y se realizan en vacío o en una atmósfera controlada. La mayor limitación es que tanto los reactivos utilizados como la operación son más costosos que otras técnicas.
- b) **Método coloidal:** consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, junto con un reductor y un estabilizante o un dispersante. Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio, el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los tres componentes así como la naturaleza del medio dispersante.
- c) **Método sol-gel:** es un proceso químico en fase húmeda donde se parte de una solución química que actúa como un precursor de una red integrada ya sea de

partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel que evita que el líquido se separe, impidiendo este último que el sólido colapse en una masa compacta. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

d) **Deposición espontánea:** se lleva a cabo a través de la simple inmersión del sustrato en la solución que contiene el catión a ser depositado sin necesidad de aplicar corriente o potencial externo [11,12]. En este método, la deposición depende de las condiciones de la superficie, del medio electrolítico y de la naturaleza del metal a depositar [13-15]. Su existencia resulta atractiva en virtud de su facilidad, rapidez y relativa estabilidad lográndose, en general, recubrimientos superficiales parciales, con reactividad variable y compleja [16,17]. También se ha observado una relativa selectividad de algunos metales por algunos tipos de planos cristalinos del metal base [18-20].

e) **Deposición electroquímica:** en este caso, el sustrato (material conductor o semiconductor) es sumergido, junto a un contraelectrodo, en una solución electrolítica que contiene los iones de la especie a depositar. La deposición sobre el sustrato ocurre aplicando una diferencia de potencial entre ambos electrodos. Esta técnica resulta muy atractiva ya que presenta ciertas ventajas en relación a las mencionadas anteriormente: la cantidad de material depositado puede ser muy baja y es fácilmente controlable a través del tiempo de polarización y del

potencial aplicado, el costo del equipamiento es relativamente bajo, la selectividad es muy buena y la velocidad de deposición puede ser relativamente alta [21-28]. Esta técnica se describirá en la sección siguiente con mayor detalle, debido a que la misma es la utilizada principalmente en el desarrollo de esta tesis.

Un aspecto importante a mencionar es que, gracias al auge actual de la ciencia y la tecnología a nivel nanométrico, se planteó la necesidad de contar con técnicas que permitan caracterizar superficialmente las nanoestructuras generadas. A lo largo de la historia, los procesos de formación de fases han sido predominantemente estudiados utilizando técnicas electroquímicas y espectroscópicas convencionales. La aparición de las nuevas técnicas de Microscopía por Sondas (SPM – “Scanning Probe Microscopy”), principalmente la Microscopía por Efecto Túnel (STM – “Scanning Tunneling Microscopy”) y la Microscopía por Fuerzas Atómicas (AFM – “Atomic Force Microscopy”), han beneficiado en gran medida la investigación de los aspectos mecanísticos de los procesos superficiales. A través de estas técnicas, es posible analizar los procesos atómicos individuales mediante la observación de los cambios locales en la estructura atómica y en la morfología superficial. En este sentido, la aplicación del STM y AFM in-situ ha posibilitado el conocimiento a escala atómica de los procesos de formación de fases en sistemas electroquímicos, permitiendo determinar que el proceso de deposición electroquímica de un metal (Me) sobre un sustrato metálico (S) diferente, puede involucrar diferentes etapas [29,30]. También es significativo señalar el aporte de la microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las técnicas SEM y TEM permiten realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas

de los distintos materiales y el posterior procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características de ambos microscopios son la alta resolución, la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional y la relativa sencillez de preparación de las muestras. La técnica XPS es muy utilizada para complementar las otras técnicas de caracterización de materiales ya que estima la estequiometría de los elementos presentes en la muestra y determina su naturaleza química y su estructura.

1.4. Electrodeposición de nanoestructuras metálicas

Este método de síntesis de nanopartículas ha sido utilizado durante la mayor parte del desarrollo de esta tesis, y por ello resulta necesario realizar una breve descripción de los procesos electroquímicos para poder comprender el fundamento de la electrodeposición.

La electroquímica es la ciencia que se encarga del estudio de los cambios químicos causados por el pasaje de una corriente eléctrica y de la generación de energía eléctrica causada por esas reacciones químicas.

En los sistemas electroquímicos, el estudio se focaliza en los procesos y factores que afectan el transporte de la carga a través de la interfase, por ejemplo, entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de los electrones. Los materiales típicos utilizados para los electrodos incluyen a los metales sólidos (ej. platino, oro, paladio), a los metales líquidos (mercurio, amalgamas), al carbón (grafito) y a los semiconductores (óxidos de estaño, indio, silicio). En la fase electrolítica, la carga es

transportada por los iones y los electrolitos usados frecuentemente son las soluciones líquidas que contienen ciertas especies iónicas, tales como, H^+ , Na^+ , Cl^- , en cualquier solvente acuoso o no. El sistema solvente/electrolito debe tener una resistencia lo suficientemente baja, como para que el experimento electroquímico se lleve a cabo.

En general, se registra una diferencia en el potencial eléctrico entre los electrodos de una celda electroquímica. La magnitud de la diferencia de potencial controla la dirección y la velocidad de la transferencia de carga ya que afecta las energías relativas de los portadores en las dos fases. De modo que, la medida y el control del potencial de la celda es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental [31].

1.4.1. Conceptos básicos de la electrodeposición

Cuando un electrodo forma parte de una celda electroquímica a través de la cual la corriente eléctrica está fluyendo, su potencial diferirá del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio del electrodo (potencial en ausencia de corriente externa) es E_{eq} y el potencial del mismo electrodo como resultado del pasaje de un flujo de corriente externa es $E(I)$, la diferencia entre los mismos se llama sobrepotencial (η) (Ecuación 1.1):

$$\eta = E(I) - E_{eq} \quad (1.1)$$

Este sobrepotencial debe vencerse para que la reacción del electrodo se lleve a cabo, la cual está compuesta generalmente por una serie de reacciones parciales. Existen cuatro tipos posibles de control de la velocidad de reacción: transferencia de carga, difusión, reacción química y cristalización.

Los procesos de electrodeposición se hallan altamente influenciados por una gran cantidad de variables, tales como la naturaleza del metal a depositar y del sustrato,

las propiedades fisicoquímicas de la superficie de éste, las características cristalográficas y morfológicas del metal, y las condiciones electroquímicas bajo las cuales se realiza el experimento (composición de las disoluciones, potencial aplicado, rutina de potencial, pH, temperatura, etc.). Se conoce que los procesos de formación de fases y su disolución ocurren merced a reacciones de adsorción/desorción así como a través de procesos de nucleación y crecimiento [29, 32-34], siendo muy sensibles a la estructura del sustrato. Como se mencionó anteriormente, la electrodeposición es un método de síntesis muy utilizado para la preparación de nanoestructuras, debido a que el mismo puede realizarse a temperaturas relativamente bajas, evitando de esta manera, que ocurra una interdifusión entre capas o estructuras adyacentes y controlando fácilmente la fuerza impulsora del proceso mediante el potencial del electrodo.

La cinética de electrodeposición en electrodos sólidos resulta complicada ya que los átomos metálicos originados deben incorporarse a la fase superficial sólida y así, de esta manera, formar parte de una red ordenada y estable. Además de considerar la naturaleza de los iones en la disolución, hay que tener en cuenta una serie de factores estructurales de la superficie del electrodo, tales como su geometría y posibles heterogeneidades. El estado de la superficie del electrodo afecta a la organización de la doble capa electroquímica, y a su vez, al crecimiento del espesor del depósito, lo cual influye sobre las características del mismo.

1.4.2. Etapas de la electrodeposición

El proceso global de electrodeposición de metales consiste en la descarga de un ión metálico hidratado, presente en el seno de la solución, y su incorporación al

electrodo en forma de átomo metálico. En el proceso de formación de una nueva fase metálica se pueden distinguir las siguientes etapas (Figura 1.2):

1) Transporte de los iones metálicos solvatados Me^{n+} desde el seno de la disolución hasta las proximidades de la superficie del electrodo (normalmente hasta el plano externo de Helmholtz).

2) Transferencia electrónica o reacción de transferencia de carga dentro de las dimensiones de la doble capa.

3) Pérdida parcial o total de la esfera de hidratación que acompaña al ión original, formándose así un adátomo Me_{ads} sobre la superficie del electrodo. (Los pasos 2 y 3 pueden ocurrir en orden inverso o simultáneamente.)

4) Difusión superficial de los adátomos hasta sitios energéticamente más favorables.

5) Agrupación de adátomos en ciertos sitios, originando la formación de núcleos lo suficientemente grandes como para ser estables (nucleación).

6) Crecimiento generalizado de los núcleos formados por incorporación de nuevos adátomos, pudiendo originar la formación de una fase bidimensional (2D) y/o tridimensional (3D).

7) Solapamiento generalizado de unos núcleos con otros.

8) Crecimiento 3D masivo (bulk) de la fase metálica.

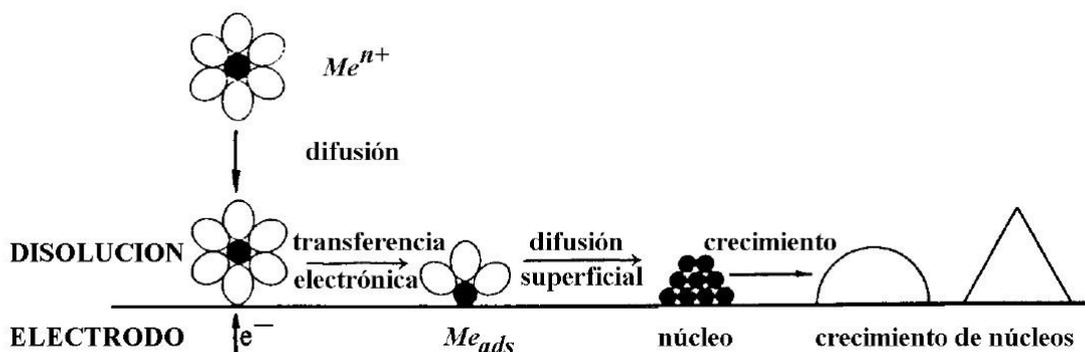


Figura 1.2. Etapas de la formación de una fase metálica sobre un determinado sustrato.

Cada una de estas etapas puede convertirse, según las circunstancias, en la etapa determinante de la velocidad.

1.4.3. Mecanismos de electrodeposición

Existen dos factores que deben ser considerados en el proceso de electrodeposición de metales. En primer lugar, la termodinámica y las propiedades del crecimiento de fases metálicas bidimensionales (2D Me, adsorbato específicamente adsorbido en el plano interno de Helmholtz) y tridimensionales (3D Me, metal masivo), pueden ser tratadas de manera similar a la deposición desde fase vapor. En segundo lugar, las propiedades de la fase electrolítica, afectan fuertemente la estructura de la interfase sustrato/electrolito, así como también la cinética del transporte de masa y carga a través de ella y la cinética de las reacciones químicas que pueden seguir a la transferencia de carga.

Los rangos de estabilidad de las fases 2D Me y 3D Me sobre un sustrato S están caracterizados por la ecuación de Nernst, que describe el equilibrio termodinámico para la deposición y la disolución del metal Me sobre sustratos diferentes o del metal nativo.

Para la formación, crecimiento y disolución de fases 3D Me sobre Me, la reacción global del electrodo Me^{n+}/Me es:



donde Me^{n+} indican los iones metálicos solvatados en la fase electrolítica. La ecuación de Nernst para este electrodo está dada por:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \quad (1.3)$$

donde $E_{Me^{n+}/Me}$ es el potencial de equilibrio reversible de Nernst, $E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$ es el potencial estándar y $a_{Me^{n+}}$ corresponde a la actividad de los iones Me^{n+} en el electrolito.

Para una fase 3D Me pura, a_{Me} es igual a la unidad.

El valor del potencial real del electrodo, E , es decir, el potencial que adquiere el electrodo cuando circula corriente, determina la dirección de la reacción 1.2. A $E < E_{Me^{n+}/Me}$, se puede depositar una fase 3D Me catódicamente, mientras que a $E > E_{Me^{n+}/Me}$ la fase masiva 3D Me es inestable y se disuelve anódicamente. Por lo tanto, $E_{Me^{n+}/Me}$ representa el nivel superior del rango de estabilidad de una fase masiva 3D.

El sobrepotencial de cristalización, η_c , se define como:

$$\eta_c = E - E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} = -\frac{RT}{ZF} \ln \left[\frac{a_{Me_{ads}}}{a_{oMe_{ads}}} \right] \quad (1.4)$$

donde $a_{Me_{ads}}$ y $a_{oMe_{ads}}$ son las actividades de Me_{ads} a $E \neq E_{Me^{n+}/Me}$ y $E = E_{Me^{n+}/Me}$, respectivamente. En este caso, se supone que las etapas de transferencia de carga,

difusión y reacciones químicas son rápidas y por consiguiente están en equilibrio termodinámico ($\eta \sim \eta_c$). La deposición metálica ocurre a sobrepotenciales catódicos, $\eta_c < 0$, que corresponde a una sobresaturación, $\Delta\mu > 0$, mientras que la disolución metálica ocurre a sobrepotenciales anódicos, $\eta_c > 0$, relacionada a una subsaturación, $\Delta\mu < 0$. La sobresaturación o subsaturación, $\Delta\mu$ está definida por:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{Me,ads} - \Delta\mu_{Me,ads}^0 = -zF(E - E_{Me^{n+}/Me}) \quad (1.5)$$

donde el potencial químico está expresado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.6)$$

siendo μ_i^0 es el potencial químico estándar del componente i.

En el caso de la formación de distintas fases metálicas iD Me ($i = 1, 2, 3$) sobre un sustrato S, la ecuación de Nernst se ve modificada como sigue:

$$E_{iD Me} = E_{iD Me}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{iD Me}}{a_{Me^{n+}}} \quad (1.7)$$

donde $a_{iD Me}$ es la actividad correspondiente a la fase iD Me.

Para una fase 3D Me, la diferencia de potencial $E - E_{3D Me}$ está definida por convención como:

$$E - E_{3D Me} = \begin{cases} \Delta E \text{ (subpotencial)} > 0 & \text{Para } E > E_{3D Me} \\ \eta \text{ (sobrepotencial)} < 0 & \text{Para } E < E_{3D Me} \end{cases}$$

Cuando en la deposición electroquímica de fases metálicas se produce la formación de adátomos sobre un sustrato metálico diferente, pueden darse dos

procesos: deposición a subpotencial (UPD – “UnderPotential Deposition”) y deposición a sobrepotencial (OPD – “OverPotential Deposition”).

A potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst puede ocurrir la formación de adátomos metálicos, Me_{ads} , sobre S. En tales circunstancias, se dice que la deposición ocurre en condiciones de subpotencial [35]. Este proceso se da en aquellos sistemas que tienen una fuerte energía de interacción sustrato-adsorbato generando posteriormente la deposición 3D de la fase metálica. En esta región puede ocurrir la formación de diferentes fases de baja dimensionalidad. La deposición a sobrepotencial es la deposición que ocurre a potenciales más negativos que el potencial de equilibrio dando lugar a que la misma progrese en forma tridimensional.

Los parámetros más importantes para determinar el mecanismo de la electrocristalización sobre un sustrato diferente del metal a depositar es la energía de interacción del metal adsorbido con la superficie electródica y el desfase cristalográfico entre S y un depósito 3D Me. Cuando se produce una interacción débil, es decir, cuando la energía de enlace adsorbato-sustrato ($\psi_{Me_{ads}-S}$) es menor que la energía de enlace de dicho adsorbato sobre un sustrato de su misma especie ($\psi_{Me_{ads}-Me}$), la deposición se inicia directamente en la zona de sobrepotenciales [36,37]. Este mecanismo no tiene en cuenta el desfase cristalográfico y sólo podrán formarse núcleos tridimensionales, siguiendo el modelo de *Volmer – Weber* (Figura 1.3.a) [37]. Por el contrario, cuando tiene lugar una interacción fuerte ($\psi_{Me_{ads}-S} > \psi_{Me_{ads}-Me}$), la deposición se inicia a potenciales más positivos que el de la fase metálica 3D, formándose una o más monocapas de adsorbato en UPD. En este caso, la deposición electroquímica puede producirse de dos maneras diferentes según el desfase

crystalográfico Me-S. Cuando el desfase crystalográfico entre las especies involucradas es pequeño, el depósito crece con la formación de capas 2D en zona de UPD y cristalitos 3D Me originados en zona OPD, de manera epitaxial sobre el sustrato, esto es, una nueva monocapa comienza a crecer cuando la capa precedente se ha generado completamente, según el *modelo de Frank-van der Merwe* (Figura 1.3.b) [38]. Sin embargo, cuando el desfase crystalográfico es significativo se originan tensiones importantes debido a que, tanto la fase 2D generada en la región de UPD como la fase 3D, poseen distintas estructuras. El sistema forma islas 3D sobre las monocapas depositadas en UPD, donde esas tensiones son relajadas a través de dislocaciones. Este último comportamiento es explicado mediante el *modelo de Stranski–Krastanov* (Figura 1.3.c) [36, 39-41].

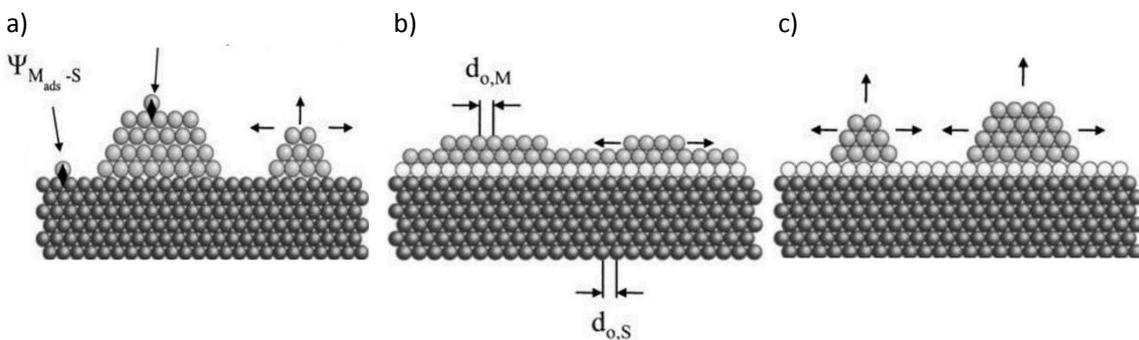


Figura 1.3. Mecanismos de la deposición metálica: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski–Krastanov.

Es importante tener en cuenta que los primeros estadios de la deposición electroquímica de metales influyen fuertemente sobre la morfología final de los depósitos metálicos que se forman, los cuales están condicionados, entre otras variables, por la estructura cristalina y superficial del sustrato así como también por las

energías de interacción entre los átomos del metal depositado y los átomos superficiales del sustrato.

1.4.4. Nucleación y crecimiento

La electrocristalización es un proceso de deposición metálica extensamente estudiado en el campo de la electroquímica, que ha ido captando la atención de científicos e ingenieros por ser un método relativamente sencillo para la formación de películas delgadas y partículas metálicas.

Los aspectos fundamentales de la electrocristalización de metales están directamente relacionados a la nucleación y el crecimiento del cristal, donde el núcleo se forma en los sitios activos del sustrato y luego crece por medio de la incorporación de nuevos átomos generando “clusters” metálicos. Los procesos de nucleación y crecimiento pueden ser clasificados en líneas generales en dos categorías: los que presentan “control interfacial (o de carga)”, en el cual la velocidad de crecimiento de los núcleos está limitada por la rapidez en que los iones pueden ser incorporados a la nueva fase, y los que presentan “control por difusión” donde el crecimiento de los núcleos está limitado por la velocidad a la cual el material es transportado a través de la solución hacia la superficie del electrodo. El primero es favorecido por altas concentraciones y bajos sobrepotenciales de deposición, mientras que el último es favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales [34].

Los estadios iniciales de la deposición de un metal sobre un sustrato diferente requieren superar una barrera termodinámica denominada energía de formación de

Gibbs, $\Delta G(N)$, al formarse una nueva fase, siendo N el número de átomos que forman el cluster. Esta energía está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (1.8)$$

donde el primer término se relaciona con la transferencia de N iones desde el electrolito a la superficie del sustrato por la acción de un sobrepotencial $|\eta|$, siendo z el número de cargas y e la carga del electrón, mientras que el segundo término, $\phi(N)$, está asociado al incremento de la energía superficial debido al aumento de la superficie del "cluster". La dependencia de la energía de formación de un cluster $\Delta G(N)$ sobre el número de iones adsorbidos N en un cluster 2D muestra que el ΔG inicialmente aumenta hasta alcanzar un máximo, determinando así una barrera de energía $\Delta G_{crit}(N)$, y luego disminuye al aumentar N . En ese máximo, el tamaño del cluster es N_{crit} (tamaño del núcleo crítico), el cual depende fuertemente del sobrepotencial, es inversamente proporcional a η^2 .

En la formación y crecimiento de clusters metálicos, dos procesos son de fundamental importancia. Por un lado, la llegada y la adsorción de iones (átomos) a la superficie y por otro lado el movimiento de estos iones adsorbidos (átomos adsorbidos) sobre dicha superficie. Un ión adsorbido sobre la superficie de un cristal perfecto permanece como tal, hasta que su energía de enlace hacia el cristal es pequeña. El ión adsorbido no es una entidad estable sobre la superficie debido a las fluctuaciones de energías que permiten un alto valor local de ΔG , pero puede aumentar su estabilidad por la formación de clusters cuando se alcanza un valor de ΔG máximo. La nucleación es

un proceso probabilístico y su velocidad J (núcleos $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) está relacionada con la energía de formación del cluster crítico, ΔG_{crit} , según la ecuación:

$$J = A_j \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (1.9)$$

siendo A_j una constante de proporcionalidad, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El cluster crítico es el núcleo de la nueva fase y está caracterizado por presentar igual probabilidad para el crecimiento como para la disolución, por lo tanto, el crecimiento espontáneo del cluster es posible luego de alcanzado el máximo de ΔG [42].

En relación al análisis de los procesos de nucleación y crecimiento, los transitorios de corriente potencioestáticos brindan información muy importante sobre las primeras etapas de la electrodeposición y pueden ser divididos en tres intervalos de tiempo. Al comienzo, la corriente crece bruscamente y decae debido a la reorganización de la doble capa eléctrica, i_{dl} . En el segundo intervalo de tiempo, la corriente aumenta nuevamente por la formación y crecimiento de núcleos independientes, i_{libre} . Seguidamente, en el tercer intervalo de tiempo, la corriente, $i_{solapamiento}$, sigue aumentando debido a dos efectos opuestos: crecimiento de los núcleos independientes y solapamiento de sus zonas de difusión. El valor máximo que alcanza la corriente corresponde al solapamiento de las zonas de difusión que existen entre los núcleos independientes. Estas zonas influyen unas sobre otras y la corriente disminuye debido a que el área efectiva superficial del electrodo se ve reducida y las condiciones de transferencia de masa se modifican de hemisférica a lineal logrando una superficie planar efectiva [42].

Existen varios estudios relacionados con la dependencia del número de núcleos que se forman con el tiempo, en un dado proceso. Fleischmann y Thirsk [43] dedujeron una expresión de la velocidad de nucleación que ha sido ampliamente utilizada aún en modelos más complejos [34]. Estos autores registraron la variación de la corriente con el tiempo luego de aplicar un dado sobrepotencial a un sistema, obteniendo así información sobre los procesos de nucleación involucrados. Si la aparición de nuevos núcleos sigue una ley de primer orden, la velocidad a la que aparecen resultará proporcional al número de sitios libres, asumiendo que existe una probabilidad homogénea para los sitios activos de la superficie, es decir, todos presentan la misma actividad con respecto al proceso de nucleación, pudiendo la velocidad expresarse como:

$$\frac{dN(t)}{dt} = A N_0 \exp(-At) \quad (1.10)$$

siendo t el tiempo, N el número de núcleos, N_0 el número de sitios activos de la superficie y A la constante de velocidad de nucleación, la cual es dependiente del potencial. Separando variables e integrando entre un instante inicial donde no hay núcleos ($t = 0$) y un tiempo t donde se han formado N núcleos se obtiene:

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (1.11)$$

Analizando esta expresión para la velocidad de nucleación, se pueden hallar dos casos límites para tiempos cortos:

- I. Si A es muy grande, la exponencial cae a cero ($1 \gg \exp(-At)$), lo cual significa que, instantáneamente, todos los sitios posibles de nucleación sobre el

electrodo se convierten efectivamente en núcleos estables. En este caso, la nucleación se denomina **instantánea** y la expresión se reduce a:

$$N = N_0 \quad (1.12)$$

- II. Si A es suficientemente pequeño ($1 \gg At$), podemos desarrollar en serie la exponencial y aproximar linealmente el término $\exp(-At) \approx 1 - At$, es decir, el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo. La nucleación en este caso se denomina **progresiva** obteniéndose la siguiente expresión de velocidad de nucleación:

$$N(t) = AN_0(t) \quad (1.13)$$

A partir de estos casos límites, se puede observar que la constante de velocidad de nucleación depende del potencial aplicado.

En cuanto a la velocidad de crecimiento de los núcleos, si se considera que la transferencia de carga en la electrodeposición es rápida, la misma está determinada por la incorporación de los átomos a la red y/o por la difusión de los iones que se depositan electroquímicamente en los núcleos. Además, puede asumirse que cada núcleo crece independientemente uno de otro cuando los tiempos son cortos. En este caso, la expresión de la densidad de corriente de un núcleo individual 2D cilíndrico, está dada por:

$$i_{2D} = \frac{2\pi nFMhk_g^2}{\rho} t \quad (1.14)$$

donde n es el número de electrones transferidos durante el electrodeposito, F es la constante de Faraday, M es la masa molar, h es la altura del núcleo cilíndrico, k_g es la

constante de velocidad de crecimiento del núcleo y ρ es la densidad del metal depositado.

De la misma manera, la densidad de corriente de un núcleo 3D hemiesférico, estará dada por:

$$i_{3D} = \frac{2\pi n F M^2 k g^3}{\rho^2} t^2 \quad (1.15)$$

Para el caso de nucleación instantánea 2D y 3D, la dependencia de la densidad de corriente con el tiempo estará dada por las siguientes expresiones:

$$i_{2Dinst} = \frac{2\pi F M h N_0 k g^2}{\rho} t \quad (1.16)$$

$$i_{3Dinst} = \frac{2\pi F M^2 N_0 k g^3}{\rho^2} t^2 \quad (1.17)$$

Si la nucleación es progresiva, las expresiones para los casos 2D y 3D son las siguientes:

$$i_{2Dprog} = \frac{\pi n F M h A N_0 k g^2}{\rho} t^2 \quad (1.18)$$

$$i_{3Dprog} = \frac{2\pi n F M^2 A N_0 k g^3}{3\rho^2} t^3 \quad (1.19)$$

Cuando las zonas de difusión alrededor de los núcleos comienzan a solaparse a medida que éstos crecen, se originan distribuciones de concentración y de sobrepotencial en los alrededores del núcleo que está creciendo. En las zonas de solapamiento, la velocidad de nucleación se ve reducida así como también se observa una disminución en la concentración de iones. En estos casos, el efecto del solapamiento debe tenerse en cuenta en las expresiones de corriente vs tiempo. Este problema ha

sido tratado teóricamente en función del concepto de área extendida. En la Figura 1.4 se muestra un esquema de una serie de núcleos cilíndricos que han solapado entre sí, junto con las correspondientes áreas real y extendida.

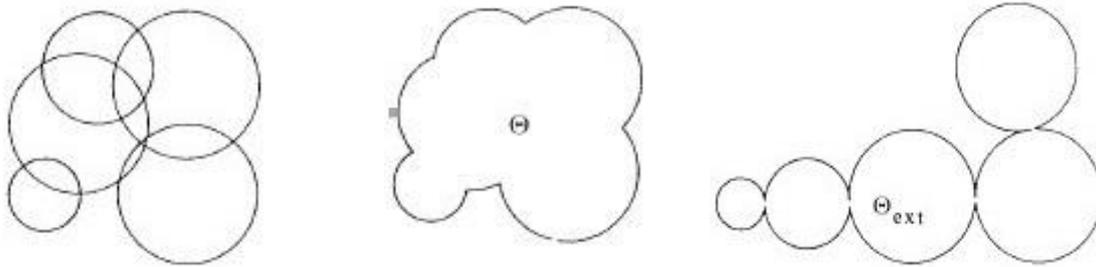


Figura 1.4. Representación esquemática de: a) el solapamiento de los núcleos b) el área real correspondiente, c) el área extendida.

La superficie real de captura es Θ , que corresponde al área verdadera que puede seguir creciendo. La superficie que se obtendría de todos los núcleos, si pudieran estar suficientemente separados para que no hubiera solapamiento, es el área extendida Θ_{ext} , naturalmente $\Theta_{ext} > \Theta$. Ambas superficies están normalizadas por unidad de superficie de sustrato. El tratamiento de la relación entre Θ_{ext} y Θ se conoce como el Teorema de Avrami [44 - 46] y se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$\Theta = 1 - \exp(-\Theta_{ext}) \quad (1.20)$$

Las expresiones de corriente deducidas anteriormente están referidas al área extendida. Finalmente, teniendo en cuenta el efecto de solapamiento, se tiene que las expresiones i vs t , correspondientes a la nucleación 2D, instantánea y progresiva respectivamente, adquieren la siguiente forma:

$$i_{2Dinst} = \left(\frac{2\pi nFMhN_0 kg^2}{\rho} \right) t \exp\left(-\frac{\pi N_0 M^2 kg^2 t^2}{\rho^2} \right) \quad (1.21)$$

$$i_{2Dprog} = \left(\frac{\pi nFMhAN_0 kg^2}{\rho} \right) t^2 \exp\left(-\frac{\pi AN_0 M^2 kg^2 t^3}{3\rho^2} \right) \quad (1.22)$$

El análisis de la formación de núcleos 3D resulta más complejo puesto que intervienen tres factores interactuando simultáneamente: la velocidad de crecimiento según las direcciones normal y paralela al sustrato, y la forma geométrica relativamente definida que adquieren estos núcleos.

Para el caso de nucleación 3D y a fin de predecir el comportamiento corriente vs tiempo, luego de aplicar un escalón potencioestático, se han desarrollado diferentes modelos [47-50]. Sharifker y Hills [51] propusieron un método basado en la adimensionalización de las curvas corriente vs tiempo. El mismo consiste en referenciar los valores de densidad de corriente, i , a la densidad de corriente máxima, $i_{máx}$, y los valores de tiempo respectivos al tiempo al cual se produce ese máximo de corriente, $t_{máx}$. De esta manera, las ecuaciones correspondientes para los casos límites de nucleación son:

- para la *nucleación instantánea*:

$$\left(\frac{i}{i_{máx}} \right)^2 = 1,9542 \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{máx}} \right) \right] \right\}^2 \left(\frac{t}{t_{máx}} \right)^{-1} \quad (1.23)$$

- para la *nucleación progresiva*:

$$\left(\frac{i}{i_{máx}} \right)^2 = 1,2254 \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{máx}} \right)^2 \right] \right\}^2 \left(\frac{t}{t_{máx}} \right)^{-1} \quad (1.24)$$

Consecuentemente, los datos experimentales pueden ser graficados de manera adimensional, $(i/i_{max})^2$ vs t/t_{max} a los efectos de poder compararlos con los transitorios obtenidos teóricamente con las ecuaciones 1.23 y 1.24.

En la práctica resulta difícil extraer, de este modelo, los valores de los parámetros cinéticos A y N_0 , y es por ello, que Heerman y Tarallo [33] desarrollaron un nuevo modelo que reúne aproximaciones de modelos previos propuestos por Sharifker y Mostany [32] y Sluyter- Rehbach [52]. El mismo establece que no es necesaria la clasificación del tipo de proceso de nucleación para poder determinar los diferentes parámetros cinéticos. Este modelo permite determinar la constante de velocidad de nucleación, A , y la densidad del número de sitios activos sobre la superficie del sustrato, N_0 . En cualquier caso, es posible ajustar los transitorios de corriente experimentales con los obtenidos de manera teórica mediante la siguiente expresión:

$$i(t) = nFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\psi}{\Theta} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta \right] \right\} \quad (1.25)$$

donde:

$$\psi = 1 - \frac{\exp(-At)^{(At)}^{1/2}}{(At)^{1/2}} \int_0^{1/2} \exp(\lambda^2) d\lambda \quad (1.26)$$

$$\Theta = 1 - \frac{(1 - e^{-At})}{At} \quad (1.27)$$

siendo $\alpha = 2. \pi. \left(\frac{2.M.D.c}{\rho} \right)^{1/2}$, donde c es la concentración en solución del ión que se deposita y D es el coeficiente de difusión de la especie. La función ψ está directamente relacionada con la integral de Dawson y refleja el retardo de la corriente por nucleación

lenta y Θ refleja el retraso del aumento del recubrimiento como resultado de una nucleación lenta.

1.5. Electrodeposición de sistemas bimetálicos

Uno de los objetivos principales de esta tesis es la formación electroquímica de nanopartículas conformadas por dos metales, y por ello se describirán brevemente los posibles tipos de estructuras resultantes de la combinación de ambos componentes.

La preparación de materiales bimetálicos a escala nanométrica, con características y estructura bien definidas, ha generado un gran interés en la comunidad científica debido a que éstos presentan un efecto sinérgico en sus propiedades en comparación con sus contrapartes individuales. Varios estudios han mostrado que los sistemas bimetálicos son mejores catalizadores que los metales puros [27, 53-58]. El aumento del efecto catalítico está determinado por diferentes variables tales como su composición total, su temperatura y el método de preparación de dichos sistemas. Los sistemas bimetálicos pueden ser clasificados de acuerdo a su ordenamiento químico y a su estructura geométrica, diferenciándose cuatro tipos principales de patrones (Figura 1.5): a) core-shell, b) segregación, c) aleación, d) multicapas [59]. El patrón core-shell consiste en un núcleo de átomos del tipo A (core) cubierto totalmente con átomos del tipo B (shell) (Figura 1.5.a). Mediante el control del tamaño del núcleo y el espesor de la "carcaza", pueden modificarse sus propiedades. Por otro lado, en la segregación (Figura 1.5.b) el cristal está formado por regiones de átomos A y B, los cuales sólo se mezclan en la interfase. En cambio, en la aleación (Figura 1.5.c) los átomos A y B están distribuidos aleatoriamente en la nanopartícula, favoreciendo esta superficie variada la actividad catalítica en las partículas aleadas. En el tipo multicapas, (Figura 1.5.d) el

núcleo de átomos de A se recubre de capas sucesivas alternadas de átomos B y A. El grado de segregación/mezclado de las nanoaleaciones A_nB_m (siendo n y m las cantidades presentes en la aleación) depende de varios factores: la longitud relativa entre los enlaces A-A, B-B y A-B; la energía superficial y el tamaño atómico de los elementos; la transferencia de carga y los efectos electrónicos/magnéticos, así como del método de preparación y de las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis.

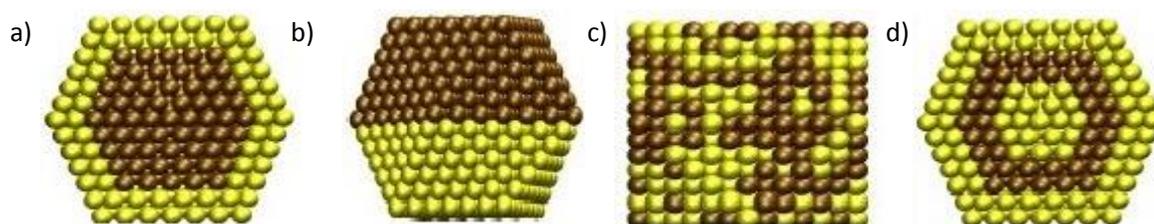


Figura 1.5. Sección transversal de los posibles patrones de mezclado a) core-shell, b) segregación, c) aleación, d) multicapas.

1.6. Electrocatalisis. Estudio de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en electrodos metálicos

La catálisis de hidrógeno es un campo científico muy importante en la actualidad dado que las reacciones del electrodo de hidrógeno juegan un rol clave en el desarrollo de dispositivos electroquímicos modernos tales como las celdas de combustible y los electrolizadores, los cuales tienen la capacidad de proveer energía limpia y sustentable con altas eficiencias.

La electrólisis del agua es uno de los procesos electroquímicos más antiguos que sigue siendo utilizado para producir gas hidrógeno de alta pureza, el cual es usado no sólo en celdas de combustible basadas en hidrógeno, sino también en industrias

alimenticias y farmacéuticas. El proceso de electrólisis ocurre a través de distintos mecanismos que involucran especies de H adsorbidas (intermediarias). Los estados químico y electrónico del H electroadsorbido afectan tanto el mecanismo como la cinética de la reacción, la cual depende no sólo de las propiedades catalíticas del electrodo metálico, sino también de la porosidad de la superficie.

La reacción del electrodo de hidrógeno (HER) describe la transformación que ocurre en la interfaz conformada por un conductor electrónico (electrodo) que actúa como fuente o sumidero de electrones, y un conductor iónico (electrolito), que contiene la especie oxidada (protón en medio ácido o agua en medio alcalino) y la forma reducida (hidrógeno molecular). Estas especies dan lugar a las reacciones electródicas en medio ácido y alcalino:



Cuando en la HER prevalece la reacción directa, se la denomina reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*) y cuando prevalece la reacción inversa se la denomina reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*). Sin embargo, para que la reacción proceda a una velocidad suficiente, es necesario seleccionar adecuadamente el material del electrodo, siendo Pt, Pd, y Ru los metales más usados como electrocatalizadores de esta reacción.

Para poder realizar un estudio sobre la potencial actividad electrocatalítica de un material frente a la HER, es fundamental comprender las etapas involucradas en la

reacción de hidrógeno sobre las superficies metálicas (transferencia interfacial y adsorción), siendo:



donde S representa un sitio activo sobre la superficie del electrodo en el cual el intermediario de la reacción puede ser adsorbido, H_{ads} .

La reacción de desprendimiento de hidrógeno puede ocurrir a través de dos mecanismos: *Volmer–Tafel* o *Volmer–Heyrovsky*. De manera similar, la reacción de oxidación de hidrógeno (hor) puede seguir estos mismos mecanismos en sentido inverso.

Es bien sabido que la energía de enlace de los intermediarios en una reacción determina cuán efectivo es el catalizador. La energía de adsorción en las reacciones que involucran dos pasos a través de un intermediario adsorbido, como la reacción de hidrógeno, no debe ser ni suficientemente alta ni suficientemente baja, según el principio de Sabatier para la efectividad de los electrocatalizadores. Si este principio es el único factor que gobierna la reacción, se puede construir un gráfico de la velocidad de reacción versus la energía de adsorción del intermediario, resultando en lo que se

conoce como “curva volcán” (Figura 1.6) [60]. Este diagrama infiere el poder electrocatalítico de diferentes metales de transición para la her [60, 61].

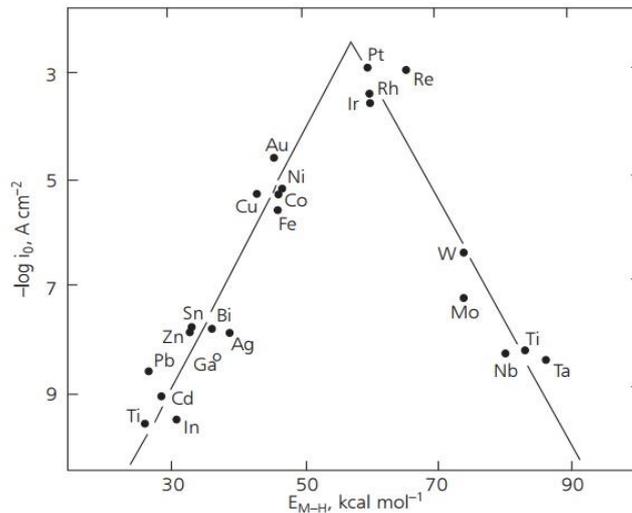


Figura 1.6: Curva Volcán para la her

1.6.1. Descripción clásica de la cinética de la HER

La cinética electroquímica describe la dependencia de la velocidad de reacción con el sobrepotencial, la concentración (actividad) de las especies reaccionantes y la temperatura, basándose en el conocimiento de las etapas elementales involucradas en la reacción del electrodo. Un correcto análisis cinético se puede realizar comparando las diferentes alternativas mecanísticas con la evidencia experimental.

La reacción del electrodo de hidrógeno exhibe una fuerte dependencia de la corriente con el flujo de hidrógeno molecular desde el seno de la solución hacia el electrodo y viceversa, al igual que con la naturaleza del electrodo, ya que la adsorción del intermediario adsorbido regula la actividad electrocatalítica del mismo. Durante varias décadas, se consideró que la her operaba bajo control activado [62,63] y que la her estaba controlada de forma puramente difusional [64], mientras que otros autores

consideraron que la HER operaba bajo condiciones de control mixto [65-67]. Esta visión parcial de la HER contrasta con el hecho de que la transición entre la corriente y el potencial alrededor del potencial de equilibrio presenta una contribución difusional, como surge de la observación de la dependencia de la corriente con la velocidad de rotación del electrodo, alrededor del potencial de equilibrio [68].

Los fenómenos de transferencia de masa están siempre presentes dado que todos los reactivos o productos fluyen hacia (o desde) el electrodo, sin embargo, los mismos se agravan cuando las concentraciones son bajas como es el caso del hidrógeno disuelto en medio acuoso. Por este motivo, el diseño experimental debe asegurar una condición de reacción bien definida y posible de describir analíticamente, lo cual exige mantener la saturación del medio con hidrógeno molecular y definir las condiciones geométricas y/o fluidodinámicas del sistema. Estas condiciones determinan la corriente límite difusional, parámetro que describe la contribución por difusión en el análisis de la dependencia experimental corriente-potencial. La densidad de corriente límite (j_L) es también una variable independiente, junto con el sobrepotencial (η), la temperatura (T), la presión (P) y las concentraciones en la superficie del electrodo de todas las especies reaccionantes (C_i). En conclusión, la determinación experimental de la dependencia $j(\eta)$ de la HER requiere de un adecuado control de las condiciones de transporte de masa, por ejemplo mediante el empleo del electrodo de disco rotante (EDR) o microelectrodos [65,66, 68-70].

Como se mencionó anteriormente, la HER puede ser descrita por tres etapas elementales: Volmer (V), Heyrovsky (H) y Tafel (T) que requieren además la descripción del proceso de adsorción del intermediario adsorbido (H_{ad}). Usualmente se recurre a

una descripción langmuiriana, aunque una forma más elaborada sería el empleo del modelo de adsorción frumkiano. En esta sección, orientada a la introducción de los formalismos de interpretación cinética de las dependencias experimentales se utilizará la adsorción langmuiriana. Las expresiones cinéticas para la velocidad de reacción correspondiente a cada una de dichas etapas son:

$$v_V = v_V^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V f \eta} - v_V^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad \text{Volmer} \quad (1.31)$$

$$v_H = v_H^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} - v_H^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad \text{Heyrovsky} \quad (1.32)$$

$$v_T = v_T^e \frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - v_T^e \frac{\theta^2}{\theta^{e2}} \quad \text{Tafel} \quad (1.33)$$

donde α_i es el factor de simetría de la etapa elemental i , θ es el cubrimiento del intermediario adsorbido, θ^e es el cubrimiento de equilibrio y $f = F/RT$. La velocidad de la HER resulta positiva con $\eta > 0$ para la *hor* y negativa con $\eta < 0$ para la *her*. Las velocidades de equilibrio v_i^e correspondientes a las etapas elementales de Volmer, Heyrovsky y Tafel resultan:

$$v_V^e = k_{-V} (1-\theta^e) a_{H^+} e^{-(1-\alpha_V) f E^e} = k_{+V} \theta^e e^{\alpha_V f E^e} \quad (1.34)$$

$$v_H^e = k_{-H} \theta^e a_{H^+} e^{-(1-\alpha_H) f E^e} = k_{+H} (1-\theta^e) P_{H_2} e^{\alpha_H f E^e} \quad (1.35)$$

$$v_T^e = k_{-T} (\theta^e)^2 = k_{+T} (1-\theta^e)^2 P_{H_2} \quad (1.36)$$

donde $k_{\pm i}$ es la constante específica de la etapa elemental i , E^e es el potencial de equilibrio del electrodo, a_{H^+} es la actividad del protón y P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno molecular. El cubrimiento θ es función del sobrepotencial por lo que su dependencia debe ser establecida.

El procedimiento usual de análisis del mecanismo de la HER implica tratar de describir, a partir de la resolución del mecanismo de reacción, los denominados dominios tafelianos (dependencias lineales del logaritmo de la corriente con el potencial). Estos dominios se caracterizan por los parámetros cinéticos experimentales pendiente de Tafel (b) y densidad de corriente de intercambio (j_0). Se debe hacer notar que las dependencias $j(\eta)$ a ser analizadas deben estar libre de toda limitación por transferencia de masa, lo cual conlleva al empleo de métodos para extraer la componente activada de la respuesta con control mixto.

En este marco se acepta que la HER se verifica a través de una de las rutas VH o VT, lo cual implica negar una etapa elemental de reacción (H o T). Finalmente para describir dichos dominios tafelianos se recurre al criterio de etapa limitante de velocidad de reacción (elv), el cual se aplica alternativamente a cada una de las etapas elementales en cada una de las rutas analizadas. Sin embargo, para definir los dominios tafelianos, aún resta realizar otra consideración relacionada con la invariancia del cubrimiento con el potencial, lo cual sólo se da en condiciones límites. El listado de los parámetros cinéticos experimentales de todas las alternativas posibles del análisis cinético aproximado de la HER tanto para la *her* como la *hor* se brindan en las tablas 1.1 a 1.4.

Por otro lado, la velocidad (V) a la que ocurre la reacción, tanto en sentido anódico como catódico, queda determinada por la velocidad de la etapa lenta según la siguiente ecuación:

$$V = \frac{v_{elv}}{\sigma_{elv}} \quad (1.37)$$

siendo σ_{elv} el número estequiométrico de la elv .

Tabla 1.1. Expresiones para la hor según el mecanismo de Heyrovsky- Volmer.

RUTA	Heyrovsky-Volmer			
Etapa limitante	Heyrovsky $H_{2(g)} \xrightarrow{\nu_{+H}} H^+ + H_{ad} + e^-$		Volmer $H_{ad} \xrightarrow{\nu_{+V}} H^+ + e^-$	
v(θ,η)	$v_H = v_H^e \frac{e^{\alpha_H f \eta}}{(1 - \theta^e) + \theta^e e^{-f \eta}}$		$v_V = v_V^e \frac{e^{(1+\alpha_V) f \eta}}{\theta^e e^{f \eta} + (1 - \theta^e)}$	
θ^e	≅ 0	≅ 1	≅ 0	≅ 1
j(η)	$2 F v_H^e e^{\alpha_H f \eta}$	$2 F v_H^e e^{(1+\alpha_H) f \eta}$	$2 F v_V^e e^{(1+\alpha_V) f \eta}$	$2 F v_V^e e^{\alpha_V f \eta}$
	$2 j_H^0 e^{\alpha_H f \eta}$	$2 j_H^0 e^{(1+\alpha_H) f \eta}$	$2 j_V^0 e^{(1+\alpha_V) f \eta}$	$2 j_V^0 e^{\alpha_V f \eta}$
b	$2,3026 \frac{RT}{\alpha_H F}$	$2,3026 \frac{RT}{(1 + \alpha_H) F}$	$2,3026 \frac{RT}{(1 + \alpha_V) F}$	$2,3026 \frac{RT}{\alpha_V F}$
j⁰_{exp}	$2 j_H^0$	$2 j_H^0$	$2 j_V^0$	$2 j_V^0$

Tabla 1.2. Expresiones para la hor según el mecanismo de Tafel- Volmer.

RUTA	Tafel - Volmer		
Etapa limitante	Tafel $H_{2(g)} \xrightarrow{\nu_{+T}} 2H_{ad}$		Volmer $H_{ad} \xrightarrow{\nu_{+V}} H^+ + e^-$
v(θ,η)	$v_T = v_T^e \frac{e^{2f \eta}}{[\theta^e + (1 - \theta^e) e^{f \eta}]^2}$		$\frac{v_V}{2} = \frac{v_V^e}{2} e^{\alpha_V f \eta}$
θ^e	≅ 0	≅ 1	θ ^e
j(η)	$2 F v_T^e$	$v_T = v_T^e e^{2f \eta}$	$F v_V^e e^{\alpha_V f \eta}$
	j_{exp}^0	$2F v_T^e e^{2f \eta}$	$j_V^0 e^{\alpha_V f \eta}$
b	∞	$2,3026 \frac{RT}{2F}$	$2,3026 \frac{RT}{(\alpha_V) F}$
j⁰_{exp}	$2 F v_T^e$	$2 F v_T^e$	j_V^0

Tabla 1.3. Expresiones para la her según el mecanismo de Volmer-Heyrovsky.

RUTA	Volmer-Heyrovsky			
Etapa limitante	Heyrovsky $H^+ + H_{ad} + e^- \xrightarrow{v-H} H_{2(g)}$		Volmer $H^+ + e^- \xrightarrow{v-V} H_{ad}$	
v(θ,η)	$v_H = v_H^e \frac{e^{-(2-\alpha_H)f\eta}}{(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}}$		$v_V = v_V^e \frac{e^{-(1-\alpha_V)f\eta}}{\theta^e e^{f\eta} + (1-\theta^e)}$	
θ^e	≅ 0	≅ 1	≅ 0	≅ 1
j(η)	$2 F v_H^e e^{-(2-\alpha_H)f\eta}$	$2 F v_H^e e^{-(1-\alpha_H)f\eta}$	$2 F v_V^e e^{-(1-\alpha_V)f\eta}$	$2 F v_V^e e^{-(2-\alpha_V)f\eta}$
	$2 j_H^0 e^{-(2-\alpha_H)f\eta}$	$2 j_H^0 e^{-(1-\alpha_H)f\eta}$	$2 j_V^0 e^{-(1-\alpha_V)f\eta}$	$2 j_V^0 e^{-(2-\alpha_V)f\eta}$
b	$2,3026 \frac{RT}{(2-\alpha_H)F}$	$2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_H)F}$	$2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_V)F}$	$2,3026 \frac{RT}{(2-\alpha_V)F}$
j_{exp}⁰	$2 j_H^0$	$2 j_H^0$	$2 j_V^0$	$2 j_V^0$

Tabla 1.4. Expresiones para la her según el mecanismo de Volmer - Tafel.

RUTA	Volmer - Tafel		
Etapa limitante	Volmer $H^+ + e^- \xrightarrow{v-V} H_{ad}$	Tafel $H_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{v-T} H_{2(g)}$	
v(θ,η)	$\frac{v_V}{2} = - \frac{v_V^e}{2} \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V)f\eta}$	$v_T = - v_T^e \frac{e^{-2f\eta}}{[(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}]^2}$	
θ^e	θ ^e	≅ 0	≅ 1
j(η)	$-F v_V^e e^{-(1-\alpha_V)f\eta}$	$-2 F v_T^e e^{-2f\eta}$	$-2 F v_T^e$
	$-j_V^0 e^{-(1-\alpha_V)f\eta}$	$-j_{exp}^0 e^{-2f\eta}$	$-j_{exp}^0$
b	$2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_V)F}$	$2,3026 \frac{RT}{2F}$	∞
j_{exp}⁰	j_V^0	$2 F v_T^e$	$2 F v_T^e$

Como se mencionó, la corriente límite difusional es en estado estacionario, el parámetro que describe la contribución difusional. En este marco se ha recurrido al método de Levich-Koutecky para acceder a la contribución activada.

En el caso de la hor cuando $\eta \gg 0$ se tiene que:

$$j^{exp}(\eta, j_L) = \frac{j^0(e^{2,3026\eta/b_a})}{1 + \frac{j^0}{j_L} e^{2,3026\eta/b_a}} \quad (1.38)$$

donde $j^0(e^{2,3026\eta/b_a})$ representa la contribución activada (j_a), por lo que se puede reescribir como:

$$j(\eta, j_L) = \frac{j_L j_a}{j_L + j_a} \quad (1.39)$$

que reordenada brinda la expresión utilizada para acceder a la contribución activada:

$$\frac{1}{j^{exp}(\eta, j_L)} = \frac{1}{j^{act}(\eta)} + \frac{1}{j_L} \quad (1.40)$$

La ecuación 1.40 se conoce con el nombre de ecuación de **Levich-Koutecky** [65] y muestra, a sobrepotencial constante, una dependencia lineal entre la recíproca de la densidad de corriente experimental y la recíproca de la corriente límite difusional. Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada para interpretar resultados de estudios realizados sobre electrodos de disco rotante, donde se verifica:

$$j_L = B\omega^{1/2} \quad (1.41)$$

siendo B una constante y ω la velocidad angular del electrodo rotante.

Hasta aquí, se presentaron las expresiones clásicas utilizadas para interpretar la HER, aplicando el criterio aproximado de la etapa limitante de velocidad de reacción, el cual necesita dominios lineales para su análisis. Sin duda, la teoría clásica no permite

utilizar toda la información cinética valiosa contenida en la dependencia experimental, de la que inicialmente sólo es aprovechable la región lineal. A modo de síntesis, se puede decir que el tratamiento cinético clásico presenta limitaciones y restricciones que generan incertidumbre en su interpretación [71,72]. De esta manera, los parámetros cinéticos característicos de las etapas elementales de la reacción no pueden ser valorados adecuadamente.

Una alternativa para superar este problema, es realizar un análisis cinético riguroso de la HER, mediante el mecanismo de V-H-T, aplicable a todo el dominio de potenciales de la HER, el cual fue resuelto por Chialvo y col [70, 72,73].

1.6.2. Mecanismo Volmer-Heyrovsky-Tafel

El formalismo desarrollado considera simultáneamente la contribución difusional del H₂ molecular hacia/desde la superficie del electrodo, las velocidades de reacción directa e inversa de todas las etapas involucradas y una adsorción tipo Frumkin del intermediario adsorbido, obteniéndose una descripción más realista del comportamiento del intermediario de reacción. A partir de la misma se pudo predecir que bajo determinadas condiciones se produce la formación de una onda en la dependencia $j(\eta)$ de la hor [73], comportamiento que luego fue confirmado experimentalmente [65,74].

El mecanismo V-H-T establece como variables independientes al sobrepotencial (η) y a la densidad de corriente límite difusional (j_L), siendo los parámetros cinéticos elementales, las velocidades de equilibrio de las etapas elementales (v_V^e, v_H^e, v_T^e), el cubrimiento superficial de equilibrio (θ^e) y los factores de simetría (α_V, α_H) correspondientes a las etapas con transferencia electrónica. La aplicación de este

mecanismo para simular el comportamiento de la HER implica determinar las expresiones cinéticas para la dependencia con el sobrepotencial, tanto de la densidad de corriente $j(\eta)$ como del cubrimiento superficial del intermediario adsorbido $\theta(\eta)$.

El mecanismo V-H-T implica que la HER procede a través de la ocurrencia simultánea de las tres etapas elementales (ecuaciones 1.28 a 1.30) y dado que todas involucran un único intermediario, la reacción global puede verificarse a través de dos rutas independientes, las que usualmente se definen como las rutas de Tafel-Volmer y Heyrovsky-Volmer [72,73].

La velocidad de cada una de las etapas elementales es función del proceso de adsorción del intermediario de reacción H_{ad} , el cual se considerará langmuiriano [68, 75, 76].

Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, las expresiones de la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial según este mecanismo resultan [73]:

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\frac{1}{F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha_H f \eta}} \quad (1.42)$$

$$j = \frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] + v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\frac{1}{2F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha_H f \eta} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L}} \quad (1.43)$$

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] - v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\frac{1}{2F} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L}} \quad (1.44)$$

Para establecer la dependencia $j = j(\eta, j_L, \theta^e)$, es necesario conocer la funcionalidad $\theta = \theta(\eta, j_L, \theta^e)$. Reordenando las igualdades presentadas en las ecuaciones (1.42) a (1.44) surge:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V)f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f\eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) + v_V^e v_H^e e^{\alpha_H f\eta} \right] \right\} + \\ & \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H)f\eta} \right] \left\{ v_H^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] \right\} + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \right. \\ & \left. \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.45)$$

En el caso particular en que $\alpha_V = \alpha_H = \alpha$, la ecuación (1.45) se reduce a:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f\eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) + v_T^e v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. v_V^e v_H^e e^{\alpha f\eta} \right] \right\} + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.46)$$

Con las ecuaciones 1.42 a 1.45 se puede simular la HER en un amplio dominio de potenciales, $-0,20 \leq \eta / V \leq 0,40$ y de densidades de corriente límite difusionales de oxidación de hidrógeno molecular ($j_L > 0$).

Las expresiones dadas precedentemente permiten analizar tanto el dominio anódico (*hor*), catódico (*her*) y el comportamiento alrededor del equilibrio.

1.6.2.1. Dominio anódico

La cinética de la HER mediante el mecanismo de V-H-T presenta dos rutas independientes: *Tafel-Volmer* y *Heyrovsky-Volmer*. Dado que ambas etapas presentan diferente naturaleza, Tafel (química) y Heyrovsky (electroquímica), resulta conveniente

analizar el comportamiento de cada una de las rutas por separado, para luego estudiar la ocurrencia simultánea de las tres etapas.

En el caso de la ruta de **Tafel-Volmer** ($v_H^e = 0$), las expresiones 1.42 a 1.44 y 1.46 se reducen a:

$$j = F v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = \frac{2F v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[1 + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{2F v_T^e}{j_L} \right]} \quad (1.47)$$

$$v_V^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left[1 + \frac{2F v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right] + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] = 0 \quad (1.48)$$

A partir de las mismas se demostró la existencia de una densidad de corriente máxima (j_{max}), la cual se alcanza cuando el cubrimiento de H_{ad} ($\theta(\eta, j_L) = 0$) antes de que se anule la concentración superficial de hidrógeno molecular ($P_{H_2}^S(j)/P_{H_2}^e > 0$), dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{j_{max}} = \frac{1}{j_{m\acute{a}x}^{cin}} + \frac{1}{j_L} = \frac{(1-\theta^e)^2}{2F v_T^e} + \frac{1}{j_L} \quad (1.49)$$

Cuando se analiza la ruta de **Heyrovsky - Volmer** ($v_T^e = 0$), las expresiones 1.42 a 1.44 y 1.46 se reducen a:

$$j = \frac{2F v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right]}{\left[1 + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{F v_H^e}{j_L} e^{\alpha f \eta} \right]} \quad (1.50)$$

$$v_V^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left[1 + v_H^e e^{\alpha f \eta} \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = 0 \quad (1.51)$$

Nuevamente, la velocidad de reacción crece monótonicamente con el sobrepotencial. Este comportamiento resulta independiente del conjunto de parámetros que se analice, existiendo siempre un sobrepotencial anódico para el cual tanto el cubrimiento superficial como el cubrimiento de H_{ad} se anula, lo que se traduce en una corriente máxima que se identifica con la corriente límite difusional ($j_{\max} = j_L$). Finalmente, analizamos la **ocurrencia simultánea de las tres etapas**. Dado que el intermediario de reacción es común a todas las etapas elementales, las velocidades de reacción de las etapas elementales operando simultáneamente están acopladas y no son independientes entre sí.

Partiendo de las ecuaciones ya presentadas para $j = j(\eta, j_L, \theta^e)$ (ecuaciones 1.42 a 1.44) y para $\theta = \theta(\eta, j_L, \theta^e)$ (ecuación 1.45), considerando la región de altos sobrepotenciales donde se alcanza la corriente máxima, y haciendo $\alpha_V = \alpha_H = \alpha$, resulta:

$$j = \frac{\frac{F v_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha f \eta}}{\left[1 + \frac{1}{j_L} \frac{F v_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha f \eta} \right]} \quad (1.52)$$

Si $j_L \neq \infty$, se define siempre una densidad de corriente límite de carácter difusional j_L , mientras que si $j_L = \infty$ (control por activación) la ecuación se reduce a:

$$j = Fv_H^e e^{\alpha f \eta} \quad (1.53)$$

Uno de los resultados más importantes que surgió de este análisis, es que la *hor* puede manifestarse siguiendo la ruta de Tafel-Volmer a bajos sobrepotenciales y presentar una transición a la ruta de Heyrovsky-Volmer al alcanzar valores mayores de sobrepotencial. Este hecho se debe a que la constante específica de velocidad de la reacción de Heyrovsky, a diferencia de la etapa de Tafel, crece exponencialmente con el potencial, haciendo despreciable la contribución de la etapa de Tafel. Este comportamiento se manifiesta experimentalmente como una onda (meseta) en la dependencia $j(\eta, j_L)$ que se hace más pronunciada al aumentar el valor de j_L , que es originada porque el cubrimiento superficial del intermediario de reacción se anula antes que la concentración superficial de hidrógeno molecular [74] para luego alcanzar la corriente límite difusional. Por otra parte, explica la existencia de un punto de inflexión en la dependencia activada $j(\eta)$ [77]. Además a sobrepotenciales suficientemente altos, la conducta de la *hor* siempre se encuentra determinada por la etapa elemental de Heyrovsky.

1.6.2.2. Dominio catódico

De la misma manera, se puede realizar un análisis de la dependencia de $j(\eta)$ en el dominio catódico (*her*) mediante el mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer. Se hace notar que a diferencia del tratamiento convencional se incluye el fenómeno de difusión

del hidrógeno disuelto desde la superficie de reacción al seno de la solución, tanto a bajos como altos sobrepotenciales. Con referencia al dominio de altos potenciales se debe tener en cuenta el proceso de nucleación y crecimiento de burbujas que requiere de una elevada relación $P_{H_2}^S/P_{H_2}^e = \alpha$ o grado de sobresaturación ($\alpha > 100$), donde $P_{H_2}^S$ y $P_{H_2}^e$ se refieren a la presión de H_2 sobre la superficie del electrodo y en el equilibrio respectivamente, por lo que en condiciones fluidodinámicas adecuadas la nucleación se realiza en fase líquida [78].

En primer lugar se evalúa la ruta de **Volmer–Tafel**. Nótese que el análisis se realiza sobre la misma expresión con que se analizó la *hor*, aunque en este caso el sobrepotencial es negativo.

El comportamiento de $j(\eta, j_L)$ en el dominio de altos sobrepotenciales ($\eta \rightarrow -\infty$), donde se verifica que $\theta = 1$, define una corriente límite cinética:

$$j(\eta \rightarrow -\infty) = \frac{2Fv_T^e}{(\theta^e)^2} \quad (1.54)$$

Esta expresión evidencia un comportamiento similar a lo visto para esta misma ruta aplicada en el dominio anódico a altos sobrepotenciales definiendo un único dominio tafeliano caracterizado por una densidad de corriente límite cinética mínima, j_{min}^{cin} , independiente de j_L . Al observar la dependencia $j(\eta, j_L)$ se aprecia que en el dominio catódico existe una contribución difusional importante sobre la *her* a bajos sobrepotenciales.

Si ahora se analiza el caso de la ruta **Volmer-Heyrovsky**, el comportamiento de $\theta(\eta, j_L)$ domina el comportamiento a altos $|\eta|$ resultando ($\eta \rightarrow -\infty$):

$$\theta_c^* = \frac{\theta^e v_V^e}{(1 - \theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} \quad (1.55)$$

siendo θ_c^* el valor límite del cubrimiento superficial por el intermediario de la reacción, el cual es independiente del valor de j_L . Evaluando el comportamiento $j(\eta, j_L)$ en el dominio de altos sobrepotenciales catódicos se tiene que:

$$j(\eta \rightarrow \infty) = -\frac{2Fv_V^e v_H^e}{(1 - \theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (1.56)$$

Esta ecuación permite concluir que esta ruta en un sentido estricto sólo define un único dominio tafeliano a altos sobrepotenciales caracterizado por:

$$j(\eta) = -j_0^{exp} e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (1.57)$$

donde la densidad de corriente de intercambio experimental y la pendiente de Tafel, ambos independientes de la densidad de corriente límite j_L , resultan:

$$j_0^{exp} = \frac{v_H^e}{(1 - \theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} j_V^0 = \frac{v_V^e}{(1 - \theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} j_H^0 \quad (1.58)$$

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \quad (1.59)$$

Cuando la velocidad de equilibrio de la etapa de Volmer es mucho menor que la de la etapa de Heyrovsky, se observó una dependencia $\log j(\eta, j_L)$ relativamente similar a la de la ruta de Volmer-Tafel. Además, si bien a muy bajos sobrepotenciales existe un marcado efecto de la contribución difusional del hidrógeno molecular, con el aumento de η se define un único dominio tafeliano y el cubrimiento superficial alcanza el valor límite más rápidamente a medida que j_L crece.

Finalmente, en el caso de la **ocurrencia simultánea de las rutas Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky**, se concluye que a sobrepotenciales suficientemente altos la

velocidad se encuentra siempre determinada por la etapa elemental de Heyrovsky. Sin embargo, en la región de η de interés para la *her* ($0,0 < |\eta|/V \leq 0,6$), pueden darse las condiciones donde prevalezca a bajos η la ruta de Volmer-Tafel sobre la de Volmer-Heyrovsky ($v_H^e \ll v_T^e$), como se observó en el caso de la *hor* (sección 1.5.2.1). Esto podría implicar la definición de una onda en la dependencia $j(\eta, j_L)$ y al aumentar el sobrepotencial, alcanzar un comportamiento determinado solamente por la velocidad de la ruta de V-H.

La dependencia de $\theta(\eta)$ en el dominio de sobrepotenciales catódicos altos puede escribirse como:

$$\left\{ v_V^e + \left(\frac{1 - \theta^*}{1 - \theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_V^e \left(\frac{1 - \theta^*}{1 - \theta^e} \right) + v_T^e v_H^e \left(\frac{\theta^*}{\theta^e} \right) \right] \right\} = v_H^e \left(\frac{\theta^*}{\theta^e} \right) \left(\frac{1 - \theta^e}{1 - \theta^*} \right) \quad (1.60)$$

donde se define un cubrimiento límite $\theta^* = \theta^*(v_V^e, v_H^e, v_T^e, j_L)$.

Por otra parte, analizando la dependencia $j(\eta, j_L)$ dada en la ecuación (1.42), se concluye que a sobrepotenciales fuertemente catódicos se hacen despreciables los términos que contienen exponenciales positivas en η , tanto del numerador como del denominador.

Los autores de este modelo teórico concluyeron que a altos sobrepotenciales, el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel siempre define un dominio tafeliano con $b = 2.3026 RT/(1-\alpha)F$, cuando el cubrimiento del intermediario adsorbido alcanza el valor límite θ^* . En cambio, a bajos sobrepotenciales este mecanismo puede describir dominios tafelianos cuyas pendientes están entre los valores conocidos para las rutas de V-T ($2.3026 RT/2F$) y de V-H ($2.3026 RT/(2 - \alpha)F$). Otras conductas observadas fueron por un lado la posibilidad de describir dos dominios tafelianos con igual

pendiente de Tafel [79] y la existencia de dos conjuntos de parámetros cinéticos elementales que describen la misma dependencia [80].

1.6.2.3. Comportamiento de la HER alrededor del potencial de equilibrio

El formalismo desarrollado precedentemente permitió también establecer la dependencia de la resistencia de polarización de equilibrio con los parámetros cinéticos elementales y a partir de éstos, desarrollar su dependencia con las variables experimentales tales como la presión parcial de hidrógeno y la actividad de los protones [70,72,81].

La resistencia de polarización de equilibrio (R_p) se define como:

$$R_p(j_L) = (d\eta/dj)_{\eta=0} \quad (1.61)$$

La dependencia teórica $R_p = R_p(v_V^e, v_H^e, v_T^e, j_L, \theta^e)$ puede ser obtenida derivando la densidad de corriente y θ , ambas con respecto al sobrepotencial, obteniéndose la expresión de $R_p(j_L)$:

$$R_p(j_L) = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_H^e v_T^e} \right] + \frac{RT}{2F} \frac{1}{j_L} \quad (1.62)$$

El primer término del segundo miembro representa la resistencia de polarización de equilibrio libre de efectos difusionales, la cual se iguala a R_p cuando j_L tiende a infinito, y por lo tanto se la denomina resistencia de polarización activada de equilibrio (R_p^0). Esta resistencia depende sólo de las velocidades de equilibrio y por ende de las constantes cinéticas elementales:

$$R_p^0 = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_H^e v_T^e} \right] \quad (1.63)$$

por lo tanto, la resistencia de polarización de equilibrio resulta:

$$R_p(j_L) = R_p^0 + \frac{RT}{2F} \frac{1}{j_L} \quad (1.64)$$

Esta relación lineal entre la resistencia de polarización de equilibrio y la inversa de la densidad de corriente límite difusional, verificada experimentalmente [70, 74, 82], implica que alrededor del equilibrio existe un marcado efecto del proceso de transferencia de masa desde y hacia el electrodo. Además, debe tenerse en cuenta que tanto la resistencia de polarización activada de equilibrio (R_p^0), como el potencial de equilibrio (E^e) y el cubrimiento superficial de equilibrio (θ^e) dependen de la actividad de los protones y de la presión parcial de H_2 .

Considerando las siguientes identidades:

$$e^{fE^e} = \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} e^{fE^0} \quad (1.65)$$

$$\theta^e = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2}} \quad (1.66)$$

donde E^0 es el potencial estándar del electrodo de hidrógeno y K_T representa la constante de equilibrio de la etapa elemental de Tafel. Sustituyendo estas ecuaciones en las expresiones de las velocidades de equilibrio se pueden reformular las dependencias de las velocidades de las etapas elementales de reacción:

$$v_V^e = \frac{k_{+V} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{1/2} P_{H_2}^{(1-\alpha_V)/2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})} \quad (1.67)$$

$$v_H^e = \frac{k_{+H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(1-\alpha_H)/2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})} \quad (1.68)$$

$$v_T^e = \frac{k_{+T} P_{H_2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})^2} \quad (1.69)$$

Finalmente, es posible expresar a R_p^0 como:

$$R_p^0 = \frac{RT}{4F^2} \frac{(K_T^2 + P_{H_2}^2) \left\{ 4k_{+T} P_{H_2} + (K_T^2 + P_{H_2}^2) \left[k_{+V} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1-\alpha_V}{2}} + k_{+H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{\frac{2-\alpha_H}{2}} \right] \right\}}{\left\{ (K_T^2 + P_{H_2}^2) k_{+V} k_{+H} a_{H^+}^{(\alpha_V + \alpha_H)} K_T^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{3-\alpha_V - \alpha_H}{2}} + k_{+H} k_{+T} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{\frac{4-\alpha_H}{2}} + k_{+V} k_{+T} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{3-\alpha_V}{2}} \right\}} \quad (1.70)$$

donde:

$$k_{-V} = K_T^{1/2} k_{+V} \quad (1.71)$$

$$k_{-H} = \frac{k_{+H}}{K_T^{1/2}} \quad (1.72)$$

$$k_{-T} = \frac{k_{+T}}{K_T} \quad (1.73)$$

Esta ecuación requiere conocer los parámetros cinéticos independientes de la HER: k_{+V} , k_{+H} , k_{+T} , $K_T^{1/2}$, α_V y α_H [81].

A modo de conclusión, se puede decir que al aumentar tanto la presión de hidrógeno molecular como la actividad de protones (excepto en la etapa de Tafel), aumenta la velocidad de equilibrio de cualquier etapa elemental de reacción. También cabe destacar que la resistencia de polarización de equilibrio es muy elevada a bajas presiones y actividades de protones y a su vez, es fuertemente dependiente de ambas variables. Contrariamente, la resistencia de polarización disminuye suavemente en medios fuertemente ácidos y presiones de hidrógeno más altas. Se puede concluir entonces que un aumento tanto de la acidez como de la presión mejora la cinética de la HER.

1.7. Revisión bibliográfica

1.7.1. Sistema Pd/Sustrato Carbonoso

El paladio (Pd) es un metal de transición del grupo del platino, el cual tiene muchas aplicaciones industriales y muestra propiedades catalíticas muy interesantes. Particularmente, el estudio de la formación de partículas dispersas de este metal resulta de gran importancia para el desarrollo de materiales con alta actividad electrocatalítica y de bajo costo.

Inicialmente, Murakami y col. [83] prepararon partículas de Pd en alto vacío sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y carbono vítreo (CV), y estudiaron su morfología utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía por fuerzas atómicas (AFM, tapping mode). Estos autores, encontraron que para una misma cantidad de Pd depositado, las partículas generadas sobre HOPG se agrupaban unas con otras formando aglomerados de hasta 6,5 nm de alto, mientras que las partículas depositadas sobre CV presentaban formas circulares, de unos pocos nanómetros de diámetro. Esta diferencia de morfología fue atribuida a la existencia de mayor cantidad de defectos en el sustrato de CV y a su heterogeneidad superficial.

Las etapas iniciales de la electrodeposición de Pd sobre HOPG fueron estudiadas por Tong y coautores [84], a partir de soluciones ácidas de cloruro de Pd, mediante técnicas electroquímicas convencionales, SEM y STM in-situ. Los resultados revelaron que la deposición de Pd tiene lugar a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, preferentemente sobre los escalones y demás defectos superficiales del HOPG. Los bordes de las islas de Pd formadas inicialmente resultaron sitios

preferenciales para la subsiguiente nucleación y el posterior crecimiento de los núcleos, controlado por difusión. La morfología, tamaño y distribución de los depósitos generados variaron dependiendo de las condiciones utilizadas durante la deposición. Estos autores también observaron que tanto la nucleación como el crecimiento de Pd sobre HOPG, se veían inhibidos significativamente en la región debajo de la sonda del STM, debido a la existencia de efectos de apantallamiento.

Una manera diferente de generar nanopartículas de paladio sobre HOPG fue implementada por Li y col [85], empleando una solución 5×10^{-3} M K_2PdCl_4 en 0,1 M K_2SO_4 . La metodología para obtener el depósito consistió en electro-oxidar especies de Pd(II) sobre HOPG sin tratamiento previo, formando complejos de Pd (IV), que subsiguientemente fueron reducidos en forma electroquímica obteniéndose así partículas de Pd⁰. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) confirmaron la formación de todas estas especies sobre HOPG. Además, mediante STM in situ, se caracterizaron los distintos estadios del proceso en los cuales, las partículas de Pd depositadas, se encontraron altamente dispersas sobre la superficie de HOPG. Se demostró además que estos electrodos exhiben una alta actividad electrocatalítica hacia la reacción de oxidación de hidrazina e hidroxilamina. Posteriormente, los mismos autores también corroboraron la presencia del complejo de Pd (IV) sobre CV previamente activado por vía electroquímica, mediante estudios voltamperométricos y XPS [86]. Ellos propusieron que esta especie forma un complejo superficial octaédrico coordinado con grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de CV pretratada. Estos complejos de la superficie son reducidos electroquímicamente a átomos de Pd, obteniéndose partículas metálicas

altamente dispersas de tamaño nanométrico, las cuales fueron observadas mediante STM in-situ. La oxidación de la hidrazina fue utilizada como una prueba para examinar la actividad del CV modificado con nanopartículas de Pd, exhibiendo una alta actividad catalítica.

Con el objeto de desarrollar métodos para la fabricación de estructuras específicas (nanoalambres), Penner [87] vinculó la química de coloides con la electrodeposición de metales sobre HOPG, tratando de comprender y mejorar la distribución de tamaño de partículas metálicas sobre sustratos carbonosos que tienen una baja energía superficial, como el caso del HOPG. Si la partícula crece en condiciones controladas por la cinética, la velocidad de reacción en cada partícula será proporcional a su área superficial, preservándose la distribución de tamaño de partícula durante el crecimiento. Cuando éste es suficientemente rápido como para agotar al reactivo en la superficie de las partículas, el control es difusional, y la distribución de tamaño será más angosta a medida que las partículas pequeñas coalescen con otras más grandes. Según este autor, existen dos factores que juntos condicionan el ensanchamiento de la distribución de tamaño de las partículas durante la electrodeposición. En primer lugar, en electrodos como el HOPG, la distribución de núcleos metálicos es pseudoaleatoria, es decir, la nucleación es espacialmente al azar sobre las terrazas, y también los núcleos se encuentran alineados sobre los bordes de escalón. En segundo lugar, la ley de crecimiento de las partículas metálicas individuales sobre la superficie, depende del número y la proximidad que exista con las partículas vecinas. Además, puede existir un solapamiento de las zonas de difusión alrededor de cada partícula que hace que interactúen entre sí, pudiendo interferir unas a otras en su crecimiento, haciendo que

sea más lento. Este fenómeno de acoplamiento de las zonas de difusión es la contribución más importante al ensanchamiento de la distribución para el crecimiento de partículas metálicas nucleadas al azar sobre la superficie del electrodo. Sobre esta base, en un trabajo posterior [88], se mostró la formación de alambres mesoscópicos de Pd sobre HOPG por electrodeposición, a partir de soluciones conteniendo iones Pd^{2+} , y HCl o HClO_4 como electrolito soporte, y su caracterización morfológica fue realizada por SEM. El procedimiento utilizado fue la aplicación de un pulso triple de potencial logrando inicialmente la oxidación de los bordes de escalón del sustrato y posteriormente una densidad de nucleación rápida de Pd sobre los mismos, con el subsiguiente crecimiento lento de los cristales. Los mesoalambres producidos a partir de la solución de HCl presentaron un diámetro de aproximadamente 150 nm y una superficie rugosa. Contrariamente, con la solución de perclorato, la morfología observada fue menos rugosa, con mesoalambres del orden de 50 nm de diámetro. Los alambres formados pudieron ser removidos del sustrato mediante un film de cianoacrilato manteniendo el ordenamiento paralelo característico de los bordes de escalón de la superficie del grafito, y conectados eléctricamente aplicando pintura de plata en sus extremos. De esta manera, se pudo demostrar que arreglos de estas estructuras (10-100 mesoalambres) pueden usarse como sensores e interruptores ya que exhibieron una alta conductividad en presencia de hidrógeno y baja conductividad en su ausencia. Además, estos posibles sensores de hidrógeno basados en arreglos de mesoalambres de paladio ofrecen las siguientes ventajas frente a los sensores de hidrógeno existentes: tiempos de respuesta más rápidos, por debajo de 100 ms (para un 8% de H_2), un mejor rendimiento en presencia de una alta concentración de gases reactivos tales como O_2 , H_2O , CH_4 , y CO , y operación a temperatura ambiente. Posteriormente, el mismo grupo de trabajo [89],

desarrolló un método de formación de nanoalambres, conocido como ESED (Electrochemical step-edge decoration - Decoración de los bordes de escalón por vía electroquímica), el cual permite preparar nanoalambres metálicos que posean características importantes tales como una excelente uniformidad dimensional y longitudes de más de 500 μm . Según estos autores, los nanoalambres metálicos pueden obtenerse de dos maneras diferentes. Por un lado, electrodepositándolos como óxido metálico, el cual es seguidamente reducido en hidrógeno a elevada temperatura (500°C) y por otro, electrodepositando directamente el metal deseado sobre el sustrato previamente activado. El método a seguir dependerá del metal seleccionado, siendo el primero más adecuado para Mo, Cu y Fe, mientras que el segundo lo es para Pt, Pd, Ni y Au. Los nanoalambres resultantes fueron caracterizados por SEM, observándose que se organizaron en arreglos paralelos de 100-1000 alambres, con longitudes de hasta 500 μm , policristalinos y aproximadamente de sección transversal semicilíndrica.

A partir de soluciones acuosas de ácido perclórico conteniendo cloruro de Pd, Gimeno y colaboradores [90] analizaron la cinética de formación y crecimiento de islas de Pd depositadas electroquímicamente sobre HOPG, mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría, STM y SEM. A bajos sobrepotenciales, los resultados reportados indicaron la formación previa de un intermediario superficial $[\text{PdCl}_2]$, que actuó como precursor para la subsiguiente generación de los núcleos de Pd. A sobrepotenciales intermedios, la electrodeposición metálica siguió un mecanismo de nucleación progresiva y crecimiento bajo control difusional, determinándose además una disminución del número de átomos en el núcleo crítico con el aumento del sobrepotencial catódico. A altos sobrepotenciales, la descarga masiva de especies

solubles de Pd involucra un proceso de difusión-convección libre. Según estos autores, el mecanismo de formación de islas y su relación de aspecto (cociente entre la altura máxima y el radio de las islas) dependen del valor del potencial aplicado con respecto al potencial de carga cero (E_{pzc}) del Pd masivo. Por encima de este valor, se observa la formación de islas cuasi-isotrópicas 2D compactas, mientras que por debajo de E_{pzc} , tiene lugar un crecimiento cuasi-2D ramificado. Los depósitos de Pd consisten inicialmente de islas redondeadas de aproximadamente 400 nm de diámetro, que son fácilmente removidas por la sonda del STM debido a su pobre adherencia. A medida que el potencial aplicado se hace más negativo, las imágenes de STM muestran depósitos de Pd en forma de discos compactos de unos 140 nm. Dichos discos coalescen para dar dímeros, trímeros y cadenas de islas y, una vez superado el valor de E_{pzc} , se observa la formación de islas ramificadas, irregulares y distribuidas al azar sobre el HOPG, las cuales son el resultado de la aglomeración de pequeñas islas cuasi-esféricas de unos 10-15 nm.

En un trabajo posterior [91] estos mismos autores demostraron que un arreglo con partículas de Pd sobre HOPG puede servir como “template” para moldear directamente cavidades y canales sobre materiales poliméricos. Los depósitos de Pd fueron generados en forma de mesoalambres de 160-180 nm de espesor sobre los bordes de escalón del sustrato de HOPG, conjuntamente con islas de estructura tipo fractal, consistentes en un núcleo central del cual emergen brazos largos y ramificados. Estas islas presentaron un diámetro de aproximadamente 60-200 nm y una altura de 30 nm, con ramificaciones de 20–30 nm de ancho.

Posteriormente, M. Z. Atashbar y col. [92], prepararon por electrodeposición nanoalambres de Pd, a partir de una solución conteniendo $PdCl_2$ y HCl, sobre la

superficie de HOPG, modificada con ranuras con forma de "V" de 20 y 40 nm de profundidad. La morfología de los depósitos fue analizada usando AFM en modo contacto y SEM. Las imágenes obtenidas revelaron que la mayoría de los nanoalambres eran paralelos y continuos, aproximadamente de 250 nm de diámetro, observándose algunas discontinuidades debidas a defectos superficiales del HOPG.

También se utilizó la técnica ESED para la preparación de alambres de Pd con diámetros menores a 50 nm [93]. El proceso se llevó a cabo en tres etapas: (i) activación de los bordes de escalón del HOPG mediante la oxidación de la superficie en 0,5 M Na_2SO_4 , (ii) formación del óxido de paladio y/o los complejos de Pd sobre los bordes de escalón ciclando el potencial a una alta velocidad de barrido en 1 mM PdCl_2 + 0,1 M H_2SO_4 , (iii) electroreducción en 0,1 M H_2SO_4 del óxido formado previamente, generando los alambres de Pd con un alto grado de uniformidad. Un mérito de este trabajo es que permitió preparar nanoalambres metálicos sin la formación simultánea de depósitos sobre las terrazas del plano basal, en contraste con otros estudios de este tipo.

Nanopartículas y nanoalambres de paladio depositados electroquímicamente sobre sustratos carbonosos fueron posteriormente estudiados por voltamperometría cíclica y AFM, por V.C. Diculescu y col. [94]. Estos autores emplearon distintos electrolitos soporte con el objeto de analizar el efecto del pH en el comportamiento de las nanoestructuras formadas. Las imágenes topográficas de AFM in-situ y ex-situ mostraron que los depósitos de paladio se encontraron preferentemente sobre los defectos superficiales del HOPG, siendo del orden de 50-150 nm. Contrariamente, las estructuras electroquímicamente depositadas sobre sustratos de CV se comportaron de manera diferente con respecto al pH de la solución electrolítica. En soluciones ácidas o

levemente ácidas y bajo un potencial aplicado negativo, se encontró que el hidrógeno podía ser adsorbido/absorbido sobre/dentro la red de paladio. Esto es, diferentes cantidades de hidrógeno pueden ser incorporadas a la red controlando el potencial aplicado. Además, los autores mostraron que el crecimiento de la capa de óxido de Pd comienza con la formación de una pre-monocapa de óxido a potenciales previos a la región de desprendimiento de hidrógeno. Este proceso se debe a la presencia de adátomos metálicos de paladio altamente activos sobre la superficie del electrodo. A potenciales positivos, las nanopartículas de Pd(0) se oxidan formando una capa de óxido mixto, la cual dependiendo del espesor y de la composición puede ser reducida reversiblemente. Las imágenes AFM confirmaron que los óxidos PdO y PdO₂ formados sobre la superficie, podrían actuar como sitios de nucleación para el posterior crecimiento del metal, aumentando así el cubrimiento superficial del mismo.

Alvarez y Salinas [27] estudiaron los primeros estadios del proceso de electrodeposición de Pd sobre CV a partir de una solución ácida de PdCl₂ usando técnicas electroquímicas clásicas, AFM in-situ y SEM. Dentro del rango de potencial considerado, la cinética de la electrodeposición de Pd fue descrita por un modelo que involucra una nucleación progresiva sobre los sitios activos y un crecimiento 3D controlado por difusión. En base a la teoría de nucleación y crecimiento de Heerman y Tarallo [33], determinaron los principales parámetros cinéticos a partir del análisis de los transitorios de corriente potencioestáticos. Las imágenes de AFM confirmaron el carácter progresivo del proceso de nucleación mostrando microcristales de Pd de diferentes tamaños y morfología hemiesférica 3D, distribuidos al azar o decorando las líneas de pulido u otros defectos superficiales. Además, en algunos casos, observaron el crecimiento de cristales

de Pd sobre partículas previamente depositadas, formando dímeros, trímeros, cadenas de islas y el inicio de estructuras con crecimiento dendrítico.

Sennik y col.[95] depositaron nanopartículas y nanoalambres de Pd sobre HOPG a partir de una solución de nitrato de paladio $[Pd(NO_2)_3]$ a temperatura ambiente, estudiando su capacidad de detección de H_2 para un rango de concentración de 50 - 5000 ppm. Las nanopartículas y los nanoalambres de Pd sobre HOPG fueron logrados mediante la técnica ESED variando el tiempo de electrodeposición de 400 a 600 s, y caracterizados por SEM y EDX, obteniéndose resultados similares a trabajos anteriores. Se prepararon nanoalambres continuos, paralelos y se ordenaban después de un tiempo de electrodeposición de 600 s, con diámetros de 70-180 nm. En cuanto a las propiedades como sensores, las estructuras logradas a un tiempo de 600 s fueron las más apropiadas para la detección de H_2 .

Recientemente, L.H. Mendoza-Huisar y col. [96] llevaron a cabo un estudio morfológico y cinético de la electrodeposición de Pd sobre HOPG en una solución de $PdCl_2$ y NH_4Cl (pH = 7). A través del estudio de los transitorios de corriente potencioestáticos y siguiendo el modelo de Sharifker-Mostany (SM) calcularon el coeficiente de difusión del ion metálico en esa solución ($D = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), el número de sitios activos (N_0) y la velocidad de nucleación (A). Se concluyó que, en todos los casos planteados, ambos parámetros de nucleación y crecimiento dependieron del sobrepotencial aplicado. La caracterización morfológica por AFM evidenció la formación de clusters de Pd pequeños y dispersos de 5 nm de altura y un diámetro promedio de 20 - 30 nm. A mayores sobrepotenciales observaron nuevos cristales sobre los formados previamente, no pudiendo analizarse la distribución de tamaño de los mismos. Los

autores explican este hecho en términos de la velocidad de nucleación de Pd y la co-reducción de protones sobre el HOPG, indicando que una alta velocidad de nucleación favorece el proceso de nucleación en perjuicio del proceso de crecimiento. El crecimiento de pequeños clusters se detendrá debido a que los iones H^+ son adsorbidos sobre la superficie del electrodo, frenando de esta manera la difusión de los adátomos de Pd hacia los clusters en crecimiento. Es decir, hay una alta competencia entre los iones de Pd y el protón para los sitios de nucleación activos sobre la superficie del HOPG, que causa la formación de pequeños cristales de Pd a altos valores de sobrepotencial.

1.7.2. Sistema Rh/Sustrato Carbonoso

El Rh también es un metal que pertenece al grupo del Pt, el cual muestra propiedades catalíticas interesantes para distintas reacciones de interés industrial, tales como la reducción de iones nitratos y nitritos y el desprendimiento de hidrógeno.

A diferencia del paladio, la revisión bibliográfica realizada hasta el momento ha revelado muy pocos trabajos relacionados con el aspecto electroquímico del Rh sobre sustratos carbonosos. Pletcher y Urbina [97, 98] estudiaron la electrodeposición de Rh sobre CV, a partir de Na_3RhCl_6 en solución con cloruros (1 M NaCl + HCl, pH = 1,5 y 4) y también a partir de $Rh_2(SO_4)_3$ en distintas soluciones ácidas con sulfatos. En ambos casos, los autores encontraron que, si bien el Rh existe en solución como una mezcla de dos o más especies de iones complejos, todos los iones se reducen a un único potencial, indicando que la química del mismo es extremadamente simple. Mediante voltametría cíclica, observaron un pico, a $E = -310$ mV vs ECS, que es atribuido a la reducción de los iones complejos de forma $[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$, así como dos pequeños picos asociados a la adsorción/desorción de hidrógeno sobre el depósito de Rh a potenciales más

negativos. Además, determinaron que la posición del pico de reducción de Rh(III) a Rh es independiente del pH de la solución (rango 1,5 a 4) y que la reacción de deposición está controlada por difusión. Los resultados de los estudios cronoamperométricos demostraron que la nucleación y el crecimiento de Rh sobre CV es de tipo 3D progresiva para el rango de potenciales estudiados ($-225 < E/mV \text{ vs ECS} < -300$).

La electrodeposición de rodio metálico sobre grafito pirolítico fue estudiada por Brylev et al. [99] en una solución 10 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, mostrando un comportamiento voltamétrico muy similar al reportado para el depósito sobre CV por Pletcher y Urbina. A partir de las curvas cronoamperométricas determinaron que la electrodeposición de Rh sigue un proceso de nucleación 3D, que primeramente es progresivo para luego convertirse en instantáneo a potenciales más negativos. Los principales parámetros de la nucleación fueron calculados usando los modelos para nucleación y crecimiento 3D, siguiendo tanto el modelo Scharifker-Mostany como el de Mirkin-Nilov y Heerman-Tarallo, obteniéndose una buena aproximación, con resultados similares, por ambos modelos. Aplicando el modelo sugerido por Milchev y Heerman, que trabaja especialmente con las partes iniciales de los transitorios de corriente, lograron una mejor estimación de los parámetros deseados. En un trabajo posterior [100], estos autores se focalizaron en el estudio de la deposición de Rh sobre HOPG, en la misma solución, mediante el uso de la técnica de doble pulso, que involucra pulsos de nucleación y crecimiento. El uso de esta técnica resultó en un recubrimiento superficial mayor en comparación con la deposición potencioestática usual y en la disminución del tamaño de partícula medio por debajo de los 30 nm, mientras que el área superficial catalítica específica alcanzó $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Se demostró además, una buena actividad

catalítica de los electrodos de grafito modificados con Rh hacia la reducción de iones nitratos en medio neutro, determinando la energía de activación para la reducción de nitratos y la constante de adsorción de Langmuir de NO_3^- . Además, los autores observaron que el aumento en la duración del pulso de nucleación de 20 a 100 ms mejoraba la actividad catalítica hacia la reducción de NO_3^- , obteniéndose sólo NH_3 y NO_2^- como productos de la reacción. Se concluyó que los electrodos de Rh/grafito pirolítico preparados con la técnica de doble pulso presentan una eficiencia catalítica mayor que otros electrodos de igual área geométrica preparados con otras técnicas.

Tabakovic et al. [101] investigaron el comportamiento electroquímico de Rh(III) sobre CV principalmente en solución de $\text{RhCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos mostraron un comportamiento similar al mencionado anteriormente, demostrando que también en este electrolito la nucleación de Rh es de tipo 3D progresiva. La composición química de los films de Rh obtenidos de la solución de NH_4Cl fue analizada mediante XPS, mostrando un alto contenido de O (6,95% en peso) acompañado de un 0,11% en peso de Cl, lo que indica la formación de especies de Rh oxidadas como Rh_2O_3 .

Schulz et al. [102] estudiaron la electrodeposición de Rh desde una solución 5 mM $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 0,5 \text{ M NaCl}$ (pH = 3,3) sobre un sustrato de CV activado electroquímicamente. Mediante voltaroamperometría cíclica observaron que la deposición de Rh comienza a $E = -220 \text{ mV vs ECS}$, unos 90 mV antes que sobre el mismo sustrato sin activar. El pico característico de la deposición de Rh sobre CV sin activar también es observado, caracterizándose el proceso global por dos picos de reducción. Los autores concluyeron que del análisis de las curvas cronoamperométricas, la electrodeposición de Rh puede

ser explicada por una combinación de varios procesos de nucleación: nucleación progresiva 2D, la cual se transforma a nucleación instantánea 2D a potenciales más catódicos, seguido de nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión. Los parámetros cinéticos fueron determinados de acuerdo a los modelos teóricos de Bewick, Fleischman y Thirsk junto con el modelo de Heerman y Tarallo.

1.7.3. Sistema bimetálico Rh-Pd/Sustratos Carbonosos:

Con respecto a la formación por electrodeposición del sistema bimetálico Rh-Pd, la información encontrada hasta el momento es escasa.

Rajkumar et al. [54], depositaron electroquímicamente partículas de Rh-Pd sobre CV. Estas partículas bimetálicas fueron obtenidas por voltaroamperometría cíclica a partir de una solución conteniendo ambos cationes ($0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ M RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 10^{-3} \text{ M K}_2\text{PdCl}_4$), observándose un único pico de reducción para ambos metales. Las partículas electrodepositadas de Rh-Pd resultaron de un tamaño promedio de 30-200 nm. El CV modificado con partículas de Rh-Pd fue empleado exitosamente para detectar H_2O_2 (en solución buffer de fosfato, $\text{pH} = 7$). Las partículas de Rh-Pd poseían buena sensibilidad y selectividad para la detección de peróxido de hidrógeno en muestras reales y de laboratorio.

1.7.4. Electrocatalisis de Pd y/o Rh frente a la HER:

Hasta el presente, muy poco estudios se han publicado relacionados con un análisis cinético de la reacción de hidrógeno sobre los metales estudiados en esta tesis (Pd y Rh) considerando la ocurrencia simultánea de las tres rutas de la HER. El grupo de PRELINE reporta tres trabajos con estos metales, estudiando solamente el rango de

potenciales correspondientes a la hor, los cuales se describen brevemente a continuación.

Rau y coautores [103] estudiaron la reacción de oxidación de hidrógeno en condiciones de estado estacionario sobre un film delgado de Pd soportado sobre un disco rotante de Au. El proceso de absorción de hidrógeno fue evaluado mediante la variación del potencial del electrodo a circuito abierto en una solución ácida saturada con hidrógeno y mediciones cinéticas a potencial constante. Los resultados obtenidos mostraron un marcado cambio en la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial, debido a la existencia de una transición entre las fases α y β del sistema Pd/H en el dominio donde se verifica la hor. Como es sabido, el paladio tiene la capacidad de absorber fácilmente hidrógeno en la matriz metálica. El hidrógeno penetra en los sitios intersticiales de la red fcc del paladio generando el correspondiente hidruro, dando lugar a dos formas α -Pd/H o β -Pd/H, las cuales son soluciones sólidas con una baja y alta concentración de hidrógeno, respectivamente. Los autores indicaron que en el primer dominio analizado ($\eta < 0,04V$) la reacción ocurre sobre el hidruro β -Pd/H, mientras que en la región más anódica ($\eta > 0,1 V$) la reacción tendría lugar sobre el α -Pd/H. El valor del cubrimiento de equilibrio que surge del estudio cinético es significativamente mayor para la fase β -Pd/H que para la α -Pd/H. Este resultado también demuestra que a bajos sobrepotenciales, la actividad electrocatalítica de la fase β es mayor que la de la fase α , lo que infiere que una mayor concentración de hidrógeno absorbido implica un incremento del cubrimiento de equilibrio y por ende la densidad de corriente debería ser también mayor.

También se ha reportado el estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre electrodos nanoestructurados de Rh, a diferentes velocidades de rotación, en soluciones ácidas [76] y alcalinas [82]. Específicamente, en el caso del estudio en soluciones ácidas, el electrodo de Rh fue preparado sobre un disco de carbón vítreo mediante sputtering, y caracterizado por XPS, AFM y voltamperometría cíclica para verificar la presencia de las nanoestructuras formadas y la ausencia de cualquier otra fase que no sea la de Rh metálico. Los autores demostraron que para la región de sobrepotenciales estudiada ($-0,015 \leq \eta / V \leq 0,25$), la reacción se lleva a cabo mediante la ocurrencia simultánea de las rutas de Volmer–Tafel y Volmer-Heyrovsky, siendo ambas contribuciones importantes y no prevaleciendo una ruta sobre la otra. Además, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos, se evaluaron los valores de la densidad de corriente de intercambio y la resistencia de polarización de equilibrio de la reacción del electrodo de hidrógeno ($j_0 = 0,677 \text{ mA cm}^{-2}$ y $R_p^\circ = 38,6 \Omega \text{ cm}^2$) resultando ambos parámetros mayores que los reportados en la bibliografía.

Para el caso de soluciones alcalinas [82], y usando el mismo procedimiento para la preparación del sustrato modificado con depósitos de Rh, se verificó que la reacción ocurre principalmente a través de la ruta de Tafel-Volmer, en la región de sobrepotenciales analizada ($-0,015 \leq \eta / V \leq 0,40$).

1.8. Objetivo de la Tesis

El objetivo general de la presente tesis es la formación por vía electroquímica de nanoestructuras uni-metálicas y bi-metálicas sobre sustratos conductores, evaluando sus propiedades electrocatalíticas para la reacción del electrodo de hidrógeno.

En particular, se estudiará la formación por vía electroquímica, de nanoestructuras uni-metálicas de Pd y Rh y del par bimetálico Rh-Pd sobre sustratos carbonosos (HOPG y CV), empleando técnicas electroquímicas convencionales. La morfología de las estructuras generadas será evaluada mediante técnicas de caracterización superficial (STM, AFM, SEM, XPS). Estos metales fueron seleccionados debido a las propiedades catalíticas que presentan frente a la HER. El potencial efecto sinérgico que podría lograrse con el par bimetálico Rh-Pd, será analizado cualitativamente y cuantitativamente para la mencionada reacción.

1.9. Referencias

- [1] C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Syngapur, Imperial College Press, (2004).
- [2] D.L. Feldheim, C.A. Foss, *Metal Nanoparticles, Synthesis, Characterization and Applications*, New York, (2001).
- [3] C.N.R Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, WILEY-VCH, (2004).

- [4] H. Wang, C. Xu, F. Cheng, S. Jiang, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1212.
- [5] W. Zhou, J.Y. Lee, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1725.
- [6] M. Rezai, S.H. Tabaian, D.F. Haghshenas, *Electrochimica Acta.*, 59 (2012) 360.
- [7] N. Graber, H. Ludi, H.M. Widmer, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1 (1990) 239.
- [8] C. Altavilla, E. Ciliberto, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, (2010).
- [9] R. Zanella, *Mundo Nano*, 5 (2012) 69.
- [10] A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Adv. Colloid. Interfac.*, 170 (2012) 2.
- [11] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 99.
- [12] P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Argent. Chem. Soc.*, 93 (2005) 215.
- [13] O.A. Petrii, V.D. Kalinin, *Rus. J. Electrochem.*, 35 (1999) 627.
- [14] J.E.R. Yáñez, *Port. Electrochim. Acta.*, 30 (2012) 111.
- [15] J.C. Davies, B.E. Hayden, D.J. Pegg, M.E. Rendall, *Surf. Sci.*, 496 (2002) 110.
- [16] G. Stalnionis, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, V. Pautieniene, Z. Jusys, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 892.
- [17] Y. Ishikawa, M. Liao, C. R. Cabrera, *Surf. Sci.*, 463 (2000) 66.

- [18] C.K. Rhee, M. Wakisaka, Y.V. Tolmachev, C.M. Johnston, R. Haasch, K. Attenkofer, G.Q. Lu, H. You, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 367 (2003) 554.
- [19] A. Crown, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3290.
- [20] R. Liu, H. Iddir, Q. Fan, G. Hou, A. Bo, K. L. Ley, E.S. Smotkin, Y.E. Sung, H. Kim, S. Thomas, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3518.
- [21] U. Schmidt, M. Donten, J.G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2013.
- [22] A. Serruya, J. Mostany, B.R. Scharifker. *J. Electrochem. Soc.*, 464 (1999) 39.
- [23] K.H. Ng, H. Liu, R. M. Penner, *Langmuir*, 16 (2000) 4016.
- [24] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 3255.
- [25] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 4426.
- [26] Y. Gimeno, A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 4232.
- [27] A.E. Alvarez, D.R. Salinas. *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 393.
- [28] D.R. Salinas, E.O. Cobo, S.G. García, J.B. Bessone, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 120.
- [29] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) K47.
- [30] W.J. Lorenz, G. Staikov, G., *Surf. Sci.*, 335 (1995) 32.

- [31] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS. Fundamentals and Applications*, Segunda edición, John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [32] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.
- [33] L. Heermann, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70.
- [34] M.E. Hyde, R. Compton. *J. Electroanal. Chem.*, 549 (2003) 1.
- [35] S. Szabo, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 10 (1991) 207-248.
- [36] E. Budevski, G. Staikov, W.J Lorenz, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2559.
- [37] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, 119 (1926) 277.
- [38] F.C Frank, J.H van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A*, 198 (1949) 205.
- [39] G. Staikov, K. Jüttner, W.J. Lorenz, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1019.
- [40] I.N. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb*, 146 (1938) 797.
- [41] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation– An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, Weinheim, (1996).
- [42] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2a Ed., John Wiley & Sons; New Jersey, (2006).
- [43] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 71.
- [44] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1130.
- [45] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212.
- [46] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9, (1941) 177.

- [47] A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Faraday Soc.*, 58 (1962) 2200.
- [48] D.D. MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York (1977).
- [49] H.R. Thirsk, J.A. Harrison, *A guide to the study of Electrode kinetics*, Academia Press, London (1972).
- [50] R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 208.
- [51] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [52] M. Sluyters- Rehbach, J.H.O.J. Wijenber, E. Bosco, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 1.
- [53] W. Si, G. Yu, Y. Ouyang, L. Tang, X. He, B. Hu, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 1727.
- [54] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, S-M. Chen, *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 663.
- [55] N. Comisso, S. Cattarin, S. Fiameni, R. Gerbasi, L. Mattarozzi, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato, *Electrochem. Comm.*, 25 (2012) 91.
- [56] T.Y. Jeon, S.J. Yoo, Y.H. Cho, H.Y. Park, Y.E. Sung, *Electrochem. Comm.*, 28 (2013) 114.
- [57] Q. Shi, G. Diao, S. Mu, *Electrochim. Acta*, 133 (2014) 335.
- [58] M. Smiljanica, Z. Rakocevic, A. Maksica, S. Strbac, *Electrochim. Acta*, 117 (2014) 336.
- [59] R Ferrando, J Jellinek, RL Johnston, *Chemical Reviews*, Vol. 108 N °3, (2008) 845.

- [60] S. Trasatti, *J Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 163.
- [61] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1053.
- [62] D. A. Harrington, B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1703.
- [63] L. Bai, *J. Electroanal. Chem.*, 355 (1993) 37.
- [64] W. Sheng, H. A. Gasteiger, Y. Shao- Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B1529.
- [65] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 13984.
- [66] J. A. Harrison, Z. A. Khan, *J. Electroanal. Chem.*, 30 (1971) 327.
- [67] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N.R. Jr., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8290.
- [68] P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7396.
- [69] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, *J. Electroanal. Chem.*, 43 (1973) 233.
- [70] P.M. Quaino, M.R. Gennero, A.C.Chialvo, *Phys. Chem.*, 6 (2004) 4450.
- [71] M.R.Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.*, 372 (1994) 209.
- [72] M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.*, 415 (1996) 97.
- [73] M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4009.
- [74] P.M. Quaino, J.L. Fernández, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 252 (2006) 156.
- [75] P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B167.

- [76] M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources*, 254 (2014) 218.
- [77] M. A. Montero, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 398.
- [78] S. Lubetkin, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 357.
- [79] M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 27 (2002) 871.
- [80] M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1622.
- [81] J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 2875.
- [82] M.A. Montero, M. R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Source*, 283 (2015) 181.
- [83] Y. Murakami, K. Naoi, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2511.
- [84] X. Q. Tong, M. Aindow, J.P.G. Farr, *J. Electroanal. Chem.*, 395 (1995) 117.
- [85] F. Li, B. Zhang, E. Wang, S. Dong, *J. of Electronal. Chem.*, 422 (1997) 27.
- [86] F. Li, B. Zhang, S. Dong, E. Wang, *Electrochim. Acta*, Vol. 42 N° 16 (1997) 2563.
- [87] R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3339.
- [88] E.C. Walter, F. Favier, R. M. Penner, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 1546.

- [89] E.C. Walter, M. Zach, F. Favier, B. Murray, K. Inazu, J. Hemminger, R. M. Penner, *Chemphyschem*, 4 (2003) 131.
- [90] Y. Gimeno, A. Hernandez Creus, P. Carro, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvía, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 4232.
- [91] Y. Gimeno, A. Hernández Creus, S. González, O. Azzaroni, P.L. Schilardi, R.C. Salvarezza, *Nanotechnology*, 15 (2004) 82.
- [92] M. Z. Atashbar, V. Bliznyuk, D. Banerji, S. Singamaneni, *J. of Alloys and Compounds*, 372 (2004) 107.
- [93] X. Ji, C. Banks, W. Xi, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 22306.
- [94] O. Corduneanu, V. C. Diculescu, A. Chiorcea- Paquim, A. Oliveira- Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 624 (2008) 97.
- [95] E. Sennik, N. Kilinc, Z. Z. Ozturk, *J. Appl. Physics*, 108 (2010) 054317.
- [96] L.H. Mendoza-Huizar, D. Garrido- Márquez, C.H. Ríos-Reyes, M. Rivera, E. García-Sánchez, C. Galán- Vidal, *J. Clust. Sci.*, 26 (2015) 337.
- [97] D. Pletcher, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 137-144.
- [98] D. Pletcher, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 145.
- [99] O. Brylev, L. Roué, D. Belanger, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 22.
- [100] O. Brylev, M. Sarrazin, D. Belanger, L. Roué, *Appl. Catalysis B*, 64 (2006) 243.
- [101] I. Tabakovic I., J.M. Qiu, S. Riemer, M. Sun, V. Vas'ko, M. Kief, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2483.

[102] E.N. Schulz, D.R. Salinas, S.G. García, *Electrochem. Comm.*, 12 (2010) 583.

[103] M. S. Rau, P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 208.

Capítulo 2

Técnicas experimentales y
equipamiento utilizado

2. Técnicas experimentales y equipamiento utilizado

En este capítulo se presentan las distintas técnicas experimentales y el equipamiento utilizado durante el desarrollo de esta tesis doctoral, indicando además los electrodos de trabajo y las soluciones electrolíticas empleadas para la generación de las nanopartículas metálicas. Las técnicas electroquímicas utilizadas, para los diferentes experimentos, fueron la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y los barridos potenciodinámicos. Asimismo, para la caracterización del sustrato y de los depósitos generados, se utilizaron técnicas de microscopía AFM, STM y SEM. También se recurrió al empleo de XPS para realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes en los sustratos modificados con el par bimetálico Rh-Pd.

2.1. Electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo empleados fueron placas cuadradas de HOPG y de CV de 1 cm de lado, incluidos en un soporte de teflón, resultando el área transversal expuesta a la solución electrolítica de $A = 0,216 \text{ cm}^2$, para ambos sustratos.

El HOPG usado es de grado SPI 2 y se caracteriza por una alta densidad de escalones, paralelos entre sí. Previo a cada experimento, su superficie fue preparada mediante clivaje, eliminando las capas superficiales con una cinta adhesiva. El electrodo de CV fue pulido mecánicamente de manera sucesiva con lijas de granulometría cada vez más fina y por último con pastas de alúmina de $0,3 \mu\text{m}$. En todos los casos, se realizó un enjuague cuidadoso de los electrodos con agua tridestilada, previo a la incorporación de los mismos a la celda electrolítica.

2.2. Soluciones de trabajo

Las soluciones electrolíticas fueron preparadas con reactivos ultrapuros (Merck, Darmstadt) y agua tridestilada. Para la deposición electroquímica de los metales sobre los sustratos carbonosos, se emplearon las siguientes soluciones:

a) 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄ (pH = 2,6)

b) 5 mM Na₃RhCl₆ + 0,5 M NaCl (pH = 3,4)

En la preparación de partículas de Rh mediante deposición espontánea, las soluciones utilizadas fueron 0,01 M Na₃RhCl₆ + 0,5 M NaCl (pH = 3,3) y 0,01 M Na₃RhCl₆ + 0,1 M HCl (pH = 0,45). Para el análisis cualitativo de la HER, se empleó una solución 0,5 M H₂SO₄ (pH = 0,30).

Antes de cada experimento, las soluciones fueron desaireadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso.

2.3. Mediciones electroquímicas

Los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda convencional de tres electrodos, como se observa en la Figura 2.1. Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS), KCl_{sat}/Hg₂Cl₂/Hg⁰, E°_{ECS} = +0,241 V vs ENH, y como contraelectrodo (CE) se empleó una lámina de Pt de 1 cm². Como fue mencionado anteriormente en la sección 2.1, los electrodos de trabajo fueron CV y HOPG sobre los cuales se formaron los depósitos metálicos.



Figura 2.1. Celda electroquímica empleada.

Las mediciones se realizaron con un potencióstato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 controlado por una computadora. La Figura 2.2 muestra el dispositivo completo mencionado.



Figura 2.2. Equipamiento empleado para las mediciones electroquímicas.

Como se mencionó anteriormente, los experimentos realizados en esta tesis se basaron en técnicas electroquímicas clásicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría (simple y doble pulso de potencial) y barridos potenciodinámicos. En particular, la técnica de *simple pulso de potencial* (Figura 2.3) fue aplicada mayormente en esta tesis para generar los diferentes depósitos metálicos sobre los sustratos carbonosos. Esta técnica consiste en la medición del cambio en la densidad de corriente con respecto al tiempo, bajo control potencioestático. Este cambio resulta de aplicar un escalón de potencial desde un valor inicial, E_0 , en un dado instante de tiempo, t_0 , hasta un valor de potencial, E_1 , en un instante t_1 . Este valor E_0 seleccionado, debe ser mayor que el potencial de equilibrio del metal en la solución (E_{eq}), evitando de esta manera la deposición previa del metal, y el valor de potencial E_1 debe ser más negativo

que E_{eq} , quedando el electrodo sometido a una dada sobretensión $\eta_1 = E_1 - E_{eq}$. Esta sobretensión debe ser suficiente como para lograr que la nucleación del metal se inicie sobre el sustrato. La intensidad de corriente en función del tiempo se mide hasta que finalice el experimento. Durante el intervalo de tiempo, desde t_0 a t_1 , se produce el desarrollo y crecimiento de la nueva fase metálica M, a través del proceso de nucleación y crecimiento que se está llevando a cabo [1,2].

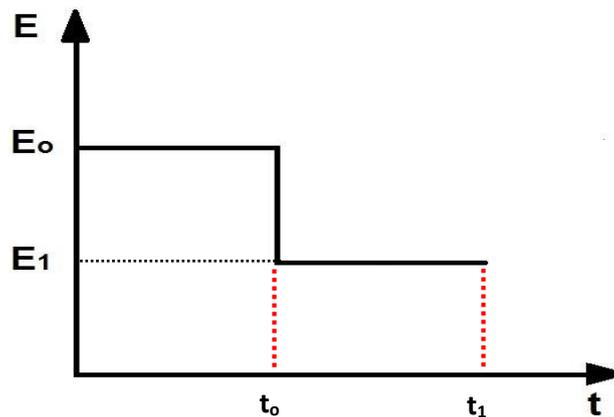


Figura 2.3. Representación esquemática de un escalón simple de potencial.

La *técnica de doble pulso de potencial*, es también muy utilizada hoy en día debido a que permite un control más fino sobre la estructura que se desea obtener a escala nanométrica. La misma consiste en realizar dos pulsos de potencial consecutivos, teniendo en cuenta lo que se mencionó anteriormente para el caso del simple pulso de potencial (Figura 2.4). Luego de un potencial inicial $E_0 > E_{eq}$, se polariza al electrodo a un potencial $E_1 < E_{eq}$ de manera casi instantánea a partir de un tiempo t_0 . Este valor de potencial debe ser lo suficientemente negativo como para generar la formación de una

alta densidad de núcleos metálicos sobre el sustrato. La sobretensión aplicada en el primer escalón es conocida como *sobretensión de nucleación*, $\eta_1 = E_1 - E_{eq}$, y el tiempo durante el cual es mantenida se denomina *tiempo de nucleación* ($\Delta t_1 = t_1 - t_0$). Debe tenerse en cuenta que este último es generalmente de una duración corta, para evitar el crecimiento de los núcleos a altas sobretensiones. En el segundo pulso, el potencial es llevado a un valor E_2 , siendo éste cercano al E_{eq} . Este segundo potencial permite únicamente el crecimiento de los núcleos formados previamente durante la nucleación, evitando la aparición de nuevos cristales. El sobrepotencial en esta etapa es un valor pequeño y se denomina *sobretensión de crecimiento*, $\eta_2 = E_2 - E_{eq}$, en cambio, el periodo de tiempo durante el cual la sobretensión de crecimiento es aplicada debe ser suficientemente largo con el fin de permitir el crecimiento de los cristales formados previamente.

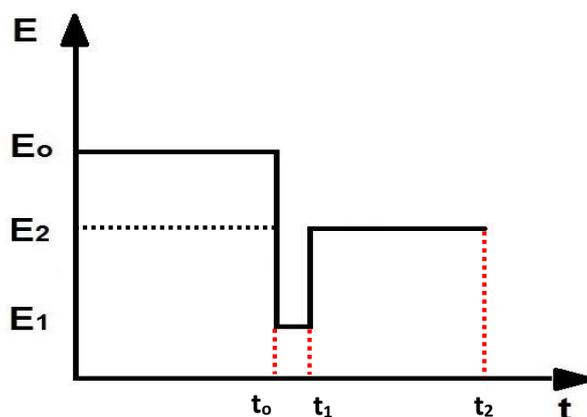


Figura 2.4. Representación esquemática de un escalón doble de potencial.

Esta técnica permite obtener depósitos metálicos más uniformes a escala nanométrica y estructuras unidimensionales [3].

2.4. Dispositivos y técnicas experimentales específicos para el estudio de la HER

La dependencia experimental de la corriente (I) con el sobrepotencial (η) y la velocidad de rotación (w) fue evaluada empleando un electrodo de disco rotante, ubicado en una celda de tres electrodos diseñada especialmente con un saturador de hidrógeno (Figura 2.5). En la parte superior de la tapa se encuentra fijado un tubo de vidrio vertical que contiene a la solución electrolítica, mientras que en la parte inferior, se ubica el burbujeador de hidrógeno. El electrodo de referencia empleado fue el de burbuja de hidrógeno, utilizado en el mismo medio, y el contraelectrodo fue un alambre de Pt helicoidal de gran área, ubicado en un compartimento separado de la celda para evitar contaminaciones.

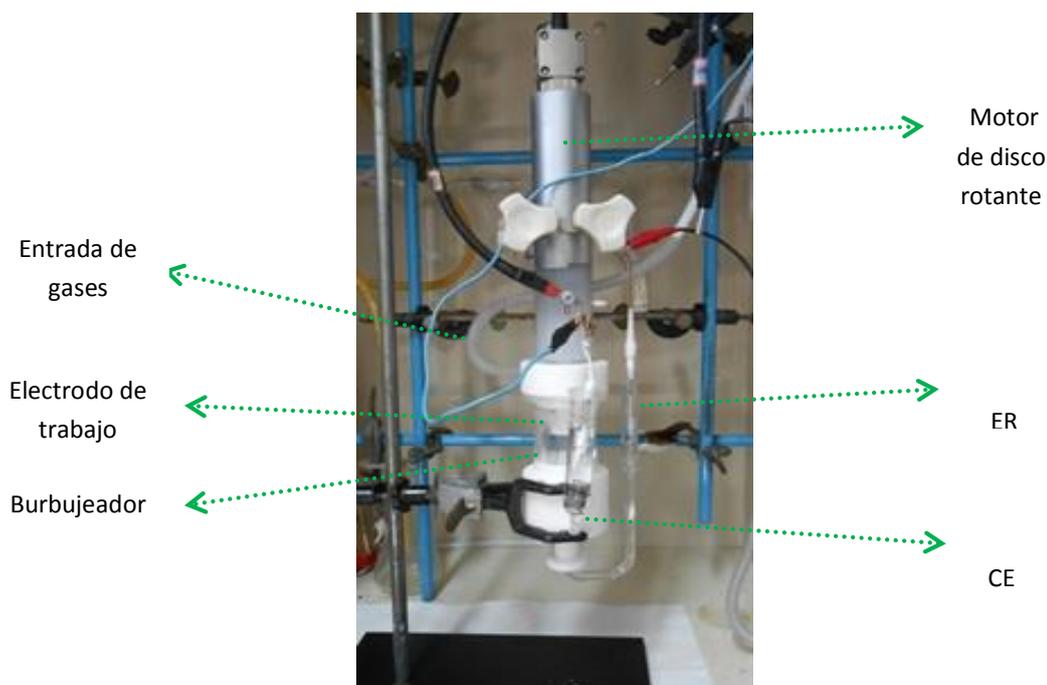


Figura 2.5. Celda electroquímica empleada para el estudio de la HER.

El electrodo de trabajo se conectó con la unidad motora Radiometer Analytical EDI 10000, accionada por una unidad de control de velocidad Radiometer Hach Tachyprocesseur. Los experimentos se realizaron variando la velocidad de rotación del electrodo en el rango de $400 < \omega / \text{rpm} < 2500$, en una solución 0,5 M H_2SO_4 . Las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un Potenciostato–Galvanostato Wenking POS2 controlado mediante una interfase Advantech PCI 1710HG y el software Labview 6.1, como se puede observar en la Figura 2.6:



Figura 2.6. Equipamiento completo empleado para el estudio de la HER.

2.5. Técnicas de caracterización

La microscopía es una de las herramientas más importantes para el estudio de materiales y láminas delgadas. Las nuevas técnicas de “microscopía por sondas” o de

“campo cercano” desarrolladas en las últimas décadas, han abierto nuevas posibilidades de observación de la superficie de los materiales hasta con resolución atómica. La información que se obtiene es muy variada: permiten relacionar la forma de un material con sus propiedades y su estructura interna, su homogeneidad, como así también, deducir procesos de formación y crecimiento de partículas o películas delgadas.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, las principales técnicas empleadas para caracterizar los depósitos metálicos y bimetálicos, obtenidos por vía electroquímica, fueron microscopía por sondas (AFM y STM) como así también microscopía SEM y espectroscopía XPS.

2.5.1. Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio por fuerzas atómicas es muy útil en el estudio de todo tipo de superficies, incluyendo la de materiales no conductores. El AFM es una técnica muy utilizada en electroquímica, debido a que permite la caracterización de distintos sustratos libres de depósitos y modificados con partículas metálicas de dimensiones nanométricas obtenidas por electrodeposición.

El principio de funcionamiento de este microscopio (Figura 2.7) consiste básicamente en la medición de la deflexión de una sonda mientras ésta interactúa con la superficie de la muestra. Es decir, se controlan las fuerzas de atracción y repulsión que experimenta la sonda al aproximarse al material en estudio (aislante o conductor), manteniéndola constante.

La sonda se ubica en el extremo de un cantilever flexible (micropalanca), el cual está unido a un soporte que permite su manipulación. Por encima de este conjunto se encuentra la fuente de rayo láser que incide en la parte superior del cantilever, el cual es reflejado y detectado por un fotodiodo seccionado. Generalmente, se emplea un diodo de cuatro cuadrantes para poder detectar los movimientos de flexión y torsión generados por el cantilever. Cuando el mismo está en equilibrio, el punto láser reflejado se ajusta para que las secciones superiores e inferiores proporcionen la misma intensidad. Si el cantilever se dobla hacia arriba o hacia abajo, el punto láser y la señal de diferencia entre la sección superior e inferior es una medida de la flexión [4,5].

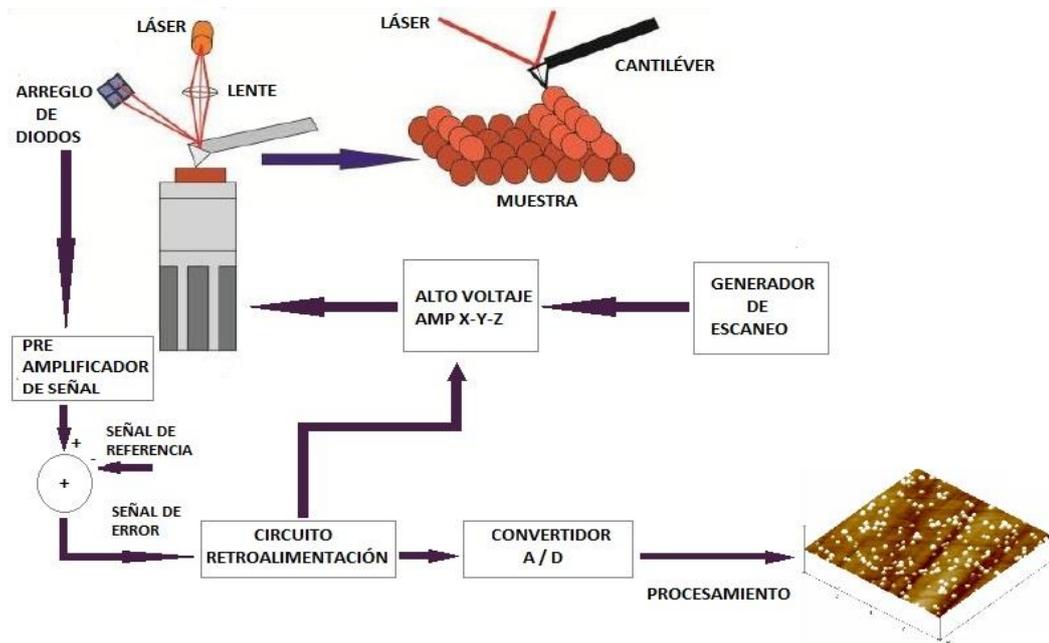


Figura 2.7. Esquema de funcionamiento del AFM.

En la Figura 2.8 se muestra el arreglo de fotodiodos—organizados en cuatro cuadrantes (A, B, C, D). La incidencia del láser sobre el arreglo permite conocer una

posición relativa en estos cuatro cuadrantes. La información obtenida por los fotodiodos es amplificada y comparada con una referencia, la cual determina un error de posición y genera información correcta sobre la superficie de una muestra. La señal $(A+B) - (C+D)$ es una medida de la flexión, mientras que $(A+C) - (B+D)$ es una medida de la torsión del cantilever.

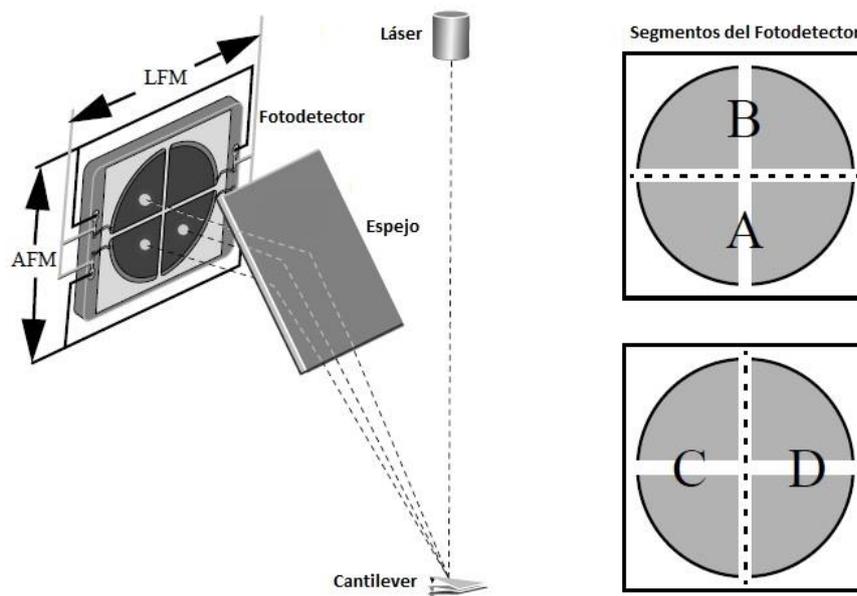


Figura 2.8. Arreglo de fotodiodos organizados en cuatros cuadrantes.

El sistema de posicionamiento del AFM consta de un escáner sobre el que descansa la muestra y el cual está conectado a un sistema de retroalimentación que responderá con movimientos en los ejes "X, Y, Z". Los movimientos en los ejes X, Y del escáner corresponden a movimientos a lo largo del área superficial de la muestra sobre la cual la sonda entra en contacto, mientras que el movimiento en el eje Z responde al sistema de retroalimentación según la manera en que la toma de imágenes se esté

realizando, alcanzando una precisión menor a 1 Å. La sonda puede variar en tamaño y en radio de curvatura (20 a 60 nm) así como también su material, dependiendo del tipo de muestra y las propiedades que se desean analizar. Las sondas más comúnmente empleadas son de silicio o nitruro de silicio de forma piramidal.

Otro componente importante del AFM es el scanner o sensor piezoeléctrico, el cual permite posicionar a la sonda sobre la muestra y ubicarla con la cercanía adecuada. Los movimientos de este sensor son regulados por un sistema de retroalimentación, el cual es un sistema de seguridad que sirve para no dañar al conjunto sonda-cantilever, y obtener así una cercanía de la sonda con la muestra para lograr la interacción de las fuerzas atómicas (de van der Waals, de repulsión, de adhesión, electrostáticas, etc.) entre ellas. La interacción del sistema compuesto por la sonda de escala nanométrica, el cantilever, el rayo láser y el arreglo de fotodiodos con la muestra, es uno de los aspectos más importantes en la adquisición de la información y posterior generación de imágenes.

El principio físico del AFM consiste en acercar lo suficiente la sonda a la superficie de la muestra de manera que las fuerzas mecánicas de contacto entre ellas produzcan la deflexión del cantilever según la ley de Hooke.

$$F = -k x \quad (2.1)$$

A medida que el cantilever se acerca a la superficie, éste experimenta fuerzas atractivas, percibiendo al principio fuerzas de largo alcance, atribuidas a las fuerzas de Van der Waals. Luego, a medida que la distancia entre la sonda y la superficie disminuye,

la sonda comienza a experimentar fuerzas químicas de corto alcance relacionadas a la naturaleza química de los átomos de la superficie y la muestra.

A esta fuerza química se le añaden las fuerzas capilares, las fuerzas electrostáticas y las magnéticas. Si la distancia continúa disminuyendo, la sonda alcanza un punto donde también empieza a percibir fuerzas de repulsión de Pauli. Estas fuerzas repulsivas son las más importantes cuando se realizan experimentos en el modo convencional de contacto (se detalla en párrafos subsiguientes). La fuerza resultante entre la sonda y la superficie de la muestra es muy pequeña, normalmente menos de 10^{-9} N, pudiendo ser este microscopio operado al aire, en vacío o en líquidos (AFM electroquímico). Graficando la fuerza como función de la distancia de separación entre la sonda y la muestra se tiene una curva con dos regiones bien definidas: fuerzas repulsivas (zona de contacto) y atractivas (zona de no-contacto), como puede verse en la Figura 2.9, y que determinan los modos más comunes de operación del AFM.

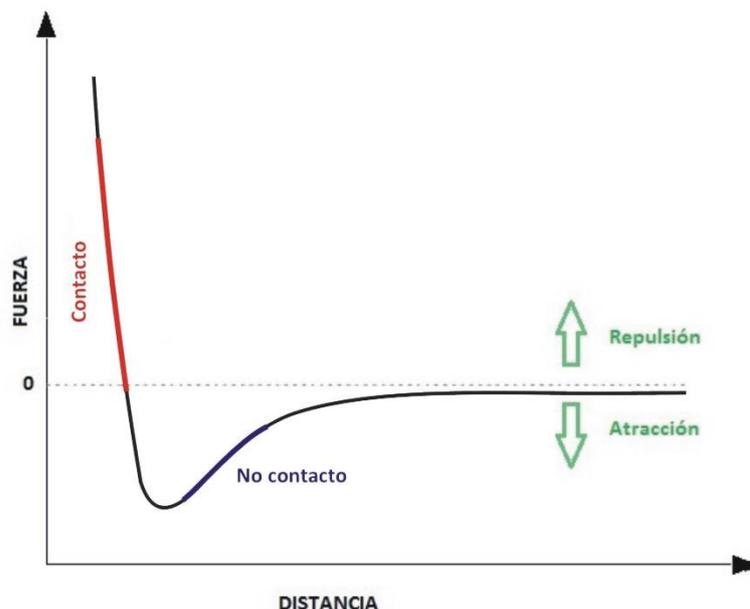


Figura 2.9. Curva de fuerza en función de la distancia de separación sonda-muestra.

El AFM entonces, puede ser operado tanto en modo contacto como en modo no contacto, siendo éstos los más utilizados para la descripción de superficies a escala nanométrica. Una variante de la técnica de AFM es la conocida como “tapping mode” [6], la cual es muy utilizada en el caso de muestras biológicas o con muy baja adherencia. A continuación se describen brevemente los modos de operación mencionados:

- *Modo contacto* (Fig. 2.10.a): la sonda tiene un contacto físico débil con la muestra y el cantilever empleado posee una constante de fuerza, k , baja. A medida que se barre la muestra, las fuerzas de contacto hacen que el cantilever se curve de manera que se acomode a los cambios en la topografía. Una desventaja de este modo de operación es que no puede emplearse para muestras blandas ya que puede deformarlas.
- *Modo no contacto* (Fig. 2.10.b): el cantilever posee un valor alto de k y cuando se encuentra cercano a la superficie vibra, a una distancia promedio de 100 Å. En esta posición, las interacciones que se generan son muy débiles, pudiéndose así medir topografías de muestras blandas o elásticas. Una desventaja de este modo en las medidas efectuadas al aire, es que puede formarse una capa de agua como consecuencia de la humedad ambiental. Es por ello, que la sonda al no hacer un contacto continuo con la muestra, no atraviesa las gotas de agua y las considera parte de la misma superficie.
- *Modo intermitente (Tapping)* (Fig. 2.10.c): en este caso la sonda vibra “tocando” intermitentemente la superficie durante un periodo corto de tiempo. Se utiliza como señal de control la variación de la amplitud de la

oscilación de la sonda, debida a la amortiguación sobre la superficie. Una ventaja importante es la disminución en el deterioro de algunas muestras ocasionado por el arrastre continuo de la sonda sobre la superficie, evitando las fuerzas laterales y de fricción. Las desventajas de este modo son los barridos más lentos, sin poder alcanzar así una alta resolución de la imagen topográfica.

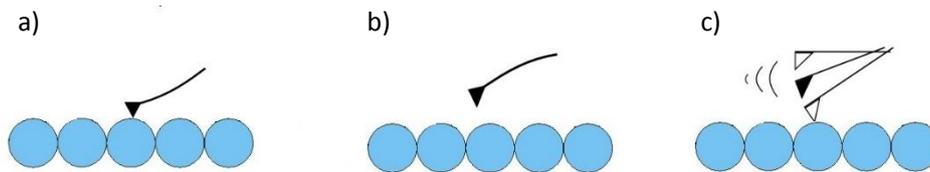


Figura 2.10. Modos de operación más utilizados del AFM: a) modo contacto, b) modo no-contacto, c) modo intermitente.

Por otro lado, el AFM puede ser operado bajo dos condiciones:

- a) *Altura constante*: se apaga el sistema de retroalimentación y se mantiene fija la distancia entre la sonda y la muestra.
- b) *Fuerza constante*: la señal debida a la flexión del cantilever es la entrada al sistema de retroalimentación y hace que la fuerza aplicada se mantenga constante.

Durante el desarrollo de esta tesis se empleó un AFM Nanoscope III Digital Instruments (Santa Bárbara, USA), el cual se observa en la Figura 2.11.a.

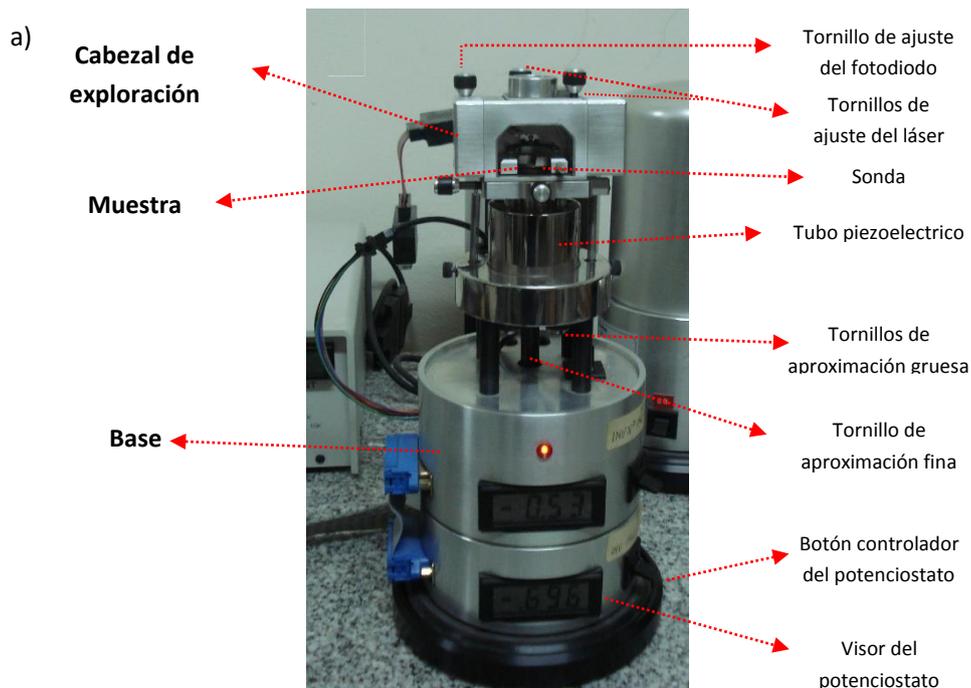


Figura 2.11. Fotografías de: a) AFM Nanoscope III Digital Instruments, b) equipamiento completo instalado en el INIEC.

Este microscopio consta de 3 partes fundamentales: el cabezal óptico, el “scanner” y la base. El *cabezal óptico*, es donde se ubican principalmente el láser y su detector, así como una serie de tornillos que permiten posicionar al láser sobre el cantilever. El *scanner*, se ubica por debajo de la muestra y actúa como soporte de la misma. La *base* contiene los componentes electrónicos del AFM y el motor de posicionamiento que controla la sonda. La conexión entre el microscopio y la computadora se realiza mediante una interfase analógico-digital. El equipamiento completo para el uso del AFM se observa en la Figura 2.11.b.

Las imágenes de los depósitos generados se obtuvieron en modo contacto, utilizando un escáner de 15 μm y sondas comerciales de nitruro de Si de radio de curvatura 5 - 40 nm, con una constante de elasticidad del cantilever de 0,06 N/m. La fuerza entre la muestra y la sonda fue optimizada para cada imagen a fin de que la misma fuera menor a 10^{-8} N, evitando de esta manera efectos de arrastre del depósito sobre la superficie. La imagen topográfica de la superficie de la muestra es generada por el movimiento en el plano X-Y, monitoreando la fuerza en función de X e Y. Se pueden obtener imágenes tridimensionales con una resolución espacial muy alta de superficies en espacio real, como puede verse en la Figura 2.12. Es importante destacar, que los relieves de las imágenes están representados por una escala de grises, con la posibilidad de ser representados en una escala llamada “falso color”, en la cual para cada valor de X e Y la señal medida es codificada por un píxel coloreado. Es decir, que los rasgos más destacados de la muestra son por convención más brillantes para las regiones más elevadas de la topografía y más oscuras para los hundimientos (Figura 2.13).

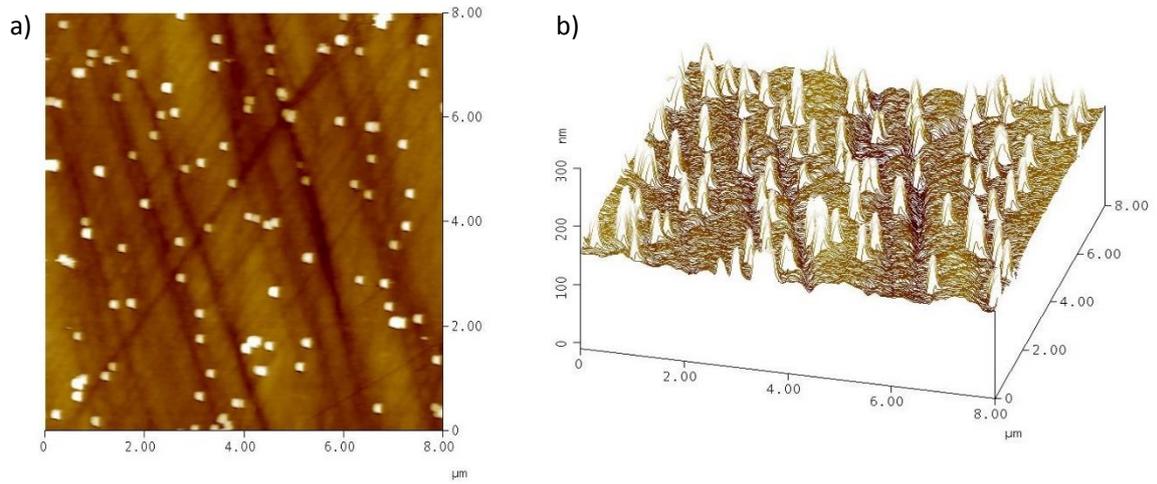


Figura 2.12. Imagen AFM de Pd/CV: a) vista superior de la superficie (“top view”), b) detalle de las líneas de barrido (“line plot”).

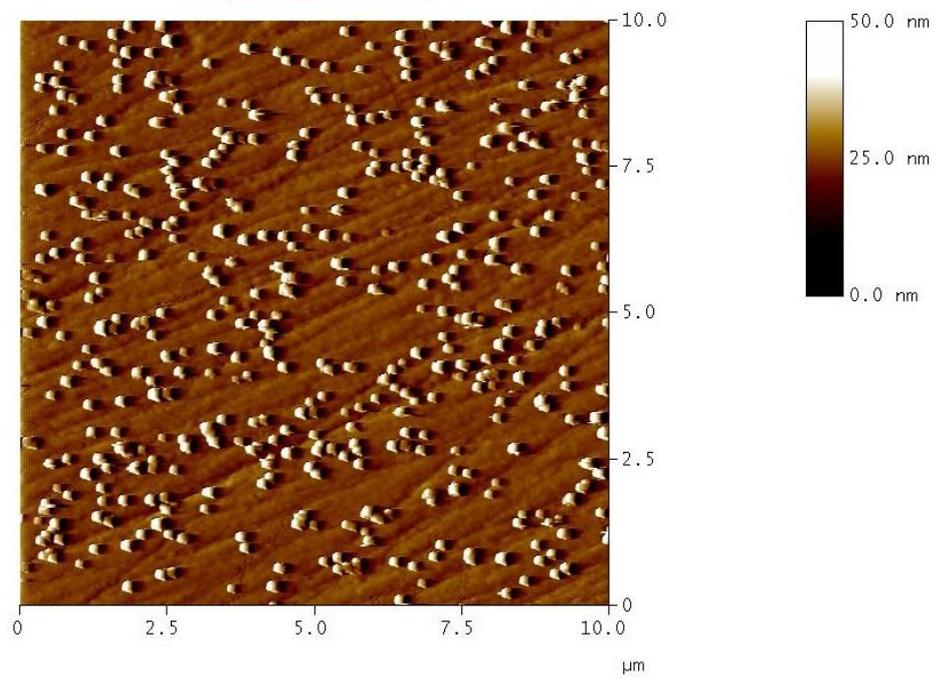


Figura 2.13. Escala de color utilizada para identificar las diferentes alturas en una imagen AFM.

2.5.2. Microscopía por efecto túnel (STM)

La microscopía por efecto túnel se basa en la medición en el cambio de altura de una sonda como función de su interacción con la muestra a analizar (Figura 2.14) [7,8]. Se aplica un voltaje de corriente continua entre una sonda metálica de punta muy aguda y la superficie de la muestra. La distancia sonda-muestra (d) se controla a través de posicionadores motorizados y piezoeléctricos (escáner), siendo la misma de unos pocos Angstroms. Una vez que se ha logrado establecer esta distancia puede fluir una corriente túnel (i_T) debida al efecto túnel cuántico. El efecto túnel es un proceso por el cual una partícula es capaz de atravesar una barrera de potencial cuya altura es mayor a su propia energía. Por este fenómeno, un electrón que se encuentra en la superficie de un material, atrapado en un pozo de potencial, presenta una probabilidad no nula de escapar de la superficie. Por lo tanto, cuando la sonda metálica se encuentra lo suficientemente cerca de la muestra conductora, los electrones tendrán una probabilidad pequeña, pero distinta de cero, de saltar desde la sonda a la muestra a través del vacío.

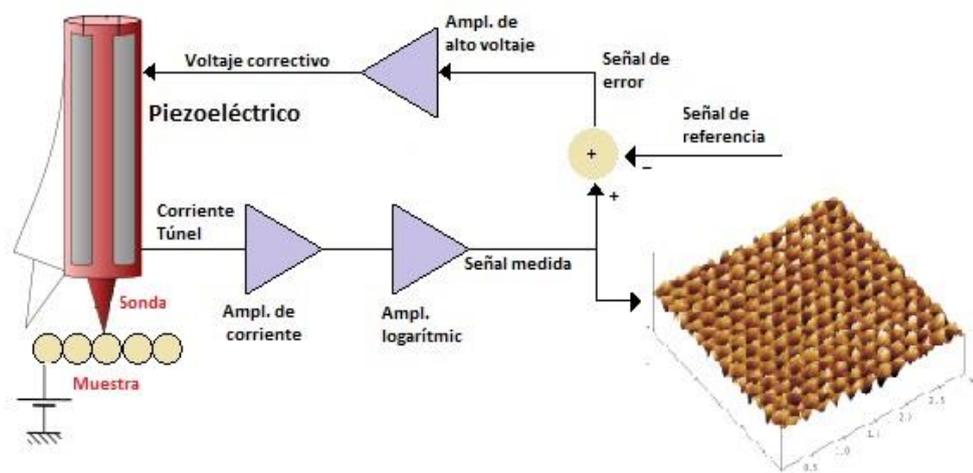


Figura 2.14. Esquema de funcionamiento del STM.

Debido a la pequeña separación existente entre la sonda y la muestra, esa corriente eléctrica i_T comienza a circular al aplicar un potencial E_{bias} entre ellas. Esta i_T es la variable utilizada para construir la imagen de la superficie de la muestra y es del orden de los nanoamperios. La medición del STM está basada en registrar y controlar esa corriente túnel que circula entre la muestra conductora y la sonda metálica.

La corriente túnel depende de varios factores, entre ellos, la distancia de separación entre la sonda y la muestra (d), el potencial bias aplicado entre ambas (E_{bias}), y la densidad local de estados de la muestra y de la sonda en los correspondientes niveles de Fermi. Esa i_T se reduce un orden de magnitud por cada 1 \AA ($0,1 \text{ nm}$) de aumento en la separación sonda-muestra [9-12]. Así para una corriente túnel en el orden del nanoamperio o picoamperio, d tiene que ser menor a 1 nm , asegurando de esta manera que esa corriente túnel fluya entre el átomo más extremo de la sonda y la muestra. La dependencia exponencial de i_T con la separación sonda-muestra permite una muy alta resolución vertical, del orden de $0,1 \text{ \AA}$. Asimismo, la corriente túnel establecida permite analizar propiedades físicas locales de la superficie de la muestra, tales como la conductividad eléctrica o la densidad de estados electrónicos. Del mismo modo, también puede ser utilizada para controlar la distancia entre la superficie y la punta de la sonda, a través del control retroalimentado de posición que sensa la ubicación vertical de la sonda, ya que depende de ésta. Los cambios de i_T generados, permiten calcular las variaciones en la morfología de la muestra, de tal manera que se pueda generar un mapa bidimensional, a través de rastreos controlados, sobre un área de la superficie bajo la sonda.

El STM puede ser utilizado en diferentes ambientes, ya sea vacío o aire, así como a altas y bajas temperaturas. Las muestras en estudio pueden estar inmersas en agua u otras soluciones bajo un control potencioestático, operando de esta manera in-situ como es el caso del STM electroquímico [9,11-13]. Estas posibilidades, así como su alta resolución, constituyen ventajas especiales del STM frente a los microscopios ópticos o electrónicos [10,12-14].

Los principales componentes del STM empleado en esta tesis doctoral (Nanoscope III, Digital Instruments), son: el cabezal y la base (Figura 2.15.). El cabezal o "scanner" está constituido de materiales piezoeléctricos y es donde va colocada la sonda. El uso de piezoeléctricos permite controlar la posición (XYZ) de la sonda sobre la superficie con gran precisión sobre cientos de nanómetros, cubriendo un área de estudio de hasta $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. La base es la que proporciona un soporte para el cabezal y es donde se ubica la muestra. La conexión del STM con la computadora se lleva a cabo mediante una interfaz analógico-digital que permite el control del microscopio y la adquisición de datos.



Figura 2.15. Microscopio STM Nanoscope III (Digital Instruments)

El elemento fundamental para la medición del STM es la sonda, que como se mencionó previamente, escanea la superficie y su radio de curvatura determina la resolución de la imagen generada. Las sondas pueden ser de tungsteno o Pt-Ir y consisten en un alambre de 0,25 mm de diámetro, cortadas de manera tal que la punta termine, idealmente, en un solo átomo. Estas sondas no deben contener defectos en la punta porque pueden generar interpretaciones erróneas de la imagen STM, por ejemplo, el efecto de doble punta conocido como “double-tip imaging” [13]. Otro aspecto a tener en cuenta cuando se realizan mediciones es que, la mesa donde se encuentra apoyada la base del STM, debe estar aislada de vibraciones exteriores que puedan generar variaciones en la i_T , ya que ésta es una variable muy sensible.

El STM puede operar de dos maneras diferentes [13], equivalentes a las que fueron discutidas anteriormente para el AFM:

- *Modo de operación a corriente constante:*

En este modo, la sonda barre la superficie moviéndose hacia arriba y hacia abajo manteniendo constante la corriente túnel entre la sonda y la muestra (Figura 2.16.a). Es decir, se obtienen imágenes de la superficie de la muestra a analizar adaptando la altura de la sonda sobre la superficie, de manera tal que i_T no varíe con la posición lateral. Por medio del sistema de control retroalimentado se consigue ajustar la altura al aplicar un voltaje al sistema piezoeléctrico. Al conocer la sensibilidad del piezoeléctrico se obtiene directamente la altura topográfica de los elementos presentes en la muestra. Este modo es muy utilizado para superficies que presentan irregularidades en su altura, conservando la integridad de la sonda y de la muestra. La imagen lograda consiste en un mapa $Z(X,Y)$ de la altura Z de la sonda versus la posición lateral (X,Y) lo cual implica múltiples barridos en la dirección X , desplazados lateralmente en la dirección Y . Su apariencia pseudo-tridimensional resulta de graficar una combinación de Z versus X e Y .

- *Modo de operación a altura constante:*

En este modo, al recorrer la sonda la superficie se miden los cambios en la corriente túnel manteniendo constantes, la altura y el voltaje en el piezoeléctrico, para un potencial bias constante (Fig. 2.16.b). La sonda barre en las direcciones X e Y manteniendo la altura Z constante, en forma paralela a la superficie.

Una ventaja de este modo de operación es que permite obtener imágenes a velocidades relativamente altas de superficies atómicas muy planas, dado que sólo la densidad electrónica debe responder a la presencia de peculiaridades de la superficie debajo de la sonda y no así a su movimiento en dirección perpendicular a la superficie. La desventaja que presenta es que puede estrellarse la sonda si la muestra no es demasiado plana. El modo de altura constante permite obtener imágenes con resolución atómica donde la corriente túnel será mayor en las posiciones donde se encuentren los átomos, mientras que será menor en las regiones interatómicas. Un gráfico de la corriente túnel versus la posición de la sonda mostrará una variación periódica que representa la estructura atómica de la superficie.

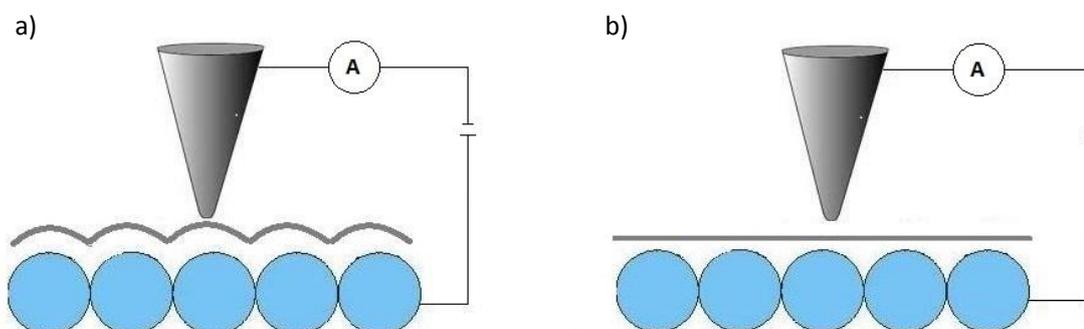


Figura 2.16. Modos de operación del STM: a) corriente constante, b) altura constante.

2.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) [15] es uno de los instrumentos más extensamente usados para la observación y caracterización superficial de sólidos orgánicos e inorgánicos, y cuenta con una gran profundidad de campo. El principio de

funcionamiento se basa en la interacción producida cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre la muestra provocando que los electrones (secundarios) de los átomos de las capas más externas sean eyectados, como se observa en la Figura 2.17. Asimismo, el haz de electrones incidente luego de su interacción con la muestra, genera electrones retrodifundidos, rayos X y otras partículas menos significativas. Estos electrones secundarios y retrodifundidos son los que se utilizan comúnmente para obtener la imagen SEM [16]. La interacción haz incidente-muestra produce una variedad de señales, las cuales son captadas por detectores específicos que brindan distinta información sobre la superficie de la muestra. La profundidad de penetración y el volumen de excitación aumentan con el incremento de la energía del haz incidente y decrecen con el incremento del número atómico. Una muestra compuesta por átomos de alto número atómico tendrá más partículas disponibles para detener la penetración del haz, que un material compuesto de elementos de bajo número atómico. Con el incremento de la energía del haz, los electrones pueden penetrar más profundamente en la muestra y por lo tanto, el volumen de excitación aumenta su diámetro y profundidad. Esto provocará una pérdida del detalle de la estructura superficial en la imagen debido al incremento de la generación de señales adicionales (ruido) y es una de las razones por las cuales el voltaje de aceleración es uno de los elementos limitantes de la resolución en el SEM.

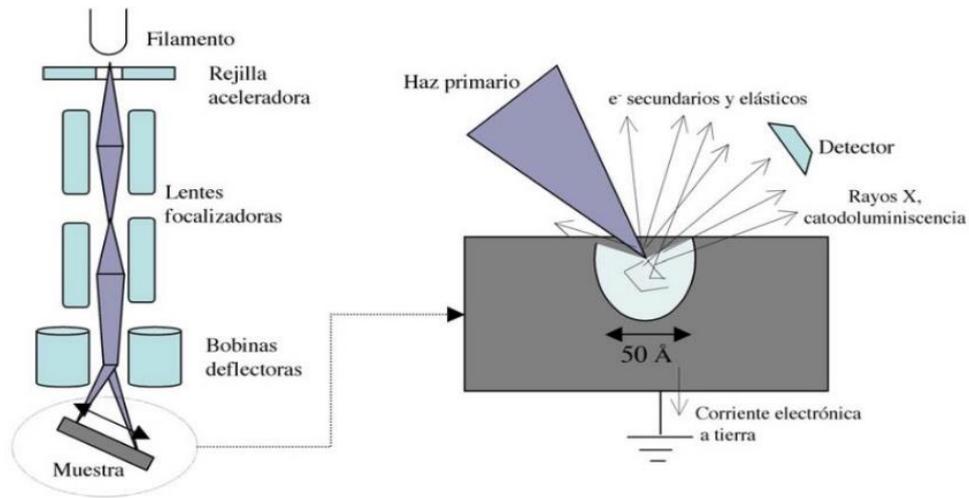


Figura 2.17. Componentes básicos y esquema de funcionamiento del SEM.

Uno de los detectores comúnmente usados para complementar el estudio de microscopía electrónica de barrido, es el que analiza la dispersión de rayos X y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. En la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), un haz de electrones (10 a 25 keV) incide sobre la superficie de la muestra, en general conductora, provocando la expulsión de los electrones de las capas más internas de los átomos. Los electrones de las capas externas ocupan el lugar de las vacancias generadas, emitiendo radiación X. Estos rayos X facilitan la información de los átomos y la proporción en que se encuentran sobre la muestra, posibilitando su caracterización química elemental. Esta técnica no es superficial ya que analiza un área de $1 \mu\text{m}^2$ con una profundidad de $1 \mu\text{m}$.

En esta tesis se empleó un microscopio SEM JEOL 35 CF integrado con un sistema EDX EDAX DX-4. Para las imágenes del sistema Rh/HOPG espontáneo se utilizó un SEM Phenom World ProX con una potencia del haz de electrones: 10kV para imágenes y 15kV para EDX.

2.5.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas de análisis superficial más extensamente empleada ya que puede aplicarse a una gran variedad de materiales y provee información valiosa sobre la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en una muestra. El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He.

La gran potencia de este instrumento se vislumbra en las siguientes funcionalidades, limitadas a las capas más externas del sólido que equivale aproximadamente a los primeros 10 nm de profundidad de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0,1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\Pi^* \rightarrow \Pi$.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.

Básicamente, la técnica de XPS (Figura 2.19) consiste en bombardear a la muestra con radiación de gran energía (rayos X, 1-3 keV), logrando de esta manera que la misma se ionice emitiendo electrones internos (de los átomos más próximos a la superficie). Midiendo la energía cinética del electrón extraído y la energía de la radiación que incide en la muestra, se puede obtener la energía de enlace, la cual depende del átomo en cuestión. Por lo tanto, el espectro muestra los picos discretos correspondientes a la ionización de los orbitales atómicos cercanos al núcleo. El análisis de la energía espectral de los picos, su intensidad y su estructura son utilizados para deducir la composición y el estado químico de las especies superficiales de la muestra en estudio.

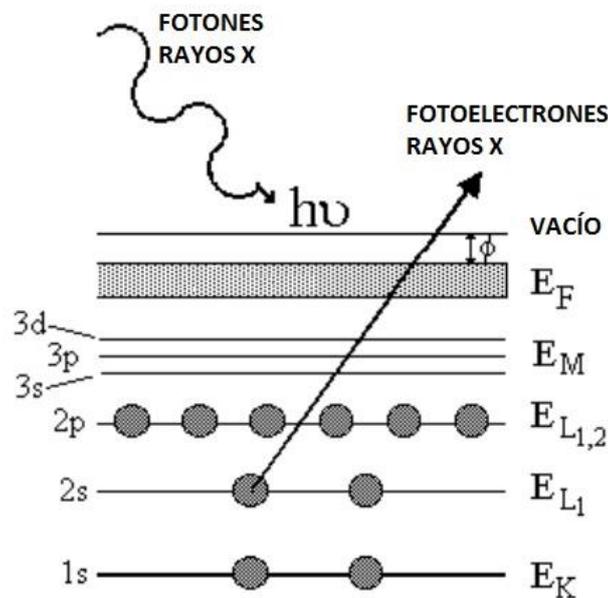


Figura 2.19. Esquema de funcionamiento del XPS.

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca lo que se conoce como *efecto fotoeléctrico*, esto es, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura, E_B :

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (2.2)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K es la energía cinética del fotoelectrón producido y W es la función trabajo del espectrómetro. E_B , también llamada energía de enlace es un parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico. Por otro lado, una vez que se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger). Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger que se caracterizan, a diferencia de los fotoelectrones porque su energía es independiente de la energía de irradiación. Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo y cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica).

La energía de enlace de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, los átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1 y 3 eV) en la energía de enlace llamado "cambio químico". La posición de cada pico corresponde a la energía característica del elemento

y su intensidad está relacionada con la concentración de ese elemento. Para que la medición sea representativa de la muestra en estudio es fundamental la preparación cuidadosa de la misma. Por otro lado, algunos electrones emitidos pueden colisionar con los electrones de las capas superiores disminuyendo así la energía cinética y generando de esta manera la presencia de ruido en la medición.

Mediante XPS es posible determinar el estado químico de un elemento de la muestra y saber así si éste se encuentra en estado puro, aleado u oxidado. Esto se debe a que en estos casos existen desplazamientos de los picos característicos, generados por el corrimiento de la energía de enlace, la cual depende tanto del entorno químico del átomo como así también del número de electrones.

El análisis de XPS del sistema bimetálico de Rh-Pd/CV se realizó en un equipo Multitécnica Specs, equipado con una fuente de rayos X monocromática dual Ag/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al monocromático operado a 300 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Las muestras fueron pegadas sobre cinta de doble faz de Cu y evacuadas en la precámara del equipo durante doce horas previo a ser analizadas.

2.6. Referencias

[1] A. Milchev, E. Michailova, *Electrochem. Comm.*, 2 (2000) 15.

[2] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, Weinheim (1996).

- [3] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 377.
- [4] B. Bhushan, *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, Springer Verlag, (2011).
- [5] Agilent Technologies Inc., *Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide*, (2009).
- [6] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, 290 (1993) L688.
- [7] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, H. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57.
- [8] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, H. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982) 178.
- [9] D. G. Walmesley, *Surf. Sci.*, 181 (1987) 1.
- [10] P. A. Christensen, A. Hamnet, *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Blackie Academic & Professional (Chapman & Hall), Glasgow (1994) 67.
- [11] G. Binning, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.*, 59 (1987) 615.
- [12] G. Binning, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999) S324.
- [13] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its applications*, Segunda edición, Springer, Verlag, New York., (2000).
- [14] R. Wiesendanger, H.-J. Guntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer-Verlag, Alemania, 2ª edición, (1994).
- [15] O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York (1974).

[16] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 5ª edición, (2001).

Capítulo 3

Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los sustratos carbonosos

Los sustratos carbonosos son muy utilizados hoy en día para diversas aplicaciones electroquímicas, principalmente en sistemas de almacenamiento de energía (celdas de combustible, supercapacitores, baterías recargables), y en electrocatálisis como soporte para la preparación de materiales nanoestructurados. El electrodo de carbono es bien polarizable, sin embargo, su conductividad eléctrica depende fuertemente del tratamiento térmico, de su microtextura, de su hibridización y del contenido de heteroátomos que el mismo posea. Además, el carácter anfótero del carbono permite utilizar propiedades electroquímicas muy interesantes de este elemento, en sus estados donador/aceptor [1-3].

En los últimos años, ha tenido gran relevancia la aplicación de los materiales carbonosos como electrodos debido a su accesibilidad, fácil procesabilidad y su costo relativamente bajo. Estos materiales son químicamente estables en diferentes medios electrolíticos, ya sean fuertemente ácidos o básicos, y son capaces de operar en una amplia gama de temperaturas. Su activación, mediante métodos químicos, físicos y electroquímicos, permite producir materiales con una gran área superficial expuesta y una distribución de poros más controlada [1, 3, 4].

La estructura del carbono ofrece una flexibilidad incomparable para adaptar sus propiedades catalíticas a necesidades específicas. Esta flexibilidad es consecuencia de su estructura porosa que determina la carga de fase activa, de su estructura química

que influye en la interacción con las moléculas de diferente naturaleza, y del gran número de sitios activos presentes [7].

La mayoría de los materiales carbonosos comerciales son preparados artificialmente y están constituidos por átomos de carbono que, dependiendo de su organización, generan estructuras químicas con características muy diferentes. El carbono se presenta en diferentes formas alotrópicas (Figura 3.1): el diamante (hibridación sp^3), el grafito (hibridación sp^2), los fullerenos (hibridación sp^2 - sp^3), los nanotubos (hibridación sp^2 - sp^3), las nanoespumas (hibridación sp^2 - sp^3), el grafeno (hibridación sp^2) y los materiales amorfos [3, 4, 8, 9]. De todas las formas alotrópicas del carbono, las que muestran mayor aplicabilidad como componente de electrodo en dispositivos electroquímicos son el grafito y los materiales amorfos. El grafito posee una estructura laminar y, dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: *grafito hexagonal*, que es la forma termodinámicamente estable en condiciones normales, donde la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el *grafito romboédrico*, que es una forma termodinámicamente inestable en condiciones normales y menos común, con una secuencia de apilamiento ABCABC. Entre los materiales carbonosos amorfos se encuentra el carbono vítreo que es un carbono no grafitizable monolítico con una elevada isotropía de sus propiedades físicas y estructurales [4, 10].

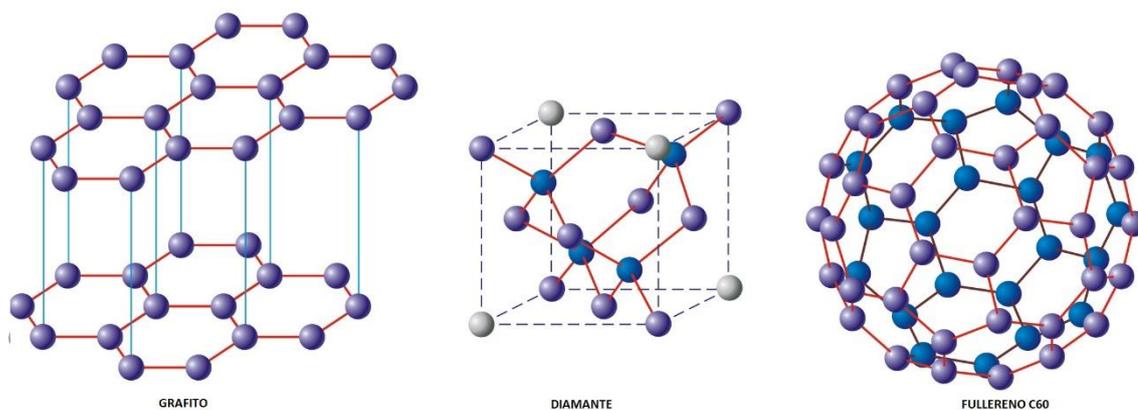


Figura 3.1: Estructura cristalina de algunos alótropos del carbono.

En esta tesis, los sustratos carbonosos empleados para la generación de los depósitos metálicos, fueron: grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y carbono vítreo (CV).

3.1.1. Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)

El HOPG es un tipo especial de carbono que presenta alta pureza y que posee una superficie plana e inerte con una baja densidad de defectos. Se prepara exponiendo grafito pirolítico, material formado por la descomposición de hidrocarburos gaseosos sobre una superficie caliente, a alta temperatura y presión. El HOPG presenta una estructura atómica altamente ordenada y una elevada anisotropía, lo cual hace que sea un sustrato adecuado para formar depósitos sobre su superficie [10].

Este material carbonoso posee una estructura laminar donde cada lámina está constituida por átomos de carbono formando un sistema de anillos hexagonales condensados (capas de grafeno) donde la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB originando un ordenamiento atómico en forma de “panal de abejas” (Figura 3.2). Los enlaces químicos en las láminas (plano basal) son covalentes entre orbitales híbridos

sp^2 , mientras que los enlaces entre las láminas se establecen a través de fuerzas débiles de van der Waals, razón por la cual las láminas de grafeno pueden deslizarse unas sobre otras dando lugar al descamado característico de este tipo de material [10].

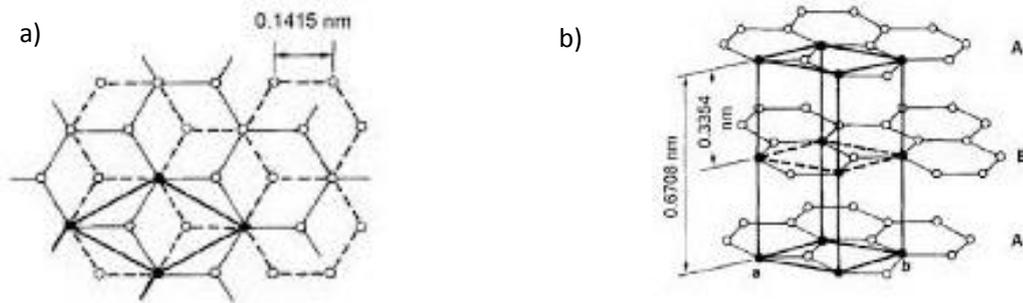


Figura 3.2: Representación esquemática del HOPG: a) vista superior, b) vista lateral.

La manera más usual de preparar la superficie de HOPG para su posterior caracterización es por medio del clivaje cristalográfico. El mismo consiste en colocar cinta adhesiva sobre la superficie del HOPG, presionar y retirarla. La cinta adhesiva logra descamar la superficie al remover una capa delgada de HOPG.

Este sustrato fue caracterizado mediante el empleo de microscopía por efecto túnel (STM) y microscopía por fuerzas atómicas (AFM). En la Figura 3.3.a y b, se observan imágenes de AFM ex-situ, obtenidas luego de efectuado el clivaje. Dicha superficie está formada por terrazas planas y bordes de escalón de altura monoatómica, siendo estos últimos los sitios reactivos y preferenciales para la posterior deposición metálica. Este material tiene algunas características electroquímicas muy bien establecidas dado que la actividad de los bordes de escalón difiere en gran medida de la presentada por el plano basal. Ello se debe a que estos defectos superficiales son

microestructural, química y electrónicamente únicos. Por lo tanto, dependiendo de la microestructura expuesta y el sistema particular en estudio, las propiedades electroquímicas del HOPG pueden ser muy variadas. En la imagen con resolución atómica obtenida por STM sobre las terrazas del HOPG, se puede observar una de las estructuras típicas del plano basal, conocida como panal de abejas (Figura 3.3.c), siendo la distancia entre átomos de aproximadamente 0,245 nm (Figura 3.3.d).

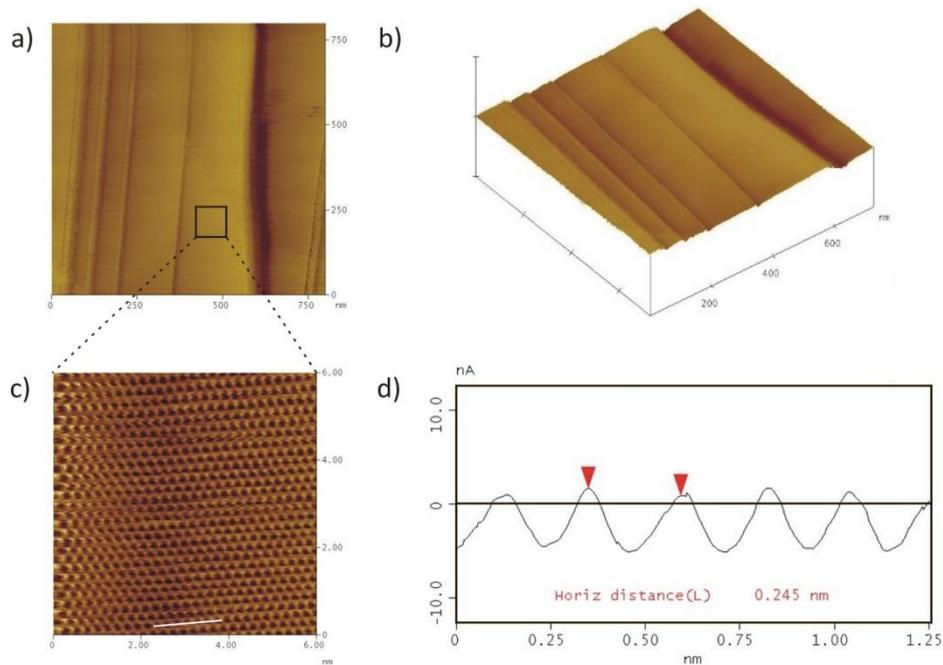


Figura 3.3.: Imágenes de HOPG. a) AFM: vista superior, b) AFM: vista tridimensional, c) STM: resolución atómica, d) sección transversal en la línea indicada en c).

Otro de los posibles arreglos que presenta el HOPG es la estructura triangular. En ella, se observan sólo aquellos átomos de carbono que están situados sobre el centro de un hexágono y no tienen otro carbono justamente debajo. Es decir, cada átomo de carbono se rodea por seis átomos vecinos. La distancia entre cualquier par de ellos es 0,246 nm. La imagen presentando el arreglo “panal de abejas” (Figura 3.3.c) aparece

bajo determinadas circunstancias, las cuales pueden estar asociadas a la presencia de defectos, que favorecen un deslizamiento del grafeno más superficial como consecuencia de las fuerzas que son ejercidas por la sonda del STM [11].

En la Figura 3.4 se observa el voltamperograma cíclico correspondiente al electrodo de HOPG en una solución 0,5 M H_2SO_4 . Como se puede observar, en el rango de potenciales estudiado no presenta singularidades importantes, registrándose en el extremo catódico, solamente un aumento de corriente asociado al desprendimiento de hidrógeno.

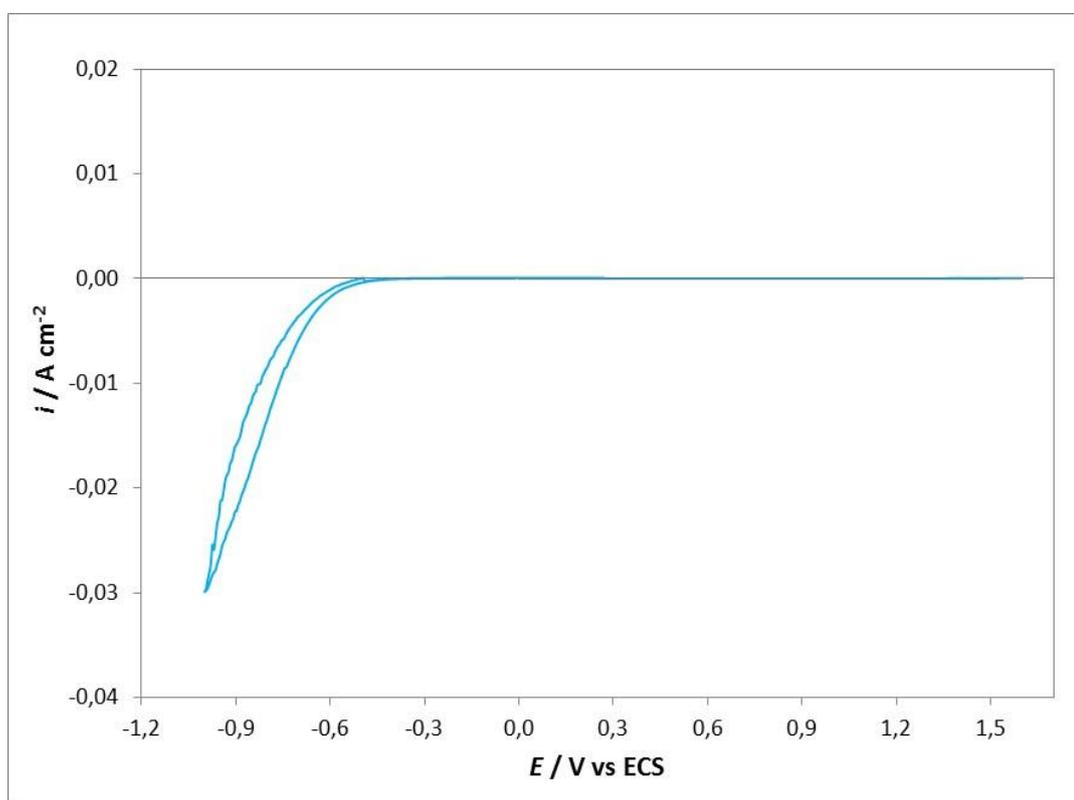


Figura. 3.4. Voltamperograma cíclico registrado en el sistema HOPG/0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.2. Carbono vítreo (CV)

El carbono vítreo es el material más ampliamente utilizado en electroquímica como sustrato inerte. Está disponible en una amplia variedad de arquitecturas, incluyendo barras, discos y placas. A diferencia del HOPG y otros grafitos, el CV es duro, microestructuralmente isotrópico y tiene ligeramente menor conductividad eléctrica y térmica. Se prepara por tratamiento térmico del poliacrilonitrilo (PAN) o resina fenólica, bajo presión a temperaturas entre 1000 y 3000 °C [10]. Además al ser un sustrato de bajo costo, resulta muy interesante para su uso como soporte de metales electrocatalizadores en diversas reacciones de interés industrial. Presenta excelentes propiedades físicas y químicas, es un material muy estable en medios agresivos tales como sales y álcalis fundidos, ácidos concentrados y agentes oxidantes. Además, este sustrato exhibe una baja velocidad de oxidación y una alta inercia química, junto con poros de tamaño muy pequeño y una baja permeabilidad a los gases y a los líquidos [12].

El CV presenta una estructura compuesta de carbonos con una hibridación sp^2 , formando unidades gráficas que se encuentran retorcidas en forma de lazos (Figura 3.5). Esta estructura da lugar a una alta dureza mecánica, por lo que el material es fácil de pulir e impermeable a gases y líquidos. Su densidad es inferior a la del HOPG, lo que indica que contiene algo de espacio vacío (nanoporosidad) y se puede alcanzar temperaturas superiores a los 2000°C sin que el material logre deteriorarse [10].

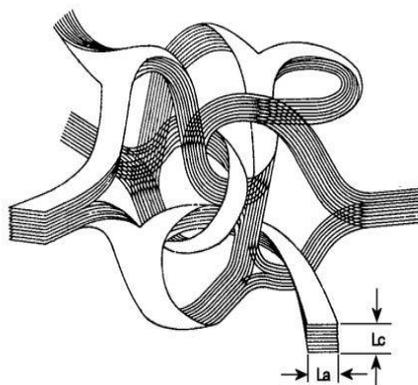


Figura 3.5. Representación esquemática del CV.

La Figura 3.6 muestra una imagen de AFM ex-situ de un sustrato de CV pulido mecánicamente con lijas de fina granulometría y por último con pasta de alúmina de $0,3 \mu\text{m}$ hasta lograr un aspecto espejado de la superficie. Se puede observar la rugosidad típica de la superficie como así también las líneas originadas por el tratamiento de pulido.

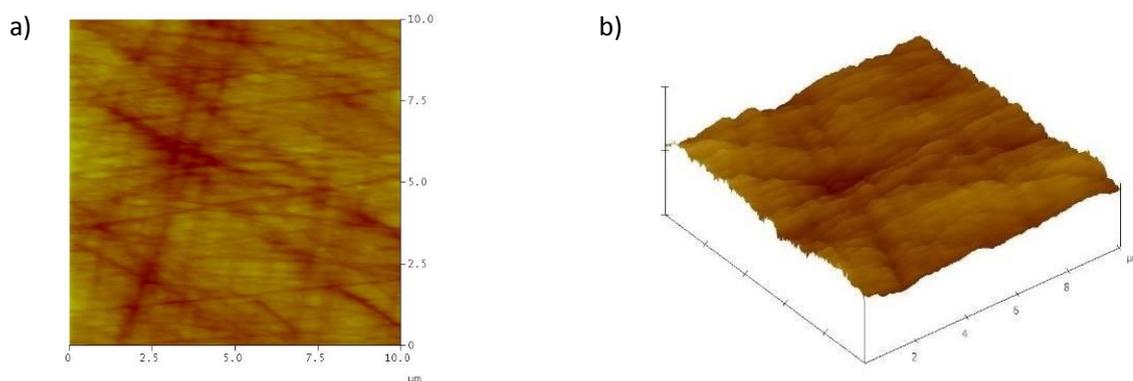


Figura 3.6. Imágenes AFM ex-situ del CV pulido: a) vista superior y b) vista 3D.

En la Figura 3.7 se observa el voltamperograma cíclico correspondiente al electrodo de CV, obtenido en una solución $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Al igual que en el caso del

HOPG, no se registra la presencia de singularidades entre los límites de potencial elegidos. El aumento importante de corriente en el extremo catódico está asociado al desprendimiento de hidrógeno. Comparando ambos voltamperogramas (Figuras 3.4 y 3.7), se observa que la densidad de corriente catódica es mayor para el caso del CV, debido a la presencia de mayor número de defectos superficiales.

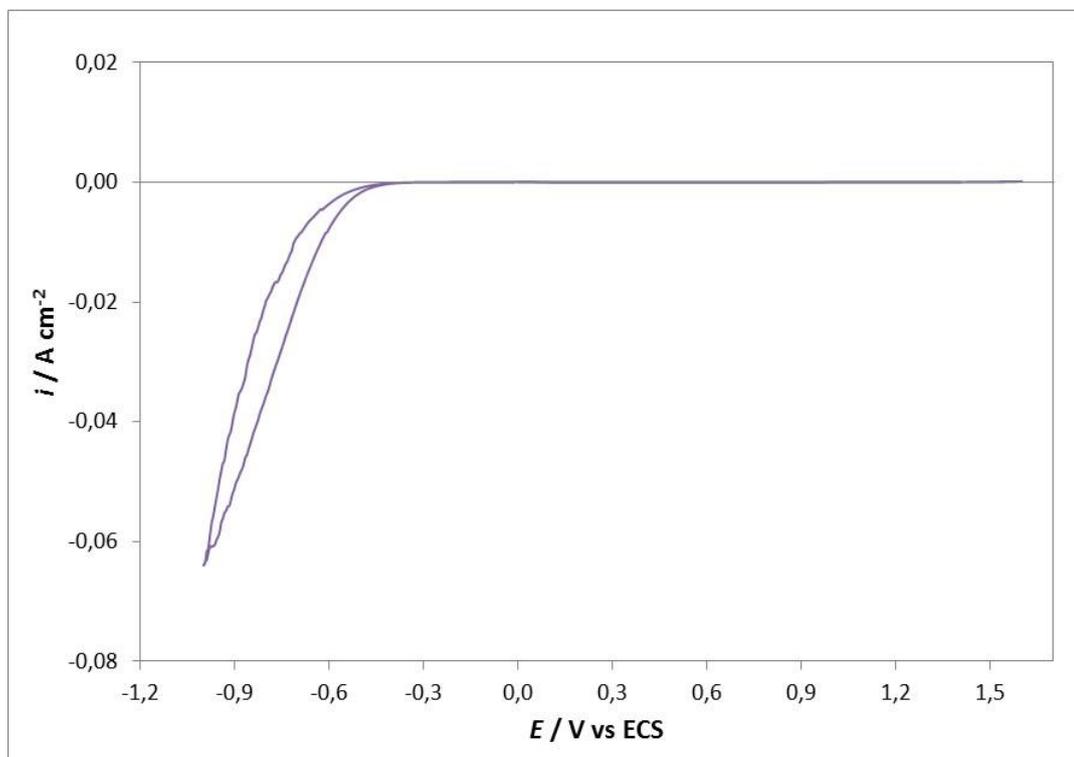


Figura 3.7: Voltamperograma cíclico registrado en el sistema CV /0,5 M H₂SO₄. $|dE/dt| = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2. Sistema Pd/HOPG

3.2.1. Estudios electroquímicos

La electrodeposición de Pd sobre HOPG a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄ fue evaluada, en primer lugar, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. En la Figura 3.8 se observa el voltamperograma registrado en la región de potenciales $0,53 \leq E / \text{V vs ECS} \leq 0,76$. Durante el barrido catódico, se observa el pico de densidad de corriente característico de la deposición de paladio (I) a $E_I = 0,1 \text{ V}$, mientras que a valores de potencial más negativos, se evidencia otro pico relacionado con la adsorción de hidrógeno atómico (II) ($E_{II} = -0,41 \text{ V}$), previo al desprendimiento de H₂ (III) a $E_{III} = 0,53 \text{ V}$. En sentido anódico, se evidencian los picos correspondientes a la oxidación y desorción de hidrógeno (IV y V) ubicados a $E_{IV} = -0,35 \text{ V}$ y $E_V = -0,26 \text{ V}$ respectivamente, y el correspondiente a la oxidación del paladio (VI) previamente depositado, a $E_{VI} = 0,57 \text{ V}$. La corriente anódica residual registrada en el límite anódico sugiere una cierta pasivación de las partículas, indicando que existe un depósito metálico residual sobre el sustrato en esa zona de potencial. La respuesta voltamperométrica observada es típica de un proceso de nucleación y crecimiento, no registrándose picos que pudieran asociarse con una deposición a subpotencial. Este comportamiento evidencia una interacción débil Pd-HOPG, por lo que la deposición ocurre directamente a sobrepotenciales según el mecanismo de Volmer-Weber.

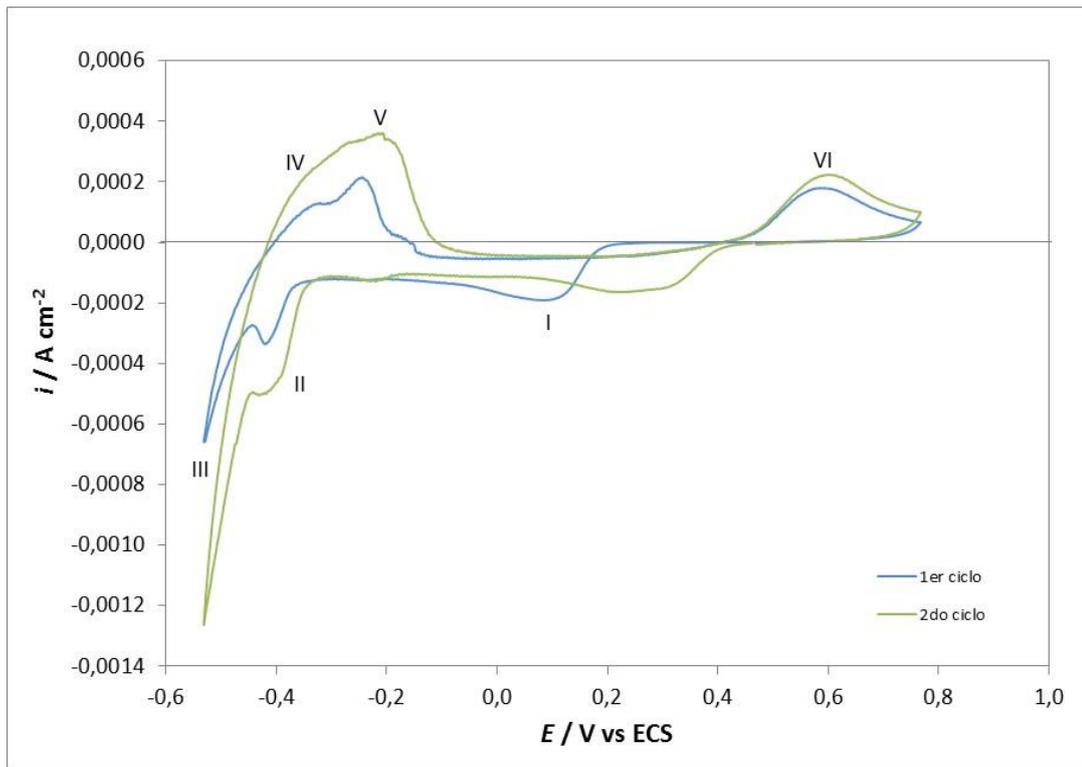
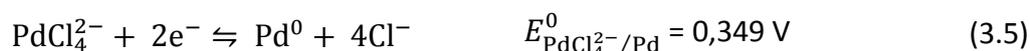
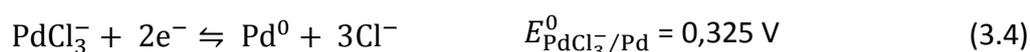
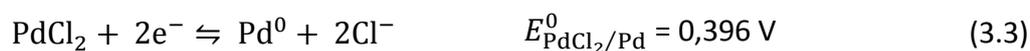
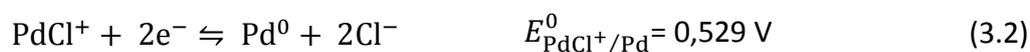


Figura. 3.8. Voltamperograma cíclico para el sistema HOPG/1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄. |dE/dt| = 10 mV s⁻¹.

Además de la histéresis típica de los procesos de nucleación y crecimiento, se observó un potencial de cruce entre las curvas catódica y anódica o “crossover” ($E_{Co} \approx 0,41$ V vs ECS) que, en general, corresponde al potencial de equilibrio Me/Me²⁺ [13]. Este potencial es independiente del potencial negativo de reversa, indicando que, bajo estas condiciones experimentales, el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por transferencia de carga. Durante el segundo ciclo, la deposición se inicia a una menor sobretensión (comenzando a $E = 0,45$ V, ésto es unos 0,23 V antes), corroborando de esta manera la presencia de un depósito metálico residual sobre la superficie del HOPG. Estas partículas residuales actúan como sitios activos, requiriendo una energía menor para la subsiguiente deposición de los iones metálicos [14].

El electrolito empleado para la electrodeposición de Pd está constituido por diferentes especies solubles (Pd^{2+} y los iones complejos: PdCl^+ , PdCl_2 , PdCl_3^- y PdCl_4^{2-}) y por ende las posibles reacciones involucradas son:



donde E^0 es el potencial estándar de la reacción a $T = 298 \text{ K}$, expresado respecto al ECS.

En la Tabla 3.1 se presentan los datos de la constante de estabilidad K (expresada en su forma logarítmica), y los valores calculados de la concentración de equilibrio C y el potencial de equilibrio E_{eq} , para cada una de las reacciones anteriores. Cabe aclarar que, de los cálculos realizados, la concentración de iones cloruro resulta ser de $0,0228 \text{ M}$.

Como se mencionó en párrafos precedentes, el proceso de deposición de Pd comienza a $E = 0,45 \text{ V}$ durante el segundo ciclo. Este valor está en concordancia con los valores termodinámicos mostrados en la Tabla 3.1 y también es muy cercano al valor registrado de E_{co} . Teniendo ésto en cuenta, junto con los valores de concentración calculados, puede asumirse que, la reducción de PdCl_4^{2-} es la reacción más favorecida

en la región $376 \leq E / V \leq 437$, mientras que para valores $E \leq 374$ V todas las especies solubles de Pd podrían ser reducidas.

Tabla. 3.1. Datos termodinámicos calculados para el sistema HOPG/1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.

Reacción	Log K	C (M)	E _{eq} vs ECS / V
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0$		$3,298 \cdot 10^{-9}$	0,460
$\text{PdCl}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 2\text{Cl}^-$	4,47	$2,222 \cdot 10^{-6}$	0,411
$\text{PdCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 2\text{Cl}^-$	7,74	$9,40 \cdot 10^{-5}$	0,374
$\text{PdCl}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 3\text{Cl}^-$	10,2	$6,20 \cdot 10^{-4}$	0,376
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$	11,5	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,437

3.2.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Pd sobre HOPG

3.2.2.1. Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

El proceso de nucleación y crecimiento de Pd sobre sustratos de HOPG fue estudiado mediante la aplicación de escalones potencioestáticos. En la Figura 3.9 se puede observar la familia de transitorios *i-t* para el sistema Pd/HOPG, obtenidos luego de aplicar un escalón de potencial desde $E_0 = 0,7$ V, donde no se evidencian procesos asociados a la deposición de Pd, hasta distintos valores de potencial (*E*) durante un tiempo *t*. Los valores de sobretensión ($\eta = E - E_{\text{co}}$) fueron calculados a partir de los valores de *E* en los cuales se verifica la deposición de Pd y asumiendo que $E_{\text{co}} \approx E_{\text{eq}}$ (según lo discutido anteriormente). La forma que presentan los transitorios de corriente obtenidos es característica de un proceso de nucleación 3D y crecimiento

controlado por difusión de las especies electroactivas [15]. Los transitorios evidencian un aumento grande de densidad de corriente, la cual alcanza un máximo, y luego un decaimiento que en teoría debería llegar a $i = 0$ para tiempo infinito. Como se mencionó en la sección 1.4.4, al aplicar una dada sobretensión, se generan núcleos sobre los sitios activos de la superficie del electrodo, y éstos crecen hasta que las zonas de difusión de los núcleos adyacentes se solapan. Cuando ésto ocurre, ya sea por efecto del tiempo o porque la sobretensión aplicada es alta, el electrodo se comporta como si estuviera todo recubierto y la difusión es del tipo lineal semi-infinita. En este caso, es válida la ecuación de Cottrell, donde $i(t)$ es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

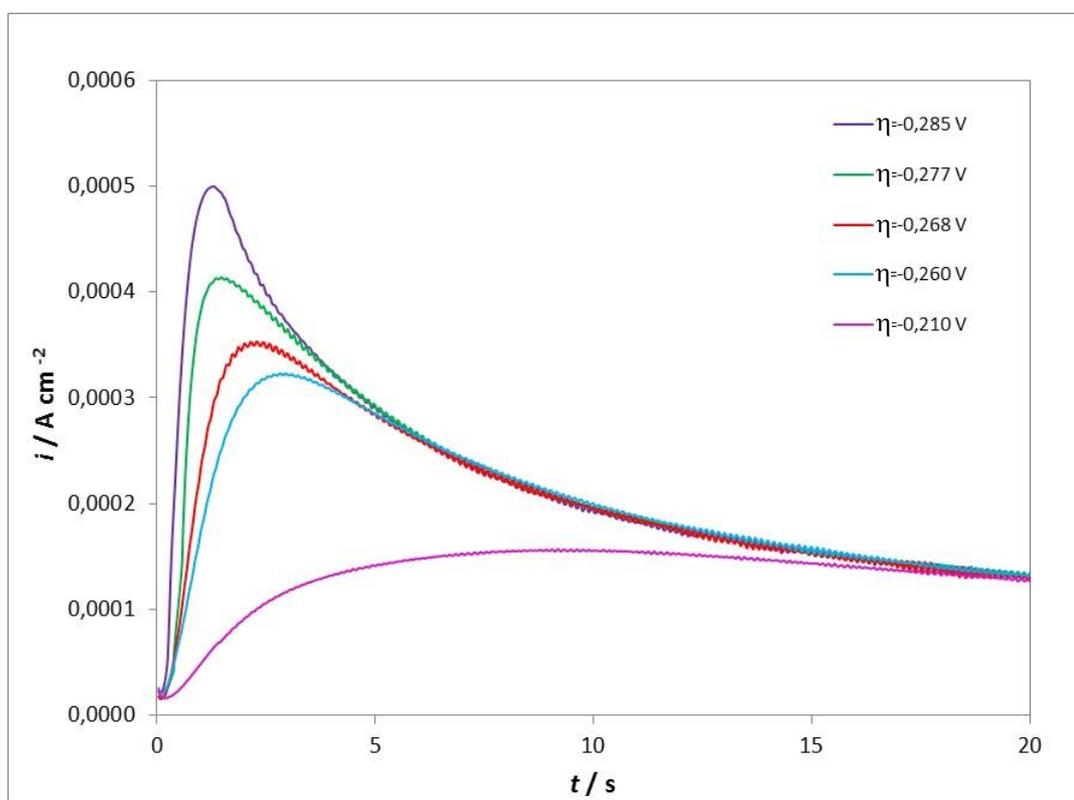


Figura 3.9. Familia de transitorios de corriente potencioestáticos para la nucleación de Pd sobre HOPG, a distintas sobretensiones, a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.

En los transitorios de corriente obtenidos no se observa un pico de densidad de corriente inicial correspondiente a la carga de la doble capa electroquímica, por lo que se deduce que dicho proceso ocurre rápidamente.

Para poder identificar el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) que presenta el sistema Pd/HOPG, se construyeron las curvas adimensionales y se las comparó con las curvas teóricas propuestas por el modelo de Sharifker y Hills [15]. En la Figura 3.10 se presentan los transitorios adimensionalizados junto con las curvas teóricas obtenidas a partir de las ecuaciones 1.23 y 1.24. Del análisis de esta figura se puede inferir que la nucleación de Pd sobre HOPG presenta un comportamiento intermedio entre ambos casos límite para bajas sobretensiones, mientras que al aumentar la sobretensión aplicada, resulta progresivo a tiempos relativamente cortos, el cual se vuelve intermedio a tiempos más prolongados.

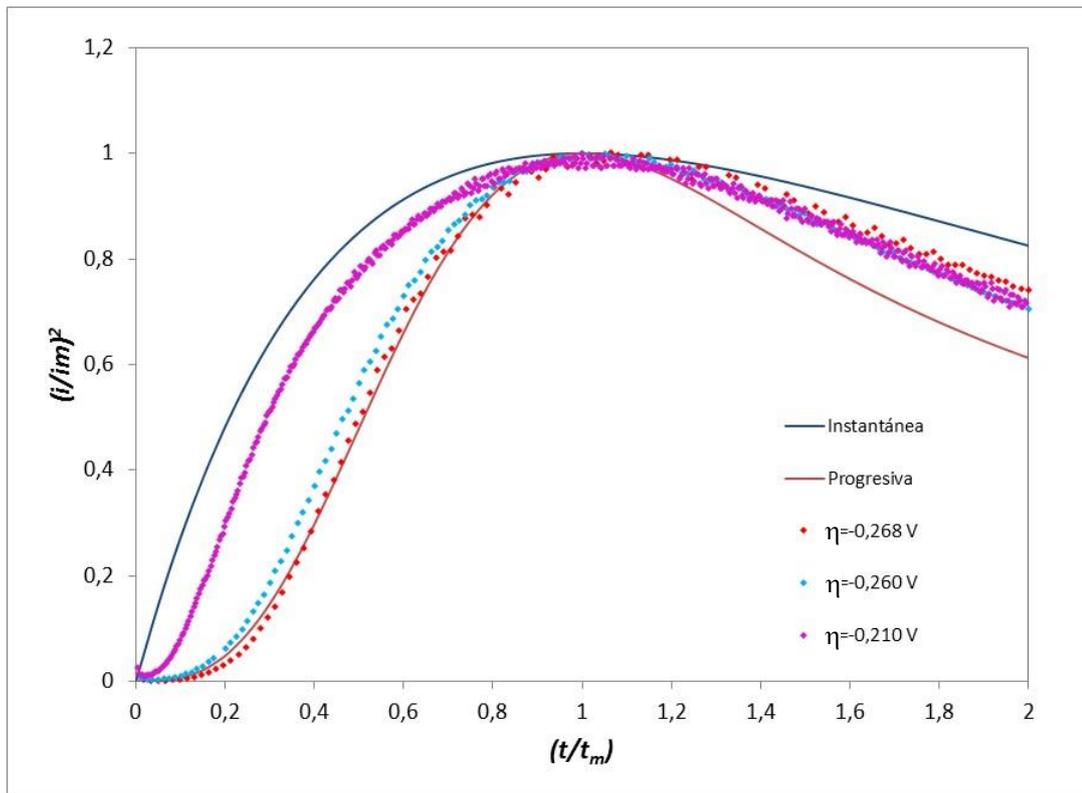


Figura 3.10. Curvas teóricas para los casos límite de nucleación progresiva e instantánea junto con los datos experimentales adimensionalizados, para las sobretensiones elegidas, en solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.

Como se mencionó anteriormente, los transitorios de corriente potenciostáticos alcanzan una densidad de corriente máxima y luego decaen con una dependencia de $t^{-1/2}$, según la ecuación de Cottrell para difusión planar semi-infinita. Graficando i vs $t^{-1/2}$ para el transitorio de mayor sobretensión aplicada, se obtiene una recta y a partir de su pendiente se puede calcular el coeficiente de difusión (D) para las especies reactivas. En este caso, se obtuvo un valor de $D_{Pd} = 2,1085 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en concordancia con los valores reportados por otros autores para Pd en condiciones similares [14].

3.2.2.2. Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento

El estudio cinético de la electrodeposición de Pd sobre HOPG se realizó aplicando el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [16], el cual a partir de las curvas cronoamperométricas, y según lo detallado en la Introducción de esta Tesis (sección 1.4.4), permite determinar la constante de velocidad de nucleación, A , y el número de sitios activos, N_0 . En la Tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos para los parámetros cinéticos (N_0 y A) del proceso. El ajuste del modelo a los datos experimentales fue realizado por regresión de cuadrados mínimos no lineales, llevado a cabo por el programa Excel utilizando el Solver junto a Maple 17. Este último programa fue utilizado en cada iteración para obtener los valores de la integral de Dawson.

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos calculados según el modelo de Hermann y Tarallo para la deposición de Pd sobre HOPG.

η / V	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-0,285	2,00	$1,40 \times 10^6$
-0,277	1,65	$9,55 \times 10^5$
-0,268	1,40	$6,80 \times 10^5$
-0,260	1,20	$5,60 \times 10^5$
-0,210	0,75	$1,25 \times 10^5$

De los resultados presentados en la Tabla 3.2 se puede concluir que la densidad de sitios activos (N_0) aumenta a medida que la sobretensión aplicada aumenta, indicando la existencia de una mayor cantidad de sitios que resultan energéticamente

favorables para la deposición, y por lo tanto también se ve incrementada la velocidad de nucleación (A) con la sobretensión.

3.2.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Pd sobre HOPG

La deposición de Pd sobre la superficie de HOPG se realizó a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄, aplicando la técnica de escalones simples de potencial. Los cristales obtenidos, aplicando diferentes condiciones de polarización, fueron caracterizados por AFM ex-situ, como muestra la Figura 3.11. Luego de aplicar un escalón simple de potencial a $\eta_1 = -0,1$ V durante $t_1 = 15$ s, se observó que los cristales de Pd se encuentran ubicados al azar, formando aglomerados de espesor irregular y sobre los cuales se evidencia la formación de nuevos núcleos. La altura máxima de las estructuras es de ~78 nm. Experimentos realizados manteniendo fija una de las dos variables (sobretensión o tiempo de deposición) no evidenciaron cambios significativos en la morfología (imágenes no mostradas). Recién pudieron detectarse cambios un poco más evidentes para un escalón simple a $\eta_1 = -0,3$ V durante $t_1 = 30$ s. En este caso, se aprecian aglomerados de tamaño mayor, los cuales se ubican preferentemente sobre los bordes de escalón. Resulta evidente que las estructuras formadas inicialmente tienden a coalescer, formando estructuras más grandes, que crecen principalmente a lo largo de dichos bordes. La altura máxima de este depósito es de alrededor de 100 nm.

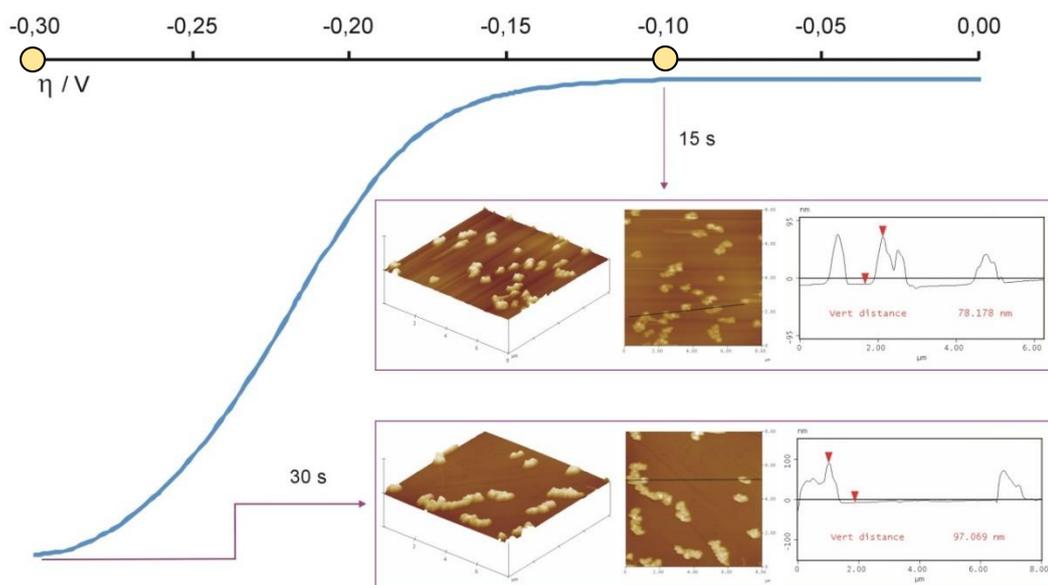


Figura 3.11. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Pd sobre HOPG, luego de aplicar escalones simples de potencial con las siguientes condiciones: $\eta_1 = -0,1 \text{ V}$ $t_1 = 15 \text{ s}$ y $\eta_1 = -0,3 \text{ V}$ $t_1 = 30 \text{ s}$; según se indica en la figura.

Con el objeto de lograr no sólo una nucleación preferencial sobre los bordes de escalón (formación de estructuras unidimensionales) sino también que las dimensiones de los depósitos sean más homogéneas en toda la superficie, se evaluó la electrodeposición de Pd mediante escalones dobles de potencial. En esta técnica, como se dijo anteriormente en la sección 2.3, con el primer pulso de potencial (a un potencial suficientemente negativo) se busca generar una nucleación preferencial sobre los bordes de escalón del HOPG; mientras que con el segundo pulso (muy cercano al potencial de equilibrio) los núcleos generados crecen, sin llegar a formarse núcleos nuevos. La Figura 3.12 presenta imágenes AFM de los depósitos de Pd generados sobre HOPG. En todos los casos, el primer escalón fue a $\eta_1 = -0,6 \text{ V}$ durante $t_1 = 10 \text{ ms}$, mientras que el segundo escalón se aplicó a diferentes sobretensiones, $\eta_2 = -0,05 \text{ V}$; $-0,1 \text{ V}$ y $-0,23 \text{ V}$ durante $t_2 = 15 \text{ s}$.

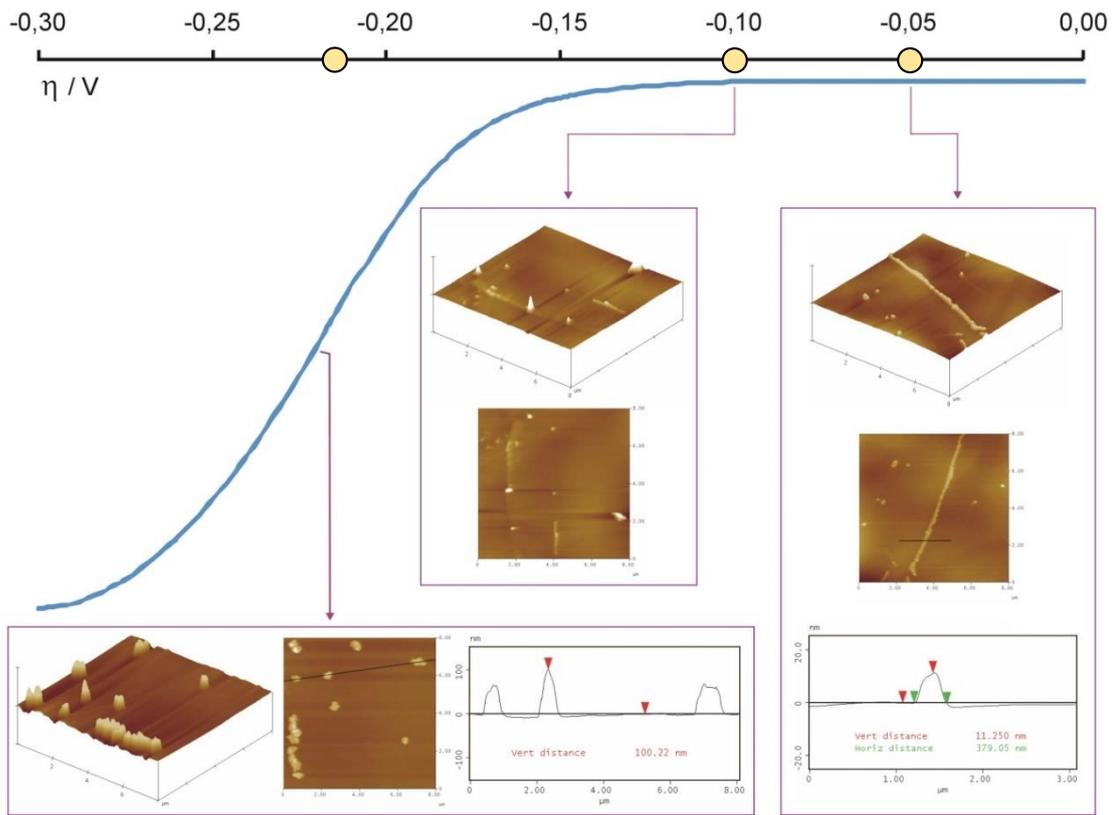


Figura 3.12. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Pd sobre HOPG, luego de aplicar un doble escalón de potencial con las siguientes condiciones: $\eta_1 = -0,6 \text{ V}$ $t_1 = 10 \text{ ms}$ hasta distintas η_2 (según se indica) durante $t_2 = 15 \text{ s}$.

Puede verse claramente que cuando η_2 es muy baja ($-0,05 \text{ V}$; cercana al E_{eq}) es evidente una nucleación selectiva sobre los bordes de escalón del sustrato. Además, los cristales presentan un espesor relativamente uniforme y se encuentran alineados, formando principalmente estructuras unidimensionales de Pd, las cuales exceden levemente los 10 nm de alto, mientras que su espesor ronda los 380 nm y su longitud alcanza los $8 \mu\text{m}$ en algunas regiones de la superficie. Seguidamente se analizó la respuesta luego de aplicar una sobretensión un poco mayor: $\eta_2 = -0,1 \text{ V}$. Las estructuras obtenidas ya no se corresponden principalmente con nanoalambres sino que

predominan cristales 3D más altos, aún distribuidos en los bordes de escalón pero aislados. Solamente un pequeño nanoalambre pudo ser observado, el cual guarda similitud en sus dimensiones de alto y ancho con los registrados a menores sobretensiones. Finalmente, cuando la sobretensión aplicada en el segundo escalón fue de $\eta_2 = -0,23$ V, se registró la presencia de cristales 3D de 100 nm de altura, es decir, un orden de magnitud mayor que los registrados a muy baja sobretensión. Los cristales están principalmente aislados y algunos se solapan a lo largo del borde de escalón presentando la imagen una gran similitud con la observada luego de aplicar un simple escalón de potencial a $\eta_1 = -0,3$ V durante $t_1 = 30$ s.

3.3. Sistema Rh/HOPG

3.3.1. Estudios electroquímicos

La electrodeposición de Rh sobre HOPG a partir de una solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, fue evaluada utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. En la Figura 3.13, se presenta el voltamperograma para la deposición de Rh, registrado en la región de potenciales $-1,0 \leq E / \text{V vs ECS} \leq 0,1$, el cual exhibe características similares al reportado en la literatura para un sustrato de grafito pirolítico [17,18] y para CV [19,20]. Durante el barrido catódico se observa el pico característico de la deposición de Rh (I) a $E_{\text{I}} = -0,35 \text{ V}$, seguido por el pico de adsorción de hidrógeno atómico (II) a $E_{\text{II}} = -0,45 \text{ V}$, previo al desprendimiento de H_2 (III) a $E_{\text{III}} = -0,98 \text{ V}$. En sentido anódico se observan los picos correspondientes a la oxidación y desorción de hidrógeno (IV y V) ubicados a $E_{\text{IV}} = -0,88 \text{ V}$ y $E_{\text{V}} = -0,3 \text{ V}$, respectivamente. En la región de potenciales estudiada, no se observaron procesos anódicos relacionados a la disolución del Rh, debido a que este metal se pasiva formando una capa de óxido que previene su disolución. A partir del segundo ciclo del voltamperograma se observa que la deposición se inicia a una menor sobretensión (comenzando a $E = -0,1 \text{ V}$, es decir unos 0,12 V antes), corroborando de esta manera la presencia de un depósito metálico residual sobre la superficie del HOPG.

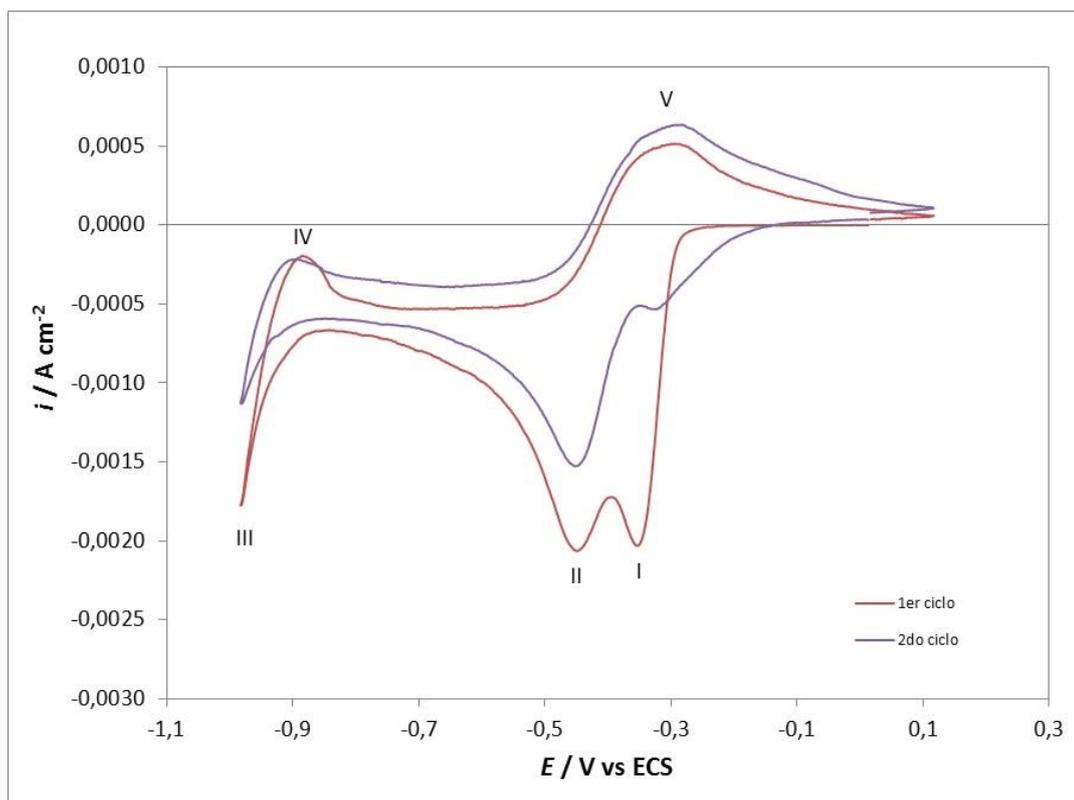
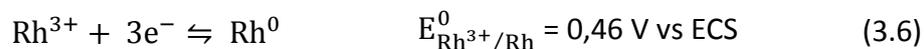


Figura. 3.13. Voltamperograma cíclico para el sistema HOPG/5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl. $|dE/dt| = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

El Rh metálico puede ser obtenido a partir de diferentes sales. En los estudios presentados en esta Tesis se empleó la sal Na_3RhCl_6 , la cual en solución forma diferentes especies solubles del tipo $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$, siendo $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ y $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ las especies predominantes [20]. Pletcher y Urbina demostraron que a pesar de la presencia de diferentes iones complejos, la electroquímica de la reacción es muy simple dado que sólo se observa un único pico pronunciado para la reducción del metal, siendo la reacción involucrada:



donde E^0 es el potencial estándar de la reacción a $T = 298\text{K}$ [21].

3.3.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Rh sobre HOPG

3.3.2.1. Mecanismo de nucleación y crecimiento

De manera análoga a lo presentado anteriormente para el sistema Pd/HOPG, el mecanismo de nucleación y crecimiento de Rh sobre HOPG fue estudiado por medio de la técnica del simple escalón de potencial, desde un valor inicial $E_0 = 0$ V y aplicando distintos valores de sobretensión ($\eta = E - E_{CO}$; siendo $E_{CO} \approx -0,035$ V vs ECS), durante un tiempo t . En la Figura 3.14 se puede observar la familia de transitorios $i-t$ para este sistema. La forma que presentan estos transitorios de corriente es característica de un proceso de nucleación 3D y un crecimiento controlado por difusión de las especies electroactivas [15]. Se observa un aumento de densidad de corriente por formación y crecimiento de núcleos de Rh, hasta que se alcanza un máximo, en el cual se produce el solapamiento de las zonas de difusión de los núcleos individuales y una vez que esto ocurre, la corriente cae de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, siguiendo la ecuación de Cottrell [22,23].

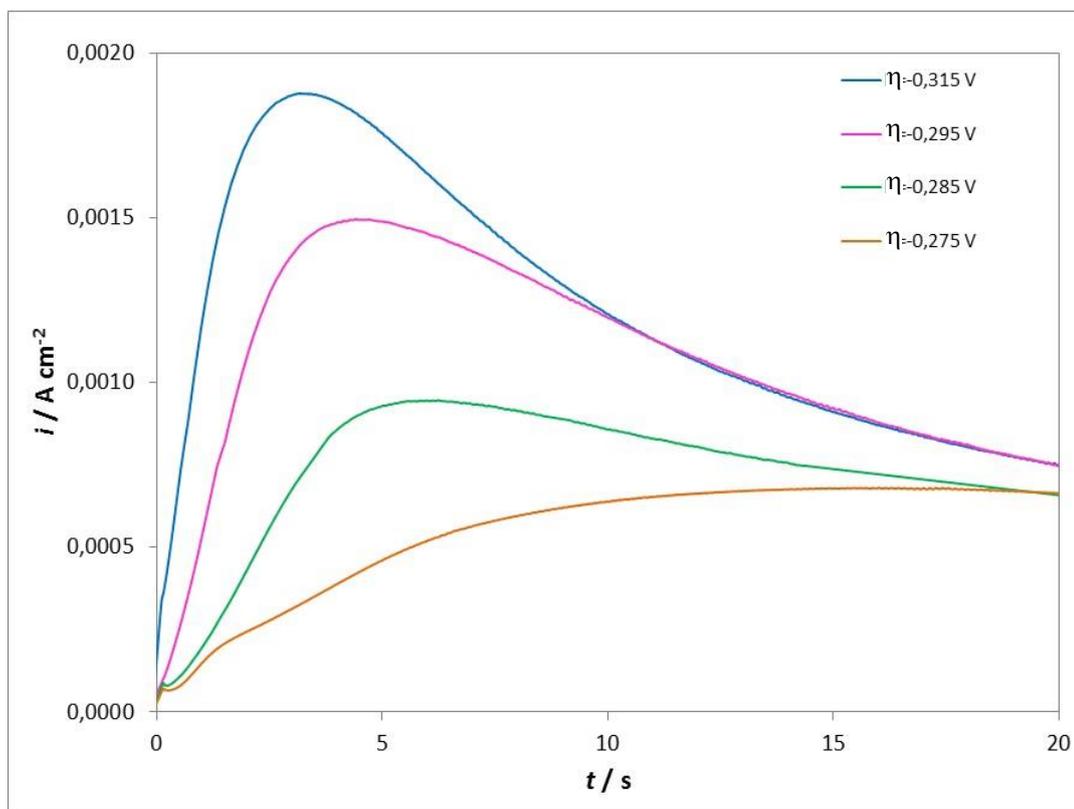


Figura 3.14. Familia de transitorios de corriente potencioestáticos para la nucleación de Rh sobre HOPG, en función de la sobretensión aplicada, a partir de una solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl.

En la Figura 3.15 se presentan los transitorios de corriente adimensionalizados junto con las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva según el modelo de Sharifker y Hills [15], obtenidas a partir de las ecuaciones 1.23 y 1.24. Analizando la figura se puede observar que en la región de potenciales estudiada, la nucleación de Rh presenta un comportamiento intermedio entre ambos casos límite, tendiendo preferentemente a ser progresiva a menores valores de sobretensión.

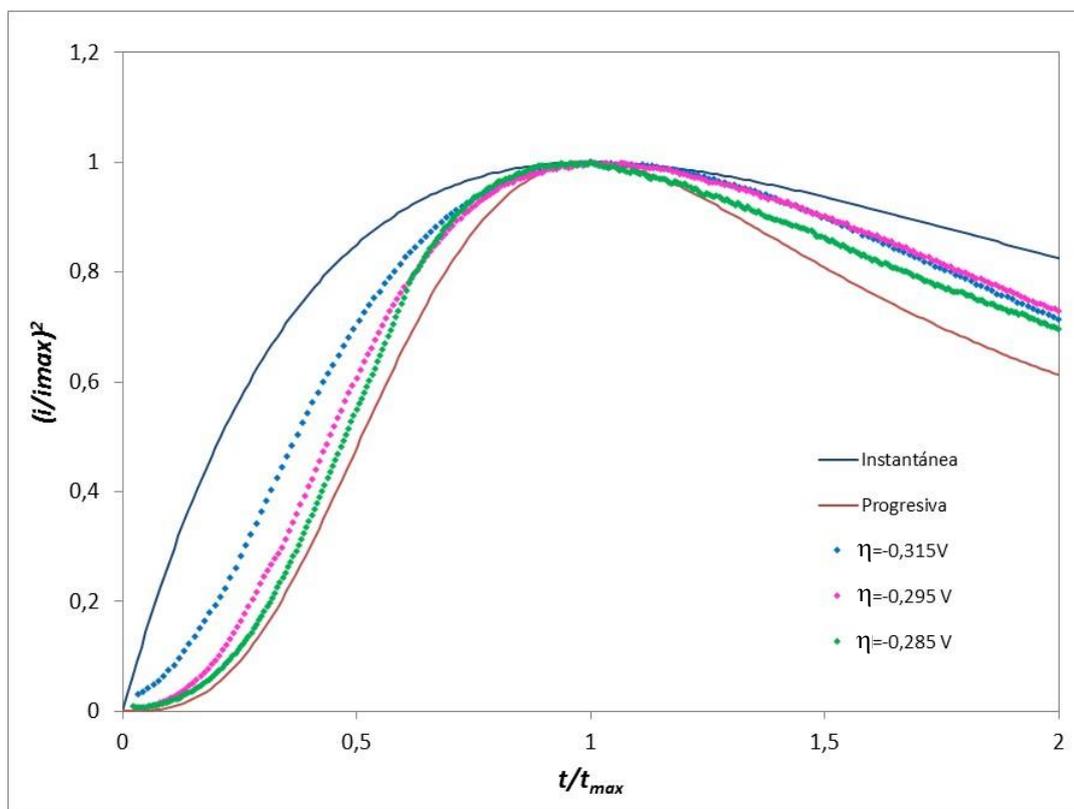


Figura 3.15. Curvas teóricas para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea junto con los datos experimentales adimensionalizados, para el rango de sobretensiones elegido.

El coeficiente de difusión (D) se calculó graficando los datos de i vs $t^{-1/2}$ para el transitorio de corriente de mayor sobretensión, donde se obtiene una recta y a partir de su pendiente se puede calcular $D = 3,60 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor que está en concordancia con lo reportado por otros autores para el Rh en condiciones similares [17,18].

3.3.2.2. Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento

Dado que la electrodeposición de Rh sobre HOPG corresponde a un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, se empleó el modelo de Heerman y Tarallo [16] para el cálculo de la constante de velocidad de nucleación, A , y el número de sitios activos, N_0 .

En la Tabla 3.3 se presentan los valores obtenidos para dichos parámetros cinéticos (N_o y A).

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos calculados según el modelo de Hermann y Tarallo para la deposición de Rh sobre HOPG.

η / V	A / s^{-1}	N_o / cm^{-2}
-0,315	0,41	$3,61 \times 10^5$
-0,295	0,38	$1,95 \times 10^5$
-0,285	0,36	$1,68 \times 10^5$
-0,275	0,33	$4,83 \times 10^4$

A partir de estos resultados se evidencia que los parámetros cinéticos A y N_o aumentan con la sobretensión aplicada. El aumento de N_o implica que un mayor número de sitios sobre el sustrato resultan energéticamente activos cuando η se incrementa.

3.3.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Rh sobre HOPG

El estudio morfológico de los depósitos de Rh se llevó a cabo mediante AFM ex-situ. Dichos depósitos fueron preparados aplicando escalones simples de potencial bajo dos condiciones distintas: variando la sobretensión para un determinado tiempo de deposición y variando este tiempo para una dada sobretensión.

En la Figura 3.16 se presenta la secuencia de imágenes representativas registrada luego de aplicar un escalón simple de potencial hasta $\eta_1 = -0,26 V$ y $-0,29 V$, durante $t_1 = 15 s$. En el primer caso, los cristales de Rh son escasos ubicándose

preferentemente sobre los bordes de escalón del HOPG de manera aislada. Presentan una morfología claramente cuasi-hemisférica 3D, con diámetros de alrededor de 250 nm y una altura máxima de 35 nm. Si en cambio, se aplica un escalón hasta $\eta_1 = -0,29$ V, se puede ver claramente que la densidad de núcleos aumenta de manera considerable, formándose aglomerados que aún insinúan seguir los bordes de escalón.

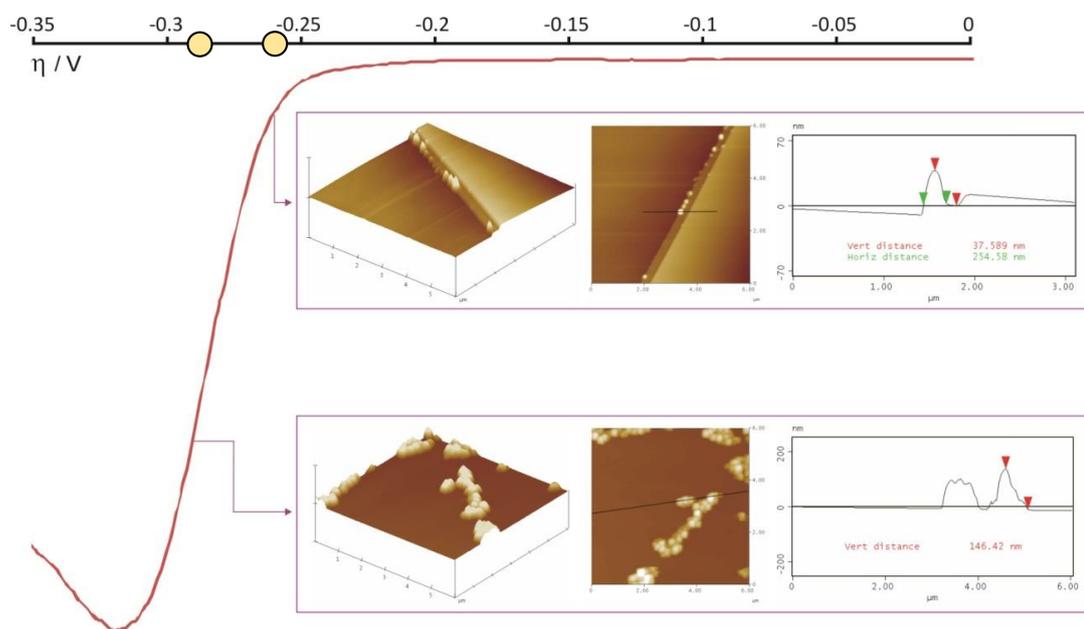


Figura 3.16 Imágenes AFM ex-situ del depósito de Rh sobre HOPG, luego de aplicar las siguientes sobretensiones: $\eta_1 = -0,26$ V y $-0,29$ V; durante $t_1 = 15$ s.

Estos aglomerados se forman tanto por coalescencia de los cristales como por la nucleación de nuevos depósitos sobre los formados en los segundos iniciales, evidenciando el carácter progresivo de la nucleación. La morfología es cuasi-hemisférica 3D y, en este caso, la altura máxima registrada fue de 146 nm.

Analizando ahora la deposición de Rh para una sobretensión constante ($\eta_1 = -0,29$ V) durante diferentes tiempos $t_1 = 2, 5$ y 15 s (Figura 3.17), se observa que los cristales nuevamente se encuentran alineados preferentemente sobre los bordes de

escalón. A tiempos cortos de deposición ($t_1 = 2$ s) se registró una cantidad de depósito discreta, con una amplia variedad de tamaños, siendo la altura máxima registrada de 17 nm.

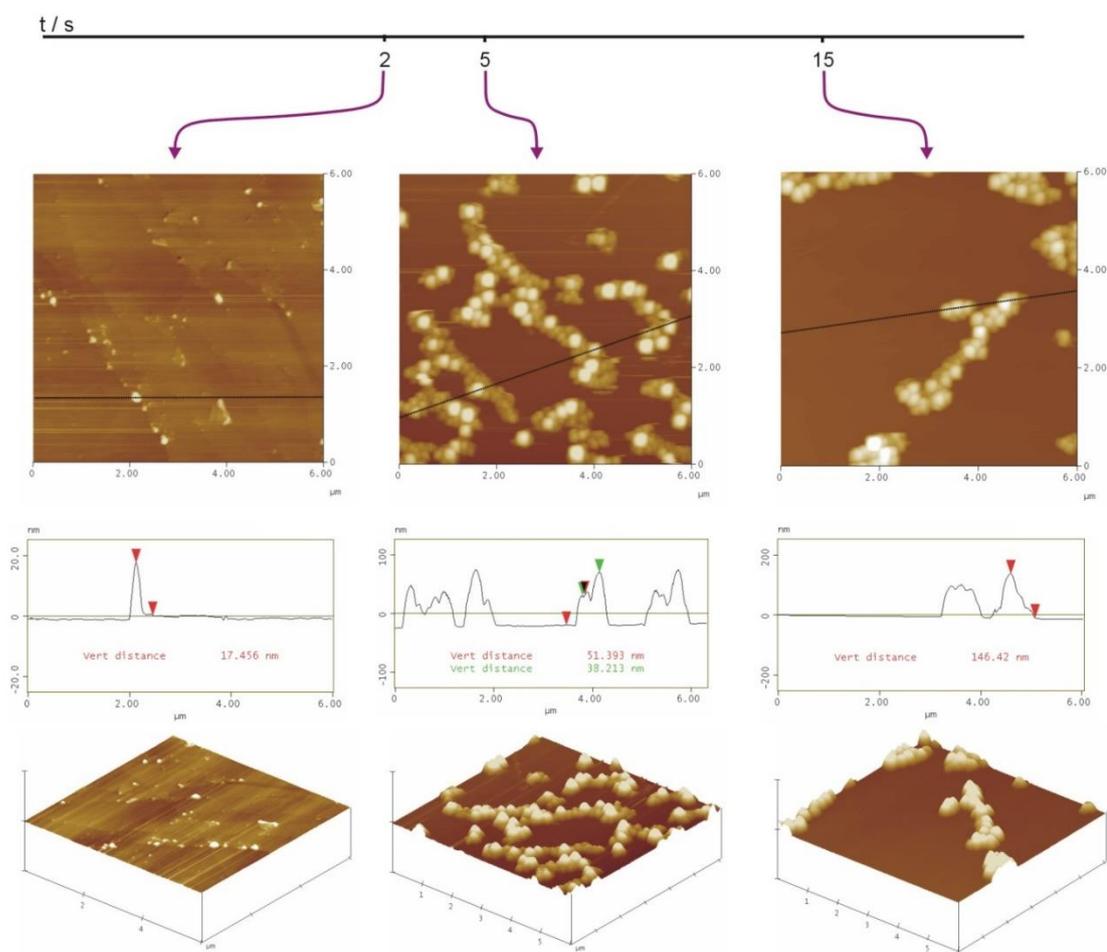


Figura 3.17. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Rh sobre HOPG, luego de aplicar un escalón simple de potencial a $\eta_1 = -0,29$ V durante diferentes tiempos $t_1 = 2$ s, 5 s y 15 s, según se indica en la figura.

Esta morfología es típica de un proceso de nucleación progresiva, y concuerda con lo inferido en párrafos previos a partir de los modelos de nucleación y crecimiento. A tiempos mayores ($t_1 = 5$ s), la cantidad de Rh depositado se incrementa notablemente formándose aglomerados que exceden los bordes de escalón. Estos aglomerados se

originan por el crecimiento lateral de los cristales y por la nucleación de nuevos cristales sobre los previamente depositados (zonas más blancas de la imagen). A partir del corte transversal se puede ver claramente que el primer depósito alcanza los 50 nm de alto, y el que nucleó sobre éste es de alrededor de 40 nm. Además, se registran algunos cristales sobre las terrazas del HOPG. Finalmente, para $t_1 = 15$ s este efecto se acentúa y los nuevos núcleos cubren casi por completo al depósito previo, alcanzando los 146 nm de alto.

3.3.4. Deposición espontánea de Rh sobre HOPG

Actualmente, se han publicado diversos trabajos donde se ha demostrado que el Pt puede depositarse espontáneamente sobre sustratos carbonosos, incluido el HOPG [24-26], pero hasta el momento, este fenómeno no ha sido observado para el Rh sobre dichos sustratos. Por tal motivo, se decidió investigar si la deposición de nanopartículas de Rh ocurre sobre HOPG sin la aplicación de un potencial externo.

Primeramente, se trató de demostrar si el fenómeno tiene lugar sin activación previa del sustrato. El experimento consistió en sumergir al electrodo de HOPG recién exfoliado en la solución conteniendo iones Rh^{3+} durante distintos tiempos de inmersión, y su posterior observación por AFM ex-situ para corroborar la presencia de depósitos metálicos. Las imágenes de AFM registradas sin activación previa del HOPG sólo muestran al sustrato libre de depósitos aún para tiempos muy prolongados de deposición (6h). Al no evidenciarse deposición alguna, se decidió activar electroquímicamente al HOPG, procedimiento que se llevó a cabo siguiendo dos caminos diferentes, como se detalla a continuación.

En primer lugar, se procedió a realizar la activación del electrodo en una solución 0,5 M H_2SO_4 . Esta activación consiste en polarizar al electrodo a un potencial muy positivo ($E_1 = 1,62$ V) durante $t_1 = 300$ s, seguida de un barrido catódico hasta $E_2 = -0,3$ V a una velocidad de barrido $\left| dE/dt \right| = 10$ mV s^{-1} . Es sabido que el tratamiento electroquímico previo mejora el comportamiento de adsorción del electrodo carbonoso porque se generan grupos funcionales que contienen oxígeno sobre la superficie [27]. Como consecuencia, se incrementan los sitios reductores principalmente a lo largo de los bordes de escalón, en los cuales se favorece la transferencia electrónica. Inmediatamente después de activado, se sumerge el sustrato de HOPG en una solución 0,01 M Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl (pH = 3) durante $t = 1$ h. Cabe destacar que la concentración de Rh se duplicó frente a la empleada para el estudio electroquímico de manera de contribuir a la deposición espontánea. Este proceso de deposición de Rh/HOPG_{activ} fue controlado registrando la dependencia del potencial a circuito abierto (PCA) con el tiempo (Figura 3.18).

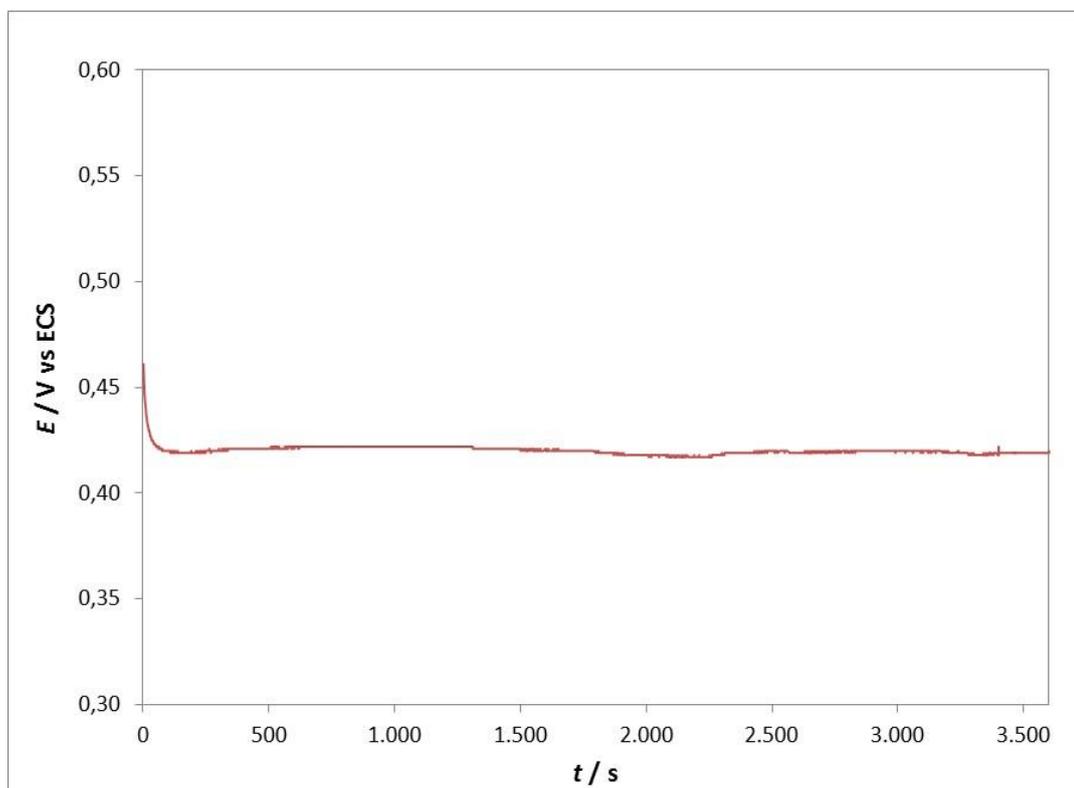
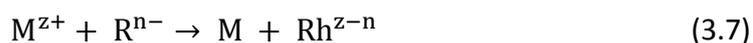


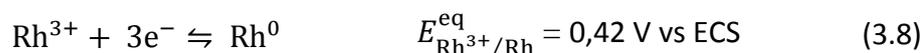
Figura 3.18. Evolución del potencial a circuito abierto (PCA) con el tiempo para HOPGact en 0,01 M Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl.

Se observó que el PCA alcanza rápidamente un valor constante y cercano al potencial de equilibrio de la cupla redox Rh^{3+}/Rh ($E_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}}^{\text{eq}} \approx 0,42$ V vs ECS) indicando que aunque en el electrolito están presentes distintas especies de Rh(III) formando complejos del tipo $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$, como fuera mencionado en la sección 3.3.1, la deposición espontánea de cristales de Rh es posible.

Se sabe que la deposición espontánea está relacionada con procesos de óxido-reducción que ocurren en la interfase electrodo-solución en ausencia de un campo eléctrico externo, y por lo tanto, la deposición espontánea resulta de una reacción redox entre los sitios reductores del HOPG_{act} ($\text{R}^{\text{n-}}$) y los cationes ($\text{M}^{\text{z+}}$):



donde la reducción del ión metálico en estudio involucra un único paso:



Los depósitos de Rh formados espontáneamente sobre HOPG_{act} fueron caracterizados por SEM-EDX (Figura 3.19) y AFM (Figura 3.20). La micrografía SEM (Figura 3.19a) muestra cristales de diversos tamaños y formas, generando principalmente grandes aglomerados. El análisis EDX (Figura 3.19b) mostró las señales correspondientes al C (sustrato) y al Rh, confirmando la naturaleza de los depósitos.

La morfología y ubicación de los depósitos más pequeños fueron observadas con mayor detalle usando AFM ex-situ (Figura 3.20). El área analizada presenta una alta densidad de cristales pequeños, ubicados sobre toda la superficie y con una altura máxima que alcanza los 22 nm. Estos cristales se depositaron preferentemente en los bordes de escalón del sustrato, que actúan como sitios activos para la nucleación, formando estructuras unidimensionales de tamaños diferentes (Figura 3.20.a).

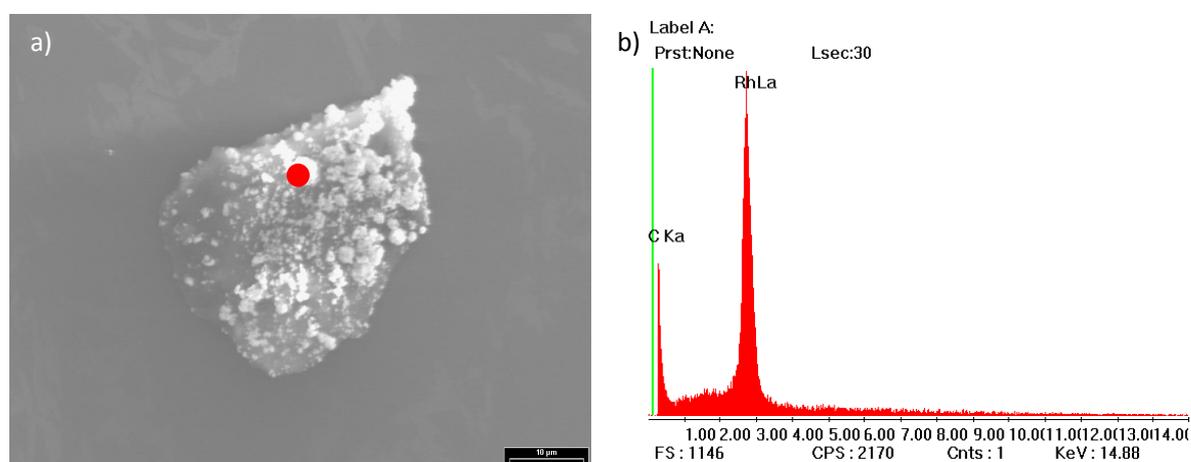


Figura 3.19. a) Micrografía SEM de los nanocristales de Rh obtenidos espontáneamente y b) espectro EDX correspondiente. El círculo rojo indica dónde se efectuó el análisis EDX.

Sin embargo, en algunas zonas de la superficie se observaron aglomerados (Figura 3.20.b), donde nuevos cristales se generaron sobre aquellos depositados previamente. Este tipo de morfología es consistente con un crecimiento 3D como fue evidenciado mediante SEM (cf. Figura 3.19.a) y está en concordancia tanto con lo descrito anteriormente para los cristales de Rh generados en forma electroquímica, a diferentes potenciales, sobre el electrodo de HOPG no activado, como así también con lo reportado por Brylev y col. [17]

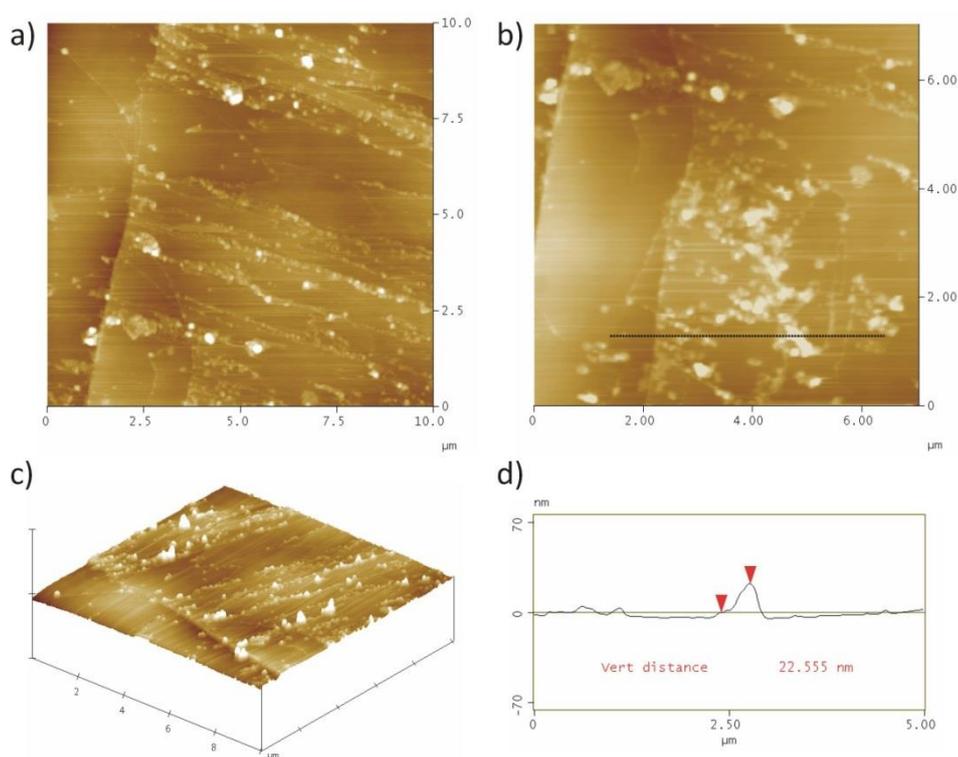


Figura 3.20. Imágenes AFM de nanocristales de Rh, a diferentes magnificaciones, mostrando principalmente a) estructuras unidimensionales sobre los bordes de escalón, b) aglomerados metálicos, c) vista 3D, d) corte transversal en la línea indicada en b).

Para analizar la influencia del método de activación del HOPG en la morfología del depósito logrado, se decidió emplear otra técnica de activación. Como se mencionó

en la introducción de esta Tesis (sección 1.6.1), el grupo de Penner [28,29] desarrolló la técnica ESED para electrodepositar nanoalambres de algunos metales sobre HOPG, en la cual se aplica un primer escalón de potencial para la activación del sustrato y se realiza directamente en el electrolito conteniendo el ion metálico a depositar. Teniendo presente este procedimiento, resulta interesante evaluar qué pasa si luego de esta activación no se sigue un camino electroquímico sino de deposición espontánea. Para ello, se sumergió al electrodo recién exfoliado en 0,01 M Na_3RhCl_6 + 0,1 M HCl (pH = 0,45), e inmediatamente se polarizó a $E_1 = 0,8$ V durante $t_1 = 5$ s. Una vez transcurrido ese tiempo se eliminó el potencial externo, registrándose la variación del PCA con el tiempo de inmersión. En la Figura 3.21 se presenta el PCA registrado para un tiempo de inmersión de 6 h. Este valor de tiempo fue seleccionado para poder evaluar una cantidad apreciable de depósito, ya que cuando el tiempo fue menor se detectó una cantidad pequeña de cristales sobre el sustrato. Puede observarse que se alcanza un valor constante, muy similar al presentado en la Figura 3.18 para la primera rutina de activación evaluada. Este resultado es indicativo de que el mecanismo de reacción es el mismo en ambos casos presentados.

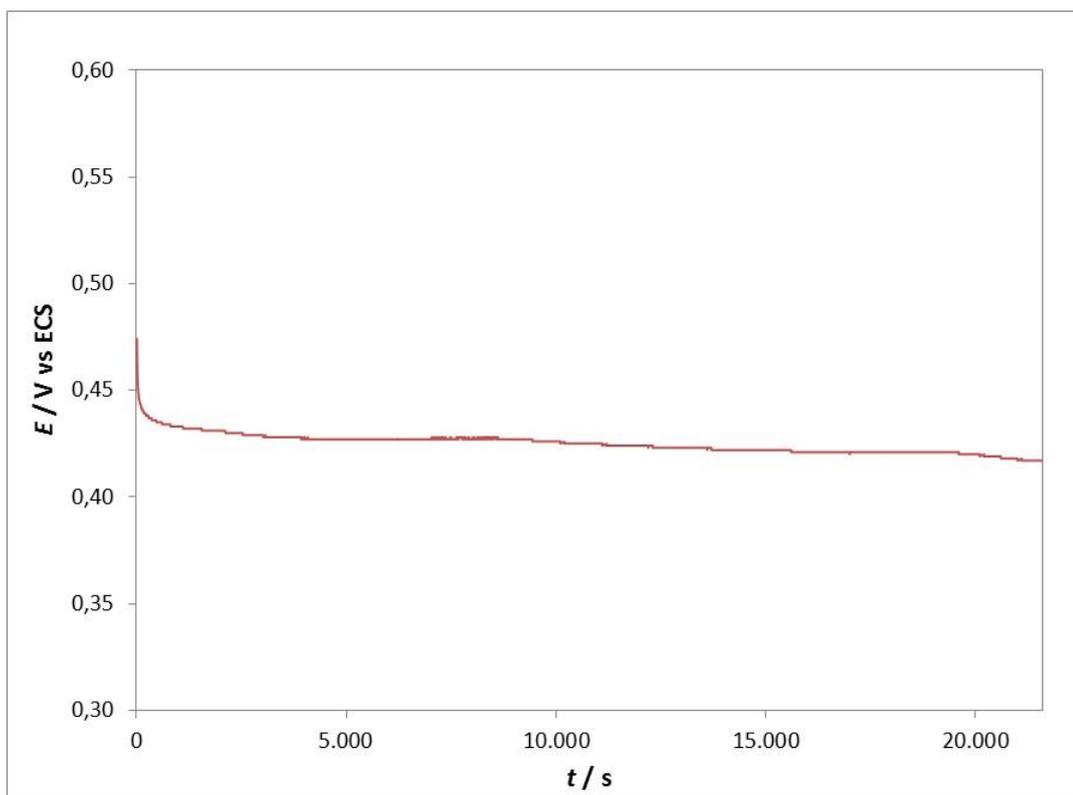


Figura 3.21. Evolución del potencial a circuito abierto (PCA) con el tiempo para el HOPG_{act} en 0,01M Na₃RhCl₆ + 0,1 M HCl.

Los depósitos de Rh formados espontáneamente fueron caracterizados mediante SEM y AFM ex-situ. Las micrografías SEM permiten observar claramente los depósitos de Rh generados y el análisis EDX confirma la naturaleza de los mismos (Figura 3.22).

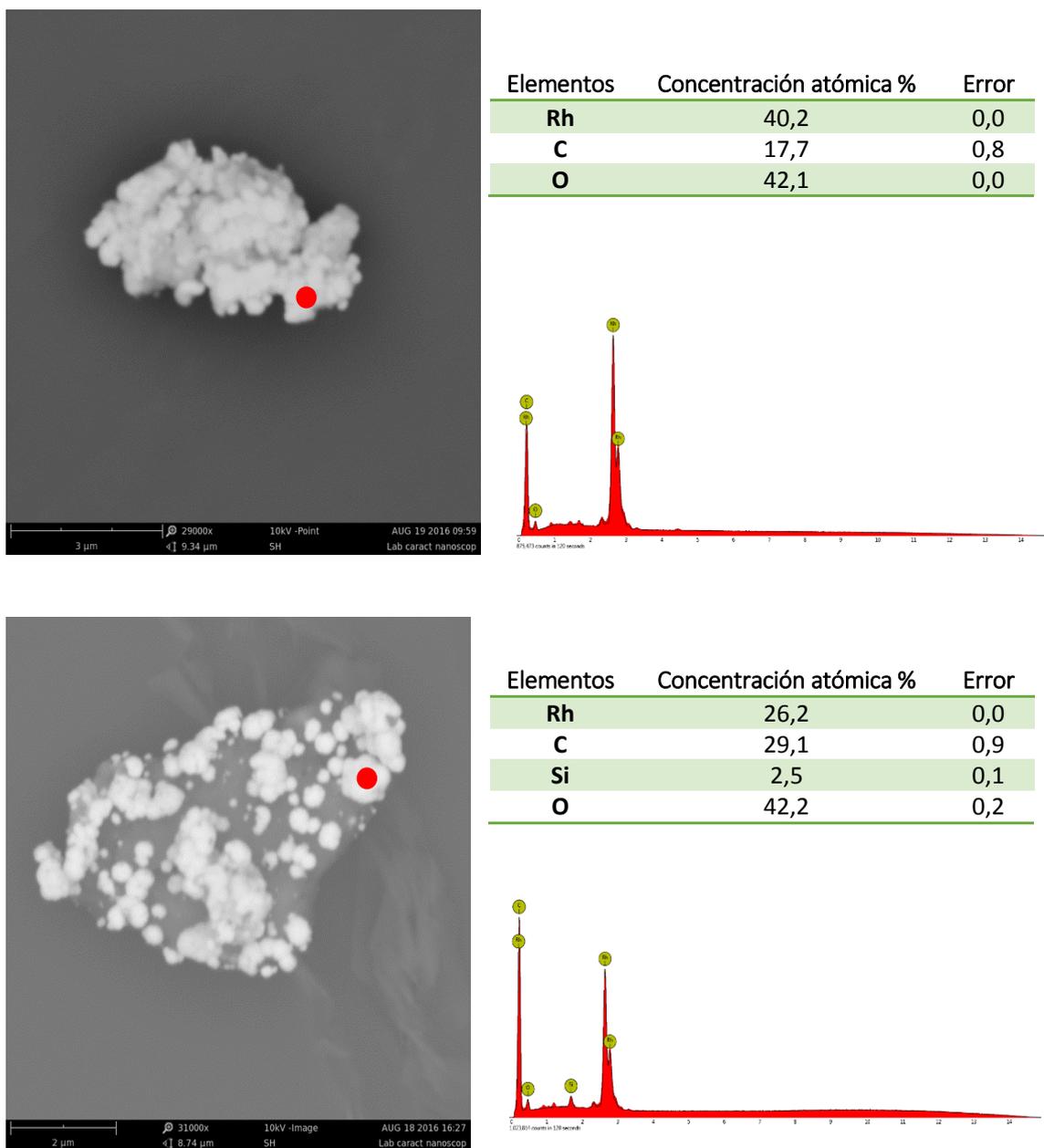


Figura 3.22. Análisis SEM-EDX de los cristales de Rh obtenidos espontáneamente sobre HOPG_{act} luego de un tiempo de inmersión de 6 h, en dos zonas diferentes del electrodo. Los círculos rojos indican dónde se efectuó el análisis EDX.

Con el objetivo de lograr más detalle en la morfología de los cristales más pequeños, se empleó AFM. En la Figura 3.23 puede verse que los cristales de Rh se

depositan preferentemente a lo largo de los bordes de escalón del sustrato y poseen diferentes tamaños, no superando los 25 nm de alto. En algunas zonas se puede apreciar que las partículas tienden a solaparse formando pequeños aglomerados.

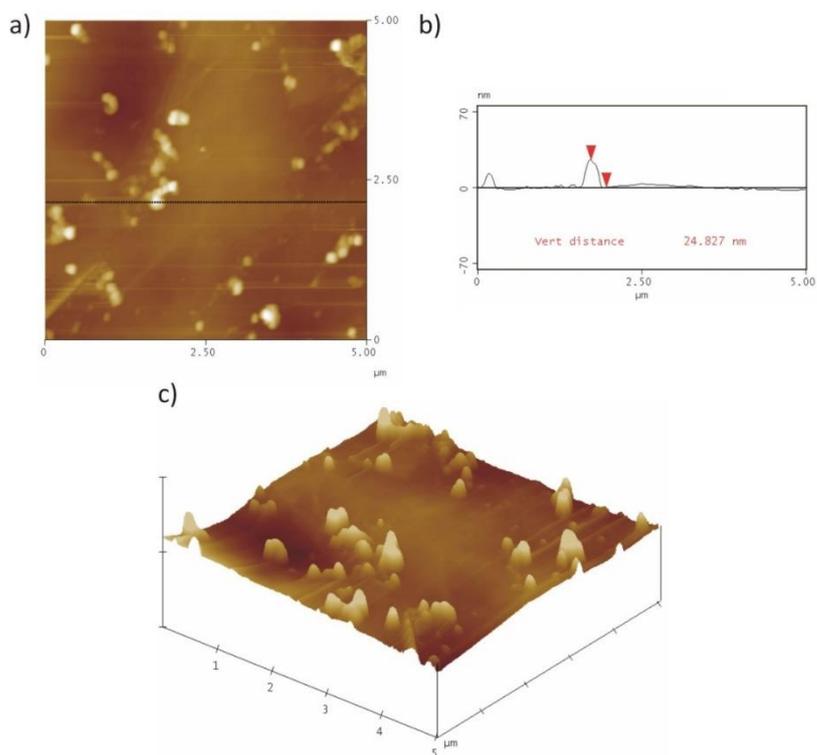


Figura 3.23. Imágenes AFM de los cristales de Rh obtenidos por deposición espontánea, luego de 6 h de inmersión, mostrando: a) vista 2D, b) corte transversal indicando altura del depósito, c) vista 3D.

Finalmente, se puede concluir que la deposición espontánea de Rh sobre HOPG activado efectivamente ocurre, y que el depósito logrado es muy similar para ambas rutinas de activación, necesitando tiempos largos de inmersión (mayores para el segundo método analizado) y formando mayoritariamente aglomerados de cristales.

3.4. Sistema Pd/CV

3.4.1. Estudios electroquímicos

La electrodeposición de Pd sobre CV fue evaluada inicialmente, al igual que en el sistema Pd/HOPG (sección 3.2), mediante voltamperometría cíclica, a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄ (pH = 2,6). La Figura 3.24 muestra los primeros dos ciclos obtenidos en la región de potenciales $-0,3 \leq E / V \leq 1,1$. Durante el barrido catódico, se observa, en primer lugar, el pico de densidad de corriente característico de la deposición de paladio (I) a $E_I = 0,18$ V, seguido por los picos de adsorción de hidrógeno atómico (II) sobre los cristales de Pd recién depositados y de desprendimiento de H₂ (III), ubicados a $E_{II} = -0,25$ V y $E_{III} = -0,29$ V, respectivamente. En sentido anódico, se observan los picos correspondientes a la oxidación ($E_{IV} = -0,22$ V) y desorción ($E_V = -0,18$ V) de hidrógeno (IV, V), evidenciándose además un aumento de densidad de corriente, a partir de $E_{VI} = 0,5$ V, asociado a la oxidación del paladio (VI) previamente depositado. Nuevamente, no se registraron picos que pudieran asociarse con una deposición a subpotencial, indicando una interacción débil Pd-CV, por lo que la deposición ocurre siguiendo el mecanismo de Volmer-Weber. La respuesta voltamperométrica muestra además, un potencial de "crossover", $E_{CO} \approx 0,47$ V vs ECS, como así también una histéresis entre las ramas anódica y catódica, características típicas de los procesos de nucleación y crecimiento [13].

En el segundo ciclo, se puede apreciar que la sobretensión requerida para la formación de cristales de Pd es menor (comenzando unos 0,2 V antes), lo cual se debe a que durante el barrido anódico la disolución de los depósitos no es completa,

actuando éstos como sitios activos para la subsiguiente deposición metálica. El comportamiento voltamperométrico observado es similar al registrado para la electrodeposición de Pd sobre un sustrato de HOPG y a lo reportado previamente para este sistema [14,30].

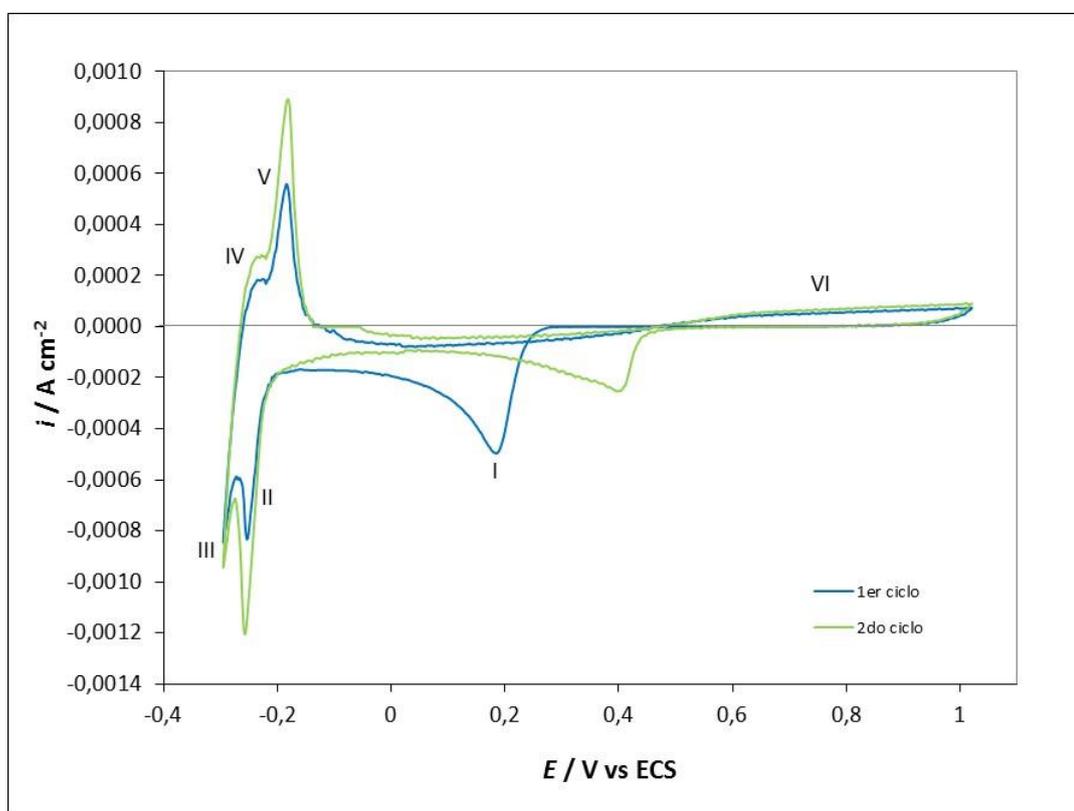


Figura. 3.24. Voltamperograma cíclico para el sistema CV/1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.
|dE/dt| = 10 mV s⁻¹.

3.4.2. Cinética de Nucleación y Crecimiento de Pd sobre CV

3.4.2.1. Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

La nucleación y crecimiento de Pd sobre CV fue estudiada usando la técnica de simple escalón de potencial (ver sección 2.3). En la Figura 3.25 se muestra la familia de transitorios de corriente potenciostáticos registrados para este sistema. Para ello, se

partió de un potencial suficientemente positivo ($E_0 = 0,7$ V) y se aplicaron distintos sobrepotenciales en la zona donde se verifica la deposición metálica. La respuesta i vs t obtenida es similar a la mostrada para HOPG, siendo característica de un proceso de nucleación 3D y crecimiento controlado por la difusión de especies electroactivas.

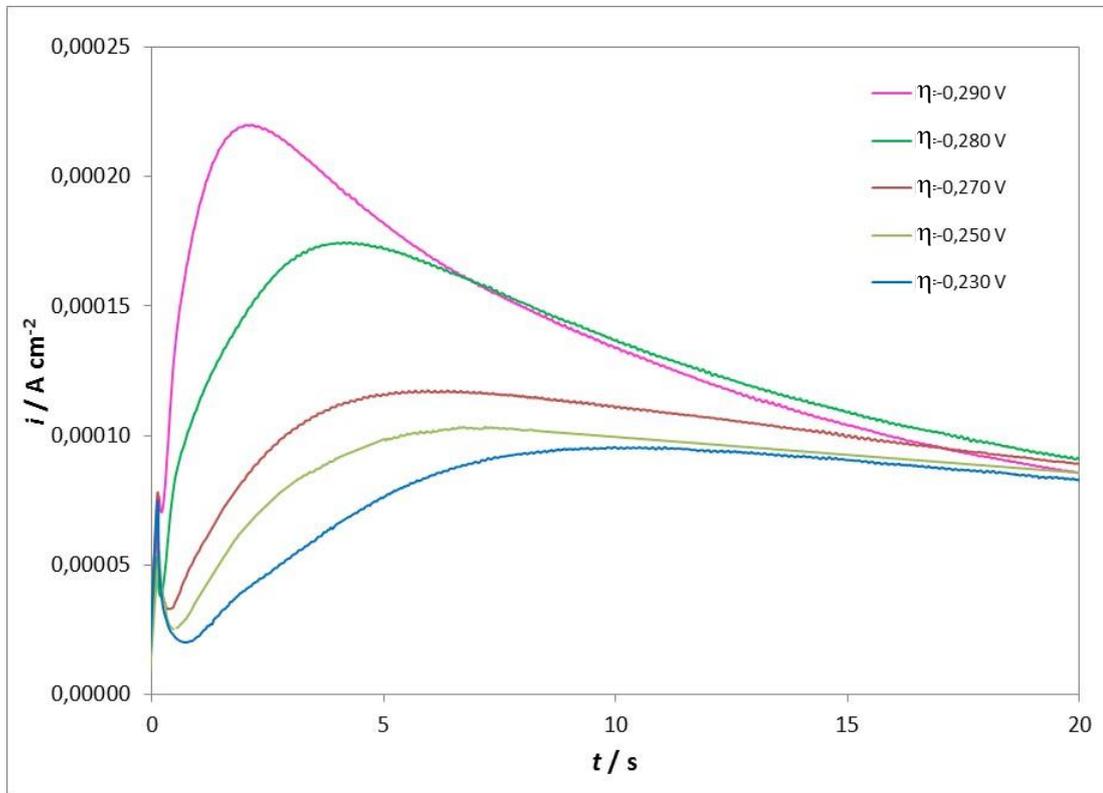


Figura 3.25. Familia de transitorios de corriente potencioestáticos para la nucleación de Pd sobre CV, a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.

Posteriormente, se procedió a determinar qué tipo de nucleación presenta este sistema, y para ello se adimensionalizaron los datos de los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente y se los comparó con los transitorios teóricos calculados con el modelo de Sharifker y Hills para la nucleación instantánea y progresiva (ecuaciones 1.23 y 1.24). A partir de la Figura 3.26 se puede ver que la cinética de nucleación de Pd sobre CV presenta un comportamiento inicial intermedio entre ambos

casos límite. A medida que aumenta el tiempo de deposición, se observa un comportamiento más instantáneo, donde los núcleos formados previamente incrementarían sólo su tamaño y no su densidad, ya que no se crearían nuevos sitios de nucleación [30].

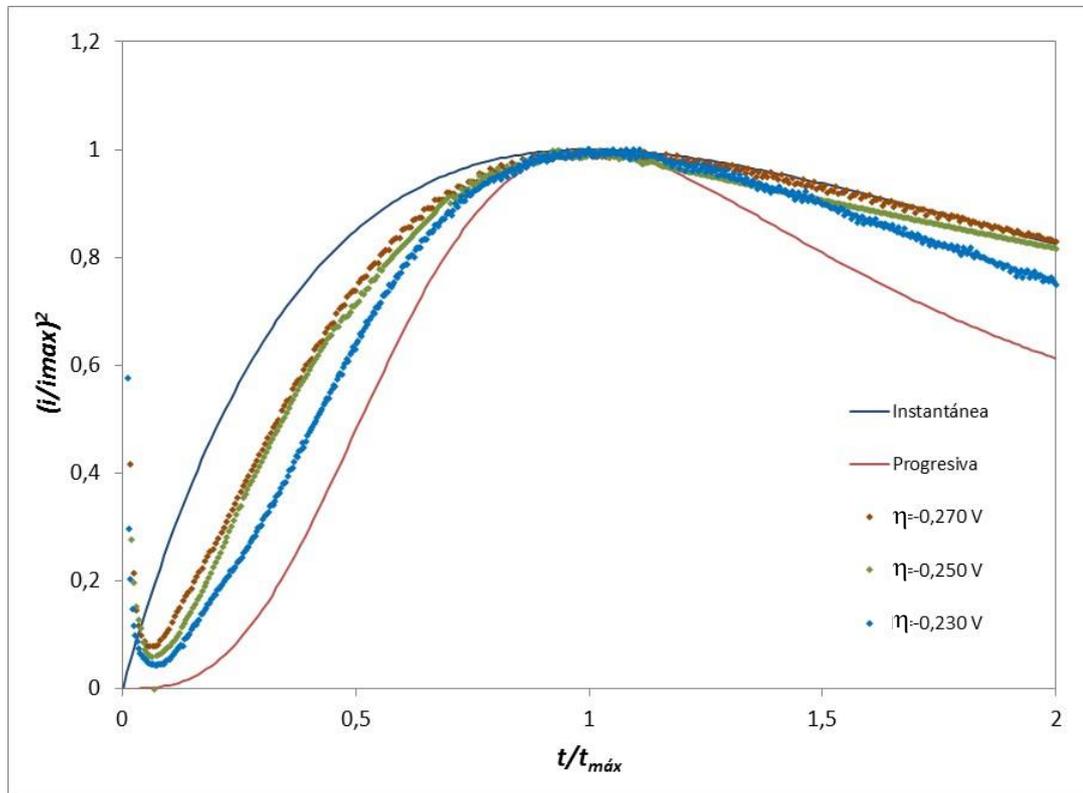


Figura. 3.26. Deposición de Pd sobre CV: comparación de las curvas adimensionales de los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente con las teóricas calculadas según el modelo de Sharifker y Hills.

Como se mencionó anteriormente, los transitorios de corriente potencioestáticos presentan un aumento de densidad de corriente por la formación y crecimiento de núcleos de Pd. En etapas posteriores, la densidad de corriente alcanza un máximo y luego cae con una dependencia de $t^{-1/2}$, según la ecuación de Cottrell para difusión planar semiinfinita. A partir del ajuste de los datos experimentales, utilizando el

transitorio de corriente para $\eta = -0,290$ V, se obtuvo un valor del coeficiente de difusión para las especies de Pd, $D = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en concordancia con el obtenido para el sistema Pd/HOPG y lo reportado por otros autores en condiciones similares [14].

3.4.2.2. Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento

Las curvas cronoamperométricas obtenidas para la deposición de Pd sobre CV pueden ser ajustadas por el modelo de Heerman y Tarallo [16] descrito por las ecuaciones 1.24 a 1.26 y de esta manera determinar la constante de velocidad de nucleación, A, y el número de sitios activos, N_0 . En la Tabla 3.4 se presentan los valores de los parámetros cinéticos calculados según el modelo mencionado.

Tabla 3.4: Parámetros cinéticos calculados según el modelo de Hermann y Tarallo para la deposición de Pd sobre CV.

η / V	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-0,290	3,50	$1,25 \times 10^6$
-0,280	2,35	$7,85 \times 10^5$
-0,270	2,30	$3,50 \times 10^5$
-0,250	1,50	$2,80 \times 10^5$
-0,230	0,75	$2,40 \times 10^5$

Al igual que para el sustrato de HOPG, se observa que los parámetros cinéticos A y N_0 aumentan a medida que el sobrepotencial aplicado se incrementa.

3.4.3. Estudio de la morfología de los depósitos de Pd sobre CV

Los depósitos generados sobre el sustrato de CV aplicando la técnica de escalones potencioestáticos fueron caracterizados por AFM ex-situ. La Figura 3.4 presenta imágenes de AFM del depósito de Pd sobre CV obtenido luego de aplicar un escalón simple de potencial, desde un valor inicial $E_0 = 0,7$ V hasta distintos valores de sobretensión ($\eta_1 = -0,25, -0,265$ y $-0,28$ V), manteniendo en todos los casos un tiempo de deposición de 12 s. Luego de aplicar un escalón a $\eta_1 = -0,25$ V, puede observarse la presencia de cristales de Pd de forma cuasi- hemiesférica, con un diámetro promedio de 247 nm y una altura de 40 nm, aislados y distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del CV, preferentemente sobre los defectos superficiales. Si se aplica un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,265$ V, puede observarse una mayor densidad de núcleos de distintos tamaños y la presencia de algunos pequeños aglomerados, formados por el crecimiento solapado de cristales muy próximos entre sí. Finalmente, a $\eta_1 = -0,28$ V, se logra que el sustrato se cubra totalmente y nuevos cristales crezcan sobre los depositados previamente.

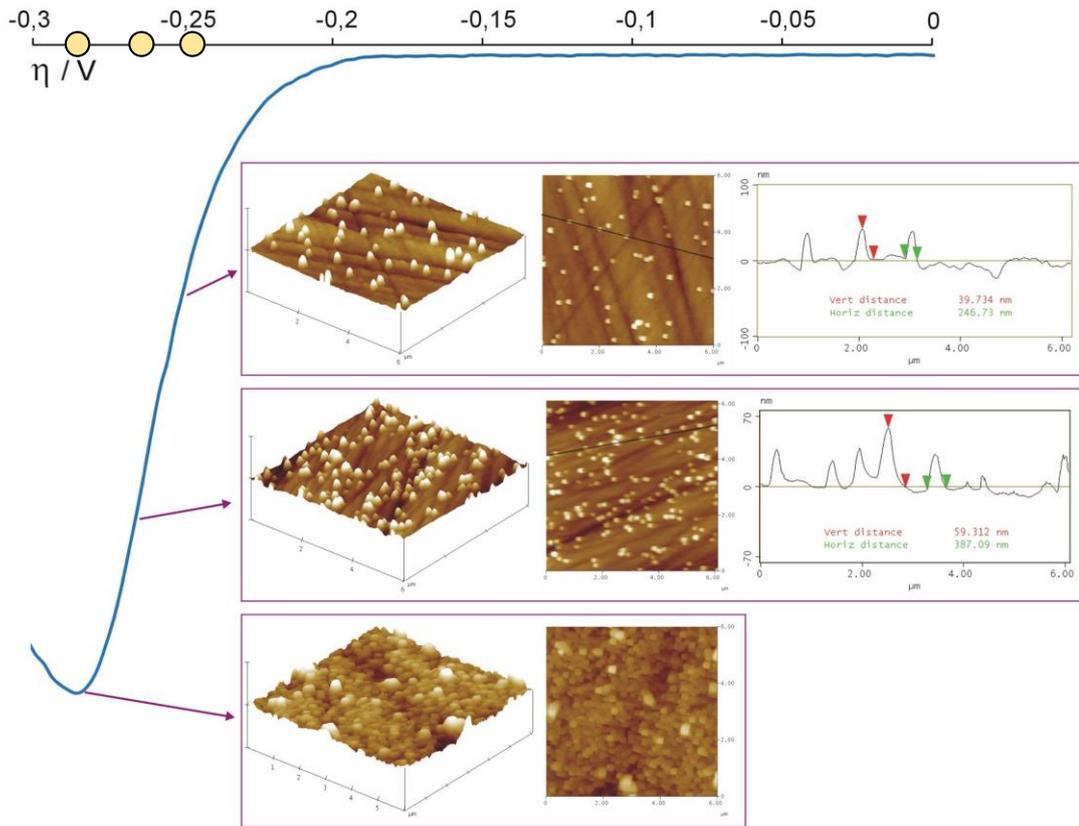


Figura 3.27. Imágenes AFM ex-situ de los depósitos de Pd sobre CV, luego de aplicar un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,25; -0,265; -0,28$ V, durante $t_1 = 12$ s. Solución: 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄.

En el análisis por AFM anterior, se caracterizaron los cristales de Pd sobre la superficie de CV obtenidos a distintos valores de sobretensión y manteniendo el tiempo de deposición constante. Resulta interesante también analizar el efecto de la variación del tiempo aplicado en la morfología observada para una sobretensión constante. La Figura 3.28 presenta una secuencia de imágenes de AFM obtenidas luego de realizar un escalón de potencial hasta $\eta_1 = -0,25$ V para diferentes tiempos de deposición: $t_1 = 10, 12$ y 15 s. En todos los casos, se registraron cristales cuasi-hemisféricos 3D, de diámetro promedio de 350 nm, ubicados de manera aislada y al azar, sobre las imperfecciones del sustrato. Se observa claramente que cuando el tiempo de deposición cambia de

10 s a 12 s, la cantidad de cristales aumenta considerablemente, mientras que el tamaño de los mismos permanece aproximadamente constante. Cuando el tiempo se incrementa hasta 15 s el mayor efecto se ve en el tamaño del depósito. Este resultado es concordante con lo sugerido por el modelo de Sharifker y Hills (ver Figura 3.3) mediante el cual se concluyó que a medida que aumenta el tiempo de deposición, el comportamiento tiende a ser más instantáneo, donde los núcleos formados previamente incrementan sólo su tamaño y no su densidad, no creándose nuevos sitios de nucleación. Esto es evidente a partir de la imagen correspondiente a $t_1 = 15$ s, donde se observa claramente que la densidad de núcleos es prácticamente la misma que para el caso de un tiempo de deposición menor. No ocurre lo mismo analizando el tamaño de los cristales, los cuales alcanzan un diámetro considerablemente superior a tiempos más largos (457 nm) y una altura que duplica a las registradas previamente (115 nm). Probablemente, los cristales de mayor tamaño crecen a expensas de los de menor tamaño que se ubican contiguos, por efecto de la difusión superficial.

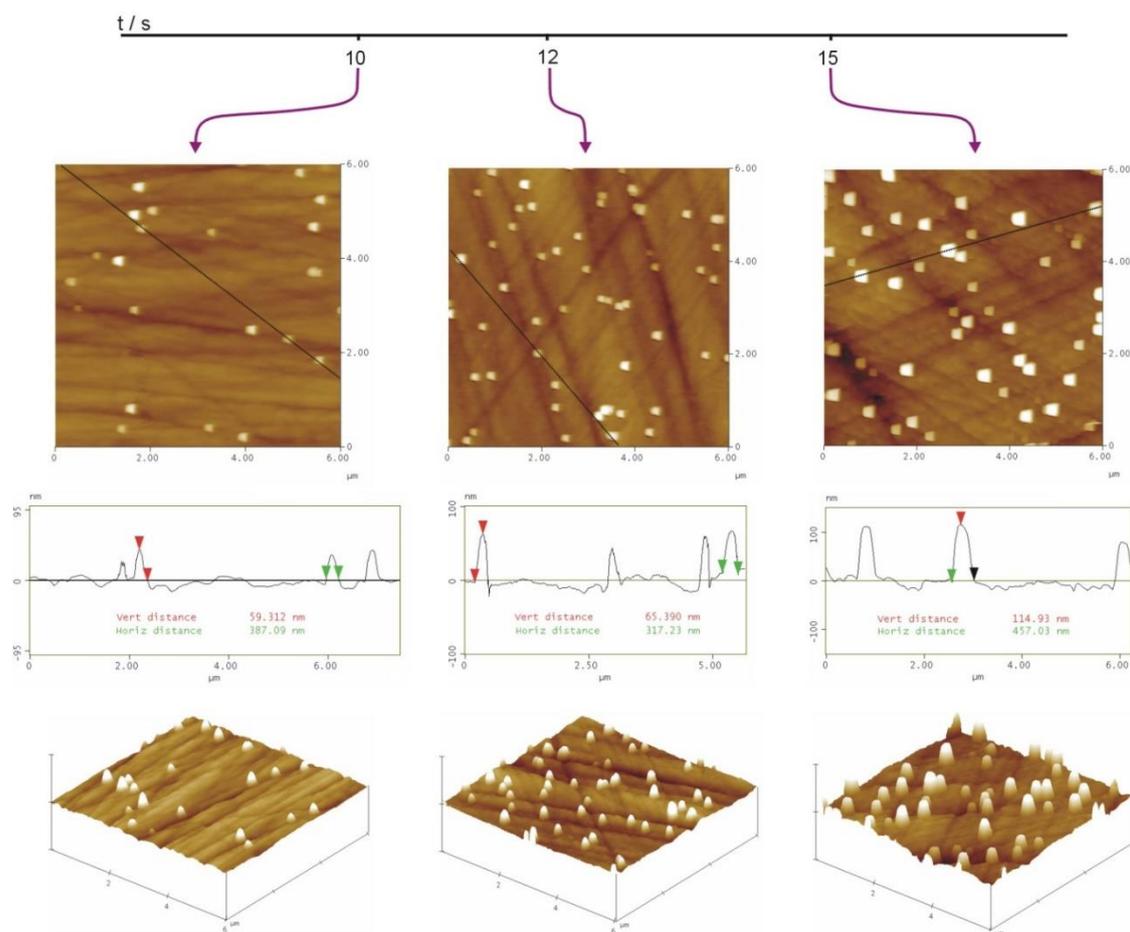
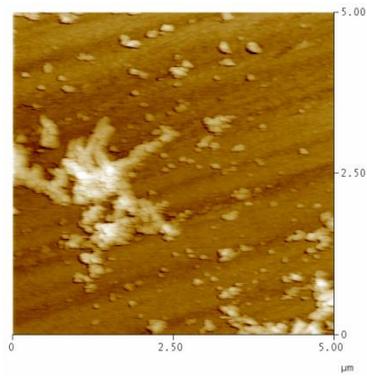


Figura 3.28. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Pd sobre CV, luego de aplicar un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,25$ V, durante diferentes tiempos $t_1 = 10, 12$ y 15 s; en 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + $0,1$ M Na₂SO₄.

Por último, cabe mencionar que en algunos experimentos también se han observado algunas singularidades para este sistema, como ser la formación de aglomerados con una estructura cuasi-dendrítica o de estrella (Figura 3.29.a) y la coalescencia de algunos cristales en determinadas zonas, especialmente a lo largo de líneas de pulido del sustrato bien definidas, tendiendo a la formación de estructuras unidimensionales, con una altura máxima de 120 nm (Figura 3.29.b).

a)



b)

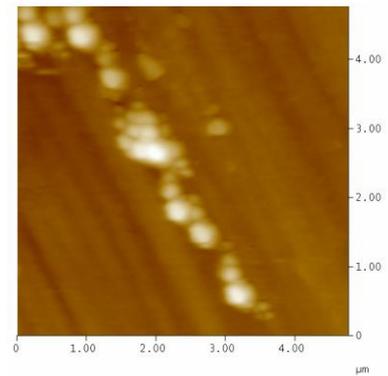


Figura 3.29. Imágenes AFM ex-situ evidenciando singularidades del depósito de Pd sobre CV, en 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄. a) estructura cuasi-dendrítica o de estrella, $\eta_1 = 0,195$ V, $t_1 = 15$ s; b) estructuras unidimensionales, $\eta_1 = 0,20$ V, $t_1 = 12$ s.

3.5. Sistema Rh/CV

3.5.1. Estudios electroquímicos

De manera análoga a lo presentado en la sección 3.3 para el sistema Rh/HOPG, la electrodeposición de Rh sobre CV fue estudiada a partir de una solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl (pH = 3,37) mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y AFM ex-situ. En la Figura 3.30 se muestra el voltamperograma del sistema Rh/CV, registrándose tres picos catódicos: un pico agudo (I) a $E_I = -0,33$ V correspondiente a la deposición de Rh sobre la superficie de CV, seguido por los picos (II) y (III) asociados a la adsorción y desprendimiento de H_2 sobre las partículas de Rh previamente depositadas, ubicados a $E_{II} = -0,44$ V y $E_{III} = -0,98$ V, respectivamente. En sentido anódico, se evidencia el pico correspondiente a la oxidación de hidrógeno (IV) a $E_{IV} = -0,87$ V y un segundo pico anódico (V), $E_V = -0,34$ V, que puede ser atribuido a la desorción del hidrógeno adsorbido previamente sobre las partículas de Rh generadas. Nuevamente, no se observaron procesos anódicos relacionados a la disolución del Rh, ya que en la región de potencial considerada, este metal forma una capa de óxido pasivante [19,20].

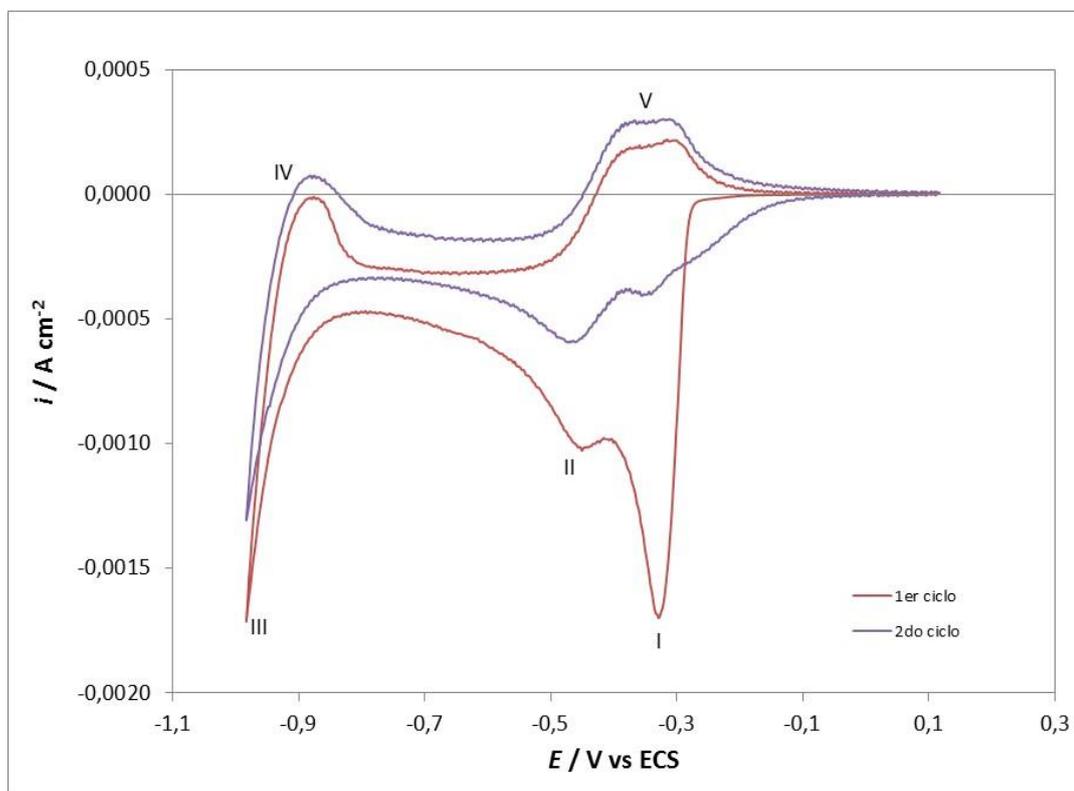


Figura 3.30. Voltamperograma cíclico para el sistema 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl. $|dE/dt| = 10\text{mV s}^{-1}$.

3.5.2. Cinética de nucleación y crecimiento de Rh sobre CV

3.5.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

En la Figura 3.31 se observa los transitorios de corriente registrados para el sistema Rh/CV, obtenidos luego de realizar un escalón simple de potencial desde $E_0 = 0$ V hasta diferentes valores de sobretensión ($\eta = E - E_{co}$; siendo $E_{co} \approx -0,045$ V vs ECS), durante un tiempo t . La familia de transitorios de corriente exhibe la forma típica de un proceso de nucleación con crecimiento 3D de los núcleos, limitado por difusión de las especies electroactivas, luego de un cierto tiempo de inducción que disminuye con el aumento del potencial aplicado.

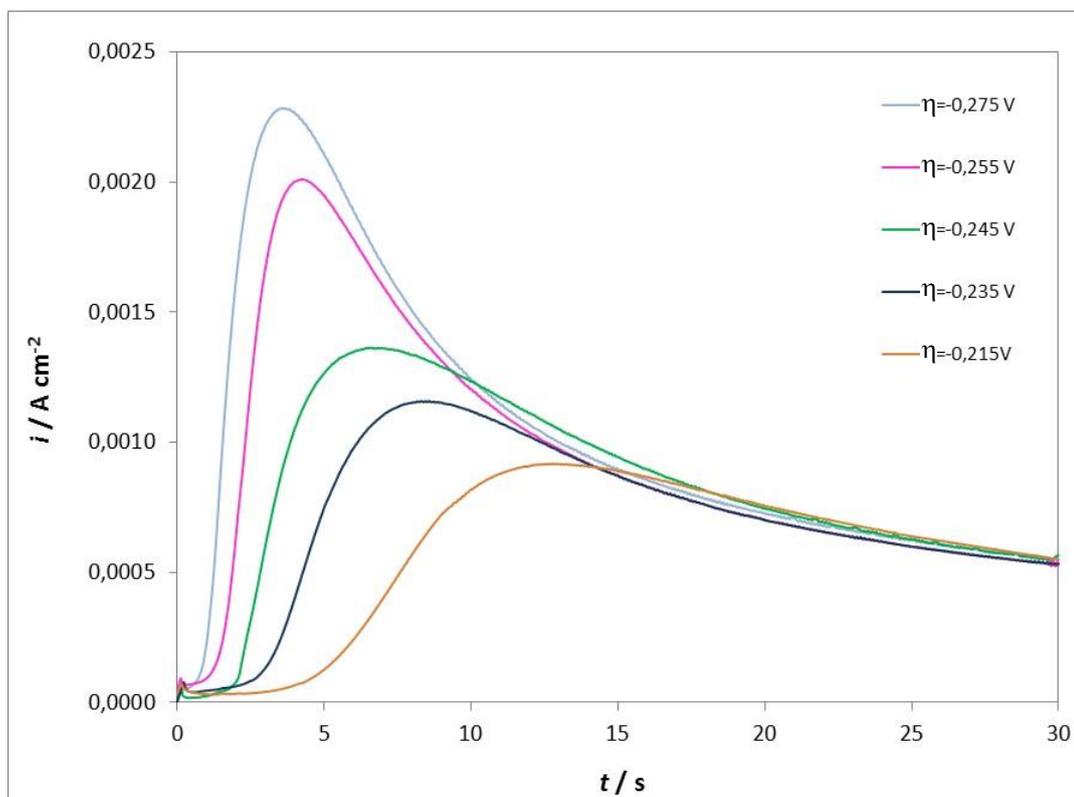


Figura 3.31. Familia de transitorios de corriente potencioestáticos para la nucleación de Rh sobre CV a partir de una solución de 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl.

La adimensionalización de los transitorios $i-t$ permite su comparación con las curvas teóricas correspondientes a una nucleación instantánea y progresiva, según el modelo de Sharifker y Hills. En este caso, debe corregirse el efecto del tiempo de inducción, graficando la densidad de corriente en función de $(t-t_0)$, donde t_0 es el tiempo de inducción estimado a partir de los transitorios experimentales. Los transitorios adimensionalizados se presentan en la Figura 3.32 y permiten inferir que la nucleación sigue un mecanismo prácticamente progresivo para todo el rango de potenciales estudiado.

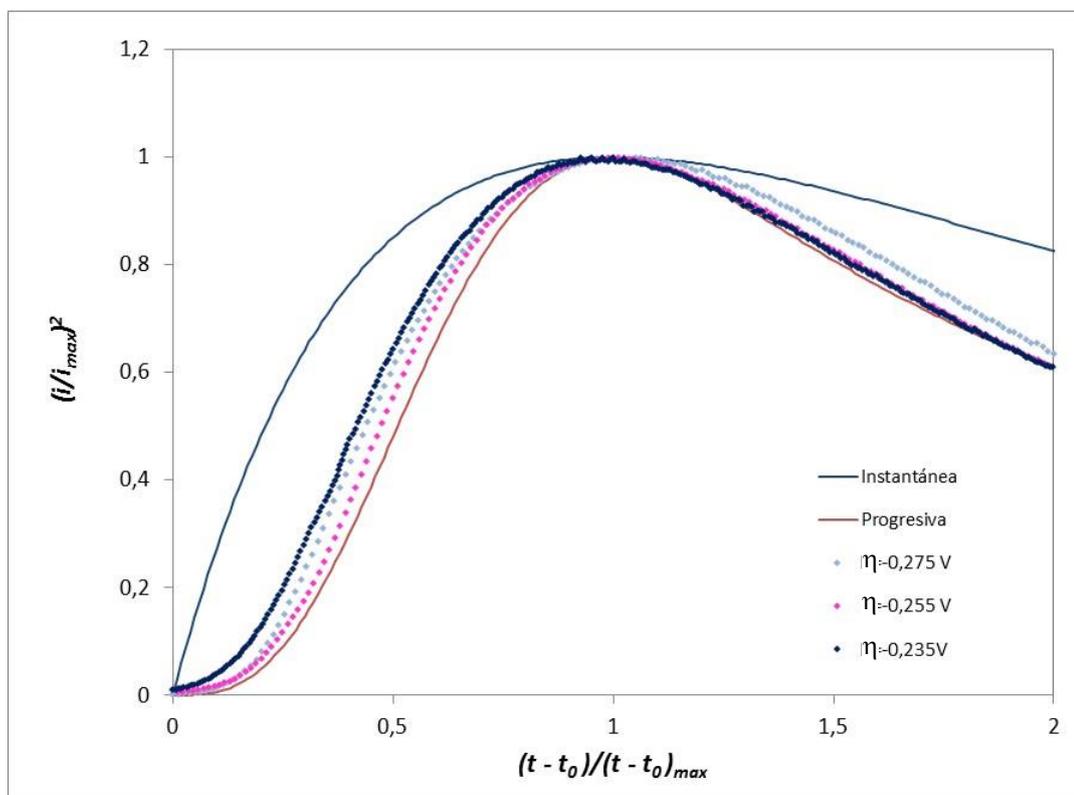


Figura 3.32. Curvas teóricas adimensionales para los casos límite de nucleación progresiva e instantánea junto con los datos experimentales adimensionalizados para el rango de potenciales seleccionado.

El valor del coeficiente de difusión del Rh en la solución fue calculado a partir del transitorio de corriente registrado para la mayor sobretensión. Dicho transitorio fue ajustado a través de la ecuación de Cottrell obteniéndose un valor de $D = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Este valor se encuentra en concordancia con los valores previamente reportados por otros autores para el Rh en condiciones similares [17,20].

3.5.2.2 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento

La deposición de Rh sobre CV se corresponde con un mecanismo de nucleación y crecimiento del tipo 3D, por lo cual los transitorios experimentales pueden ser

ajustados por el modelo de Heerman y Tarallo [16]. En este caso, la contribución de la carga de la doble capa eléctrica no se observa en los resultados cronoamperométricos ya que este proceso ocurre rápidamente, por lo tanto no fue necesario modelarla. A través del modelo de HT se determinaron la constante de velocidad de nucleación, A , y el número de sitios activos, N_0 . Los valores obtenidos de ambos parámetros cinéticos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.5: Parámetros cinéticos calculados según el modelo de Hermann y Tarallo para la deposición de Rh sobre CV.

η / V	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-0,275	0,45	$5,08 \times 10^5$
-0,255	0,41	$3,86 \times 10^5$
-0,245	0,34	$2,71 \times 10^5$
-0,235	0,30	$2,20 \times 10^5$
-0,215	0,27	$5,25 \times 10^4$

Estos resultados indican que los parámetros cinéticos A y N_0 aumentan con el incremento del sobrepotencial aplicado, resultando en una mayor cantidad de sitios sobre la superficie que se vuelven energéticamente más favorables para la transferencia de carga.

3.5.3. Caracterización morfológica de los depósitos de Rh sobre CV

La morfología de los depósitos de Rh generados sobre CV en una solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, luego de aplicar diferentes escalones simples de potencial,

fueron caracterizados por AFM ex-situ (Figura 3.33). Los depósitos fueron generados aplicando un escalón simple de potencial desde un valor inicial $E_0 = 0$ V hasta distintos valores de sobretensión ($\eta_1 = -0,235, -0,255$ y $-0,275$ V), manteniendo en todos los casos un tiempo de deposición de 2 s. Estas condiciones de polarización aplicadas permiten observar el efecto del potencial en la morfología del depósito logrado. La imagen registrada luego de un escalón hasta $\eta_1 = -0,235$ V presenta núcleos cuasi-hemisféricos discretos, de tamaño uniforme, distribuidos al azar, con un diámetro promedio de 280 nm y aproximadamente 70 nm de alto. En la imagen AFM registrada luego de aplicar un escalón hasta $\eta_1 = -0,255$ V, se evidencia la formación de un gran número de núcleos pequeños, siguiendo las imperfecciones del sustrato, y sólo algunos presentan el tamaño registrado con el escalón anterior. Esta imagen es indicativa de que la nucleación de nuevos cristales sobre el sustrato se encuentra más favorecida que el crecimiento vertical de los núcleos ya formados, lo que es concordante con un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo, como fuera predicho por el modelo de Sharifker y Hills. A mayor sobretensión, el sustrato se recubre totalmente, presentando una elevada rugosidad superficial.

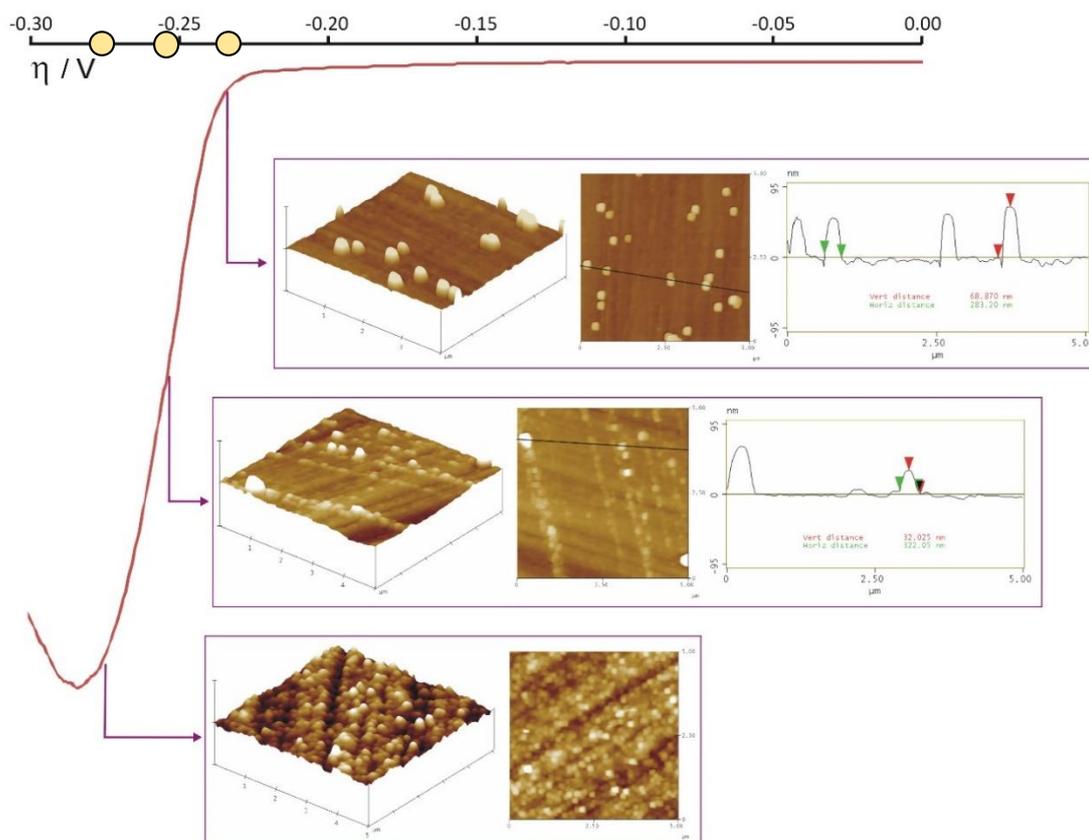


Figura 3.33. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Rh sobre CV, luego de aplicar diferentes sobretensiones $\eta_1 = -0,235, -0,255$ y $-0,275$ V, durante $t = 2$ s. Solución: 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl.

Posteriormente, se analizó el efecto del tiempo en la morfología del depósito generado, para un potencial (o sobretensión) constante. La Figura 3.34 presenta una secuencia de imágenes AFM registradas luego de aplicar escalones simples de potencial desde $E_0 = 0$ V hasta $\eta_1 = -0,235$ V, durante $t_1 = 2, 5$ y 10 s. En la imagen obtenida luego de 2 s de deposición (misma condición de polarización analizada anteriormente), puede observarse claramente la presencia de cristales cuasi-hemiesféricos, de tamaño similar, de unos 280 nm de diámetro y unos 70 nm de alto. Se encuentran distribuidos al azar, de manera aislada y sólo algunos se solapan.

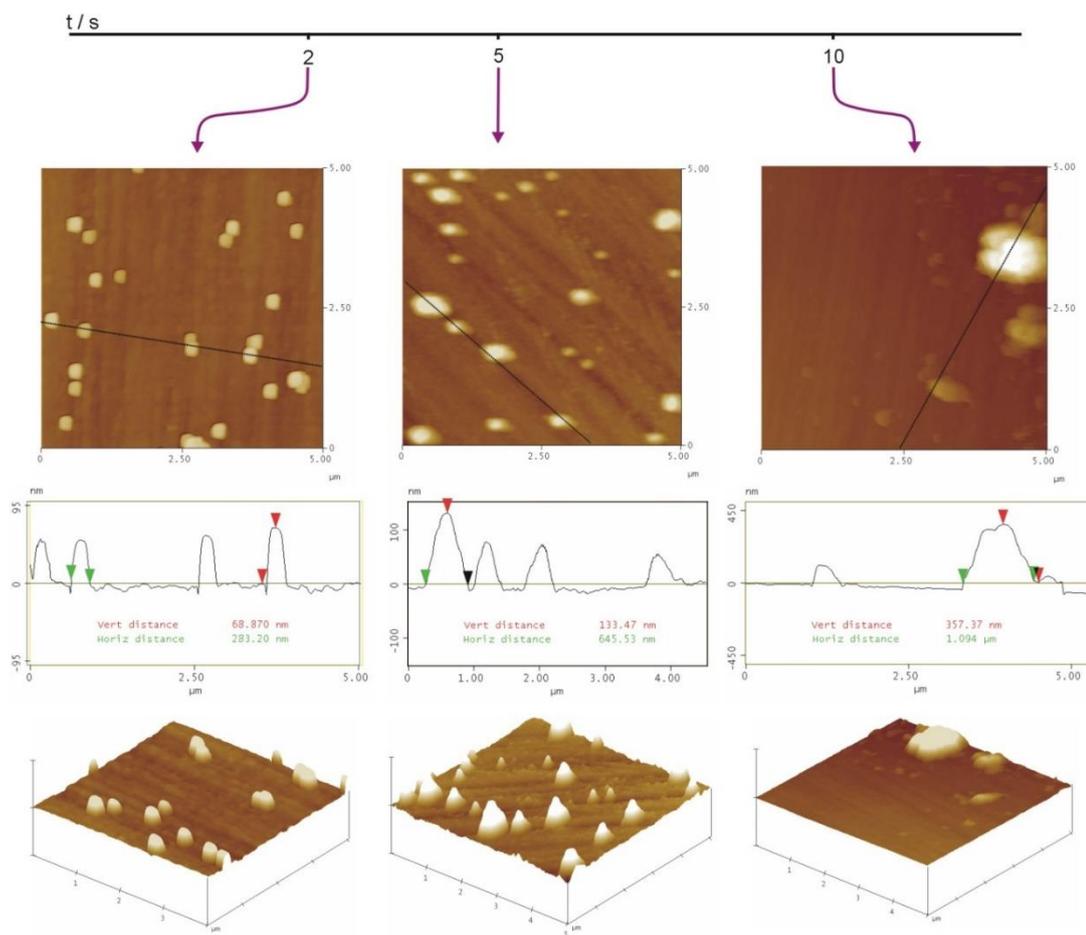


Figura 3.34. Imágenes AFM ex-situ del depósito de Rh sobre CV, luego de aplicar un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,235$ V, durante $t = 2, 5$ y 10 s, en 5 mM $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 0,5$ M NaCl .

Por el contrario, cuando el tiempo de deposición fue de 5 s, la morfología registrada es muy diferente. Los cristales no presentan un tamaño uniforme, evidenciándose claramente un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo. Los cristales son de tamaño mayor, alcanzando aproximadamente 645 nm de diámetro y 130 nm de alto. Este efecto es más notorio cuando se realiza un escalón durante 10 s, donde si bien se registra menor cantidad de núcleos e incluso con mayor dispersión, se registran grandes cristales de unos 360 nm de alto y que superan el micrómetro de alto. Estas formaciones, conjuntamente con el depósito de menor tamaño evidenciado sobre

el sustrato, claramente indican un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo para tiempos largos de deposición, mecanismo que también predomina al aumentar la sobretensión aplicada.

Este comportamiento es aún más evidente en la Figura 3.35 donde se muestra la morfología observada luego de aplicar un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,265$ V durante 30 s. Se puede observar que la superficie del sustrato está prácticamente cubierta y sobre este depósito se formaron dendritas de gran tamaño, con más de 10 μm de longitud y 100 nm de altura. Este tipo de estructuras es característica de los metales del grupo del Pt, como lo son el Rh y el Pd. Además, el hecho de que la deposición bajo las condiciones estudiadas siga un mecanismo de nucleación progresiva, donde ocurre la formación continua de nuevos núcleos a distintas velocidades, actúa como precursor para este tipo de estructuras. A medida que avanza la deposición, nuevos cristales se van formando sobre los previamente depositados, cambiando gradualmente su estructura a dendritas con puntas redondeadas.

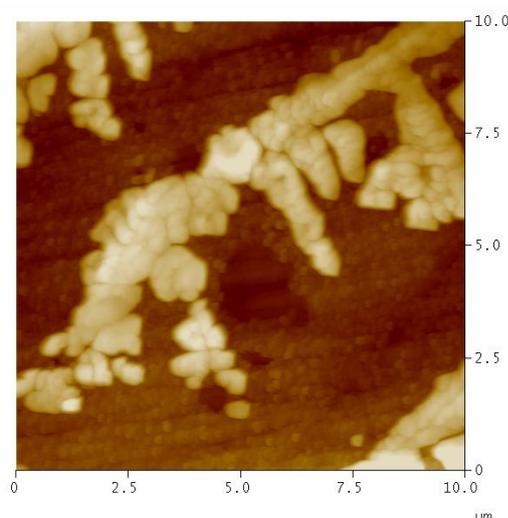


Figura 3.35. Imagen AFM ex-situ del depósito de Rh sobre CV, luego de aplicar un escalón de potencial a $\eta_1 = -0,265$ V, durante $t = 30$ s en 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl.

3.6. Sistema Rh-Pd/CV

Una vez generados y caracterizados los sistemas uni-metálicos Pd/CV y Rh/CV, se continuó con el estudio de la formación de la estructura bimetalica Rh-Pd/CV, la cual posteriormente, se caracterizó por AFM ex-situ y XPS. Este sistema se generó mediante la deposición secuencial de los metales empleando pulsos potencioestáticos, a partir de electrolitos conteniendo los cationes individuales. Esto es, se seleccionaron las condiciones de polarización óptimas para formar, en una etapa inicial, cristales de Pd distribuidos uniformemente sobre el sustrato de CV y luego se transfirió este electrodo modificado a una celda conteniendo iones Rh^{3+} , donde se electrodepositó selectivamente el metal sobre el Pd previamente formado. El procedimiento llevado a cabo se detalla a continuación.

El primer paso consistió en generar los cristales de Pd sobre el sustrato de CV, mediante un escalón simple de potencial ($E_0 = 0,7$ V, $E_1 = 0,215$ V, $t_1 = 15$ s), a partir de una solución 1 mM PdCl₂ + 24 mM HCl + 0,1 M Na₂SO₄ (pH = 2,6). La superficie obtenida se muestra en la Figura 3.36, donde se observa una alta densidad de cristales cuasi-hemisféricos distribuidos aleatoriamente sobre el sustrato, preferentemente sobre los defectos superficiales del mismo. En la figura también se incluye el histograma correspondiente, en el cual se evidencia la diversidad de tamaños de las partículas de Pd, cuyos diámetros varían entre 114 nm y 295 nm aproximadamente, indicando que el proceso de deposición sigue un mecanismo de nucleación progresiva con crecimiento tridimensional, consistente con lo indicado en la sección 3.2.

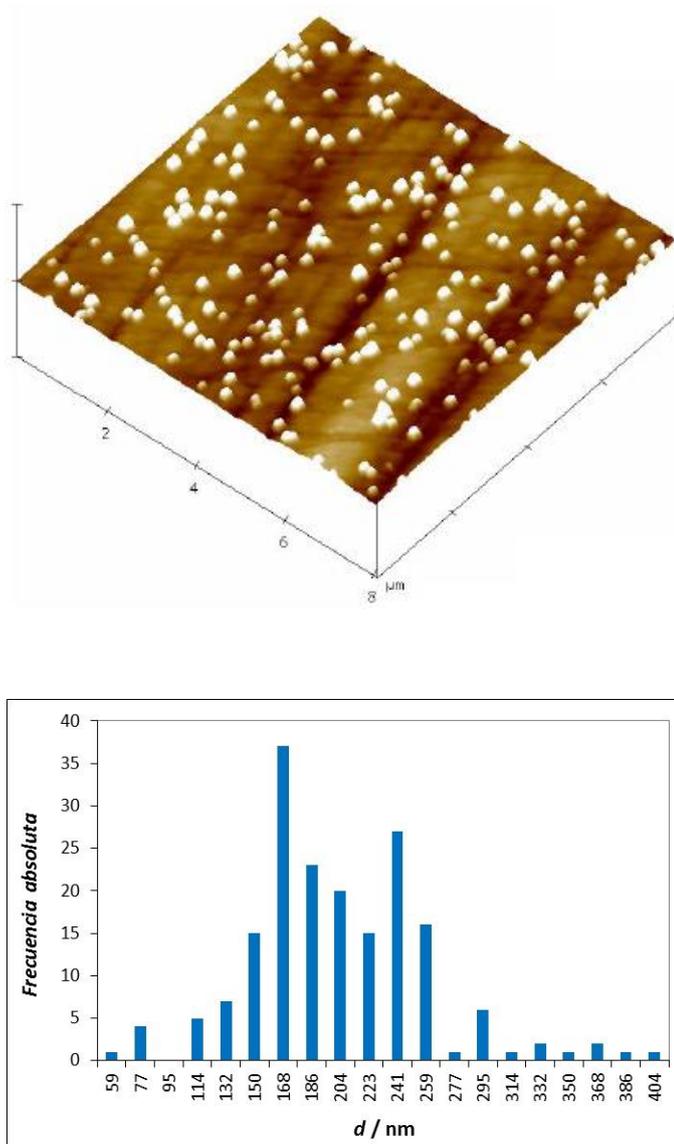


Figura 3.36. Imagen AFM de los cristales de Pd depositados sobre CV mediante un simple escalón de potencial ($E_0 = 0,7 \text{ V}$; $E_1 = 0,215 \text{ V}$, $t_1 = 15 \text{ s}$) y la correspondiente distribución de tamaños.

El electrodo modificado Pd/CV, fue luego sumergido en una solución 5 mM $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ($\text{pH} = 3,37$) y caracterizado mediante voltamperometría cíclica, cuya respuesta se presenta en la Figura 3.37 donde también se incluye el voltamperograma correspondiente al sistema Rh/CV a efectos comparativos. Se puede observar que los picos correspondientes a los procesos catódicos y anódicos

relacionados con la reacción de H_2 ocurren de manera muy similar para ambas superficies: Rh/CV y Rh-Pd/CV. Contrariamente, la nucleación y el crecimiento de Rh sobre el electrodo modificado Pd/CV (pico bien definido denotado como I, $E_{p,I} = -0,320$ V) ocurre a un valor de potencial más positivo, aproximadamente unos 100 mV antes (puede observarse claramente en la figura interior), indicando que la presencia de las partículas de Pd promueve la nucleación de Rh. Este resultado indica claramente que es posible lograr una deposición selectiva de Rh sobre el Pd previamente depositado y para ello debemos seleccionar el potencial de deposición del segundo metal en la región $-0,22 < E / V < -0,1$. En el perfil voltamperométrico, también se observa un pico catódico previo a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (III), la cual comienza a $E_{III} = -0,8$ V. El pico más pequeño (indicado como II), a un valor de potencial $E_{II} = -0,440$ V, y el pico anódico V registrado en el sentido reverso del voltamperograma ($E_V = -0,350$ V) fueron atribuidos a la adsorción/desorción de hidrógeno sobre las partículas de Rh recién depositadas, respectivamente [20]. El primer pico anódico que aparece a potenciales más negativos, denotado como IV, corresponde al proceso de oxidación de hidrógeno. No existen picos anódicos relacionados a la disolución del Rh porque este metal no se disuelve en la región de potenciales considerada.

Por otra parte, un nuevo pico catódico fue registrado en el voltamperograma cíclico, ubicado a $E_{VI} = -0,380$ V, que podría estar asociado con procesos de adsorción y/o desprendimiento de hidrógeno sobre las partículas de Pd expuestas que no fueron cubiertas con depósitos de Rh. Durante el barrido en sentido positivo, otro pico nuevo se evidencia a $E_{VII} = -0,330$ V, relacionado con la correspondiente oxidación y/o desorción de hidrógeno sobre los depósitos de Pd.

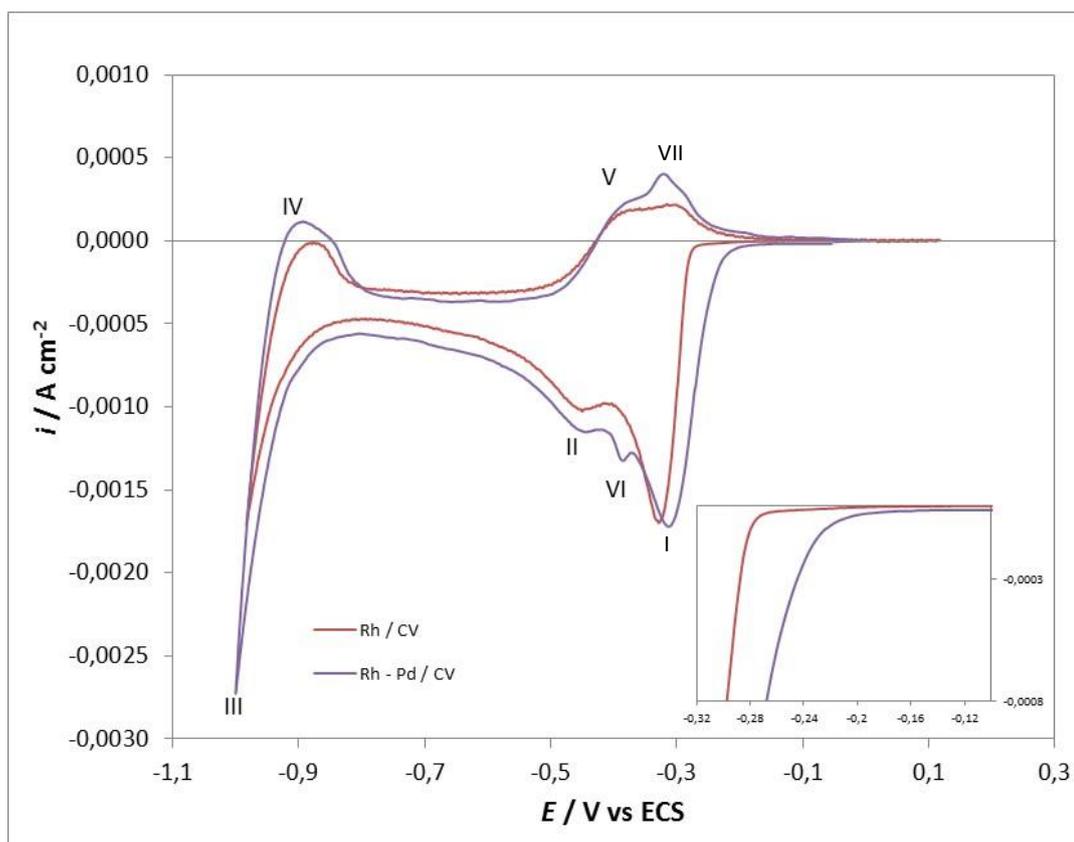


Figura 3.37. Voltamperograma cíclico para los sustratos CV y Pd/CV en 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl. $|\text{d}E/\text{d}t| = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Considerando estos resultados, la síntesis de partículas bimetálicas de Rh-Pd fue llevada a cabo mediante la inmersión del sustrato modificado Pd/CV en la solución conteniendo iones Rh^{+3} , y aplicando un simple escalón de potencial desde un valor $E_0 = 0 \text{ V}$ hasta un valor $E_1 = -0,16 \text{ V}$ durante $t_1 = 150 \text{ s}$. El potencial E_1 fue seleccionado de manera tal que la corriente, de acuerdo al voltamperograma cíclico de la Figura 3.37, comience a aumentar y sea prácticamente despreciable para el sistema Rh/CV, descartándose así la deposición de Rh sobre el sustrato de CV libre de depósitos de Pd. Además, cabe mencionar que este escalón de potencial fue testeado previamente en un electrodo de carbón vítreo pulido (sin depósitos de Pd), obteniéndose valores de

corriente muy bajas. Asimismo, se confirmó por AFM ex-situ la ausencia de partículas de Rh en la superficie de CV. De esta manera, se puede asegurar que el Rh se deposita selectivamente sobre las nanopartículas de Pd previamente formadas, generando probablemente una estructura de tipo core-shell Rh-Pd/CV. Los cristales bimetálicos de Rh-Pd preparados aplicando la rutina de polarización descrita anteriormente, se caracterizaron morfológicamente por AFM ex-situ (Figura 3.38).

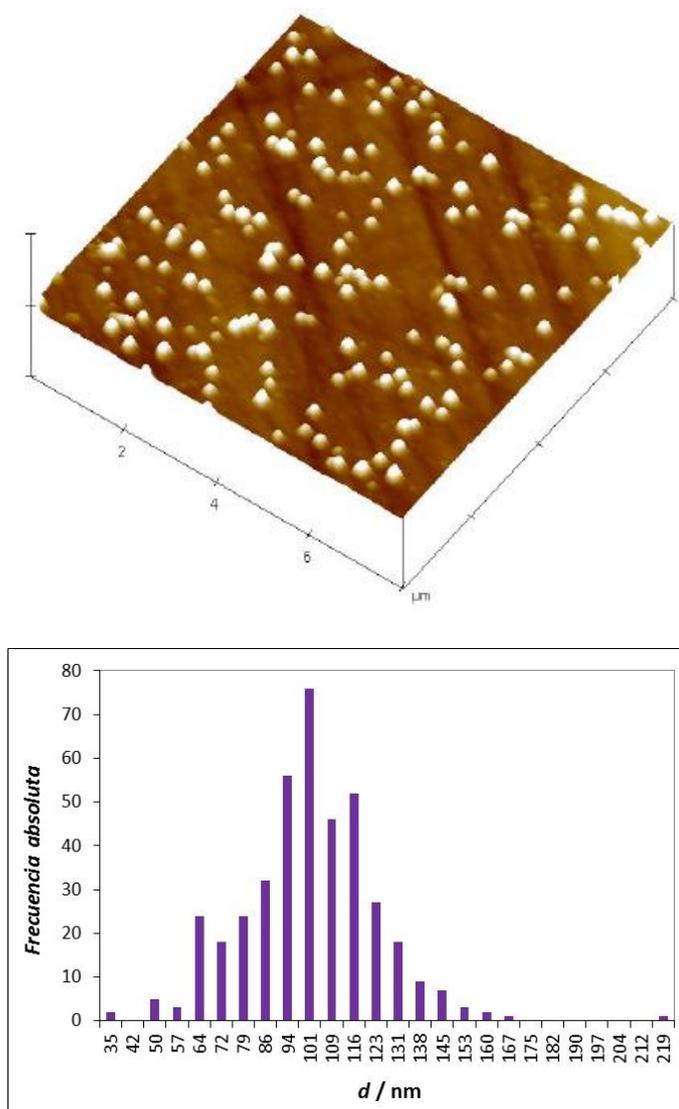


Figura 3.38. Imagen de AFM de las partículas de Rh-Pd /CV y la correspondiente distribución de tamaños.

La imagen de AFM consiste en partículas hemisféricas homogéneamente dispersas. La morfología observada es muy similar a la registrada para los cristales de Pd sobre CV (Figura 3.36), indicando que los depósitos de Rh no introducen cambios morfológicos significativos sobre la superficie del electrodo. Éste es el primer indicio de la formación de una estructura de tipo core-shell, en donde el Rh se deposita selectivamente sobre los cristales de Pd generados previamente. El análisis estadístico de la imagen indicó una distribución de tamaño de partículas donde mayoritariamente los cristales presentan diámetros que van desde 113 nm hasta 385 nm aproximadamente.

Para caracterizar electroquímicamente al electrodo de CV modificado con partículas de Rh-Pd, se realizaron experimentos voltamperométricos en una solución 0,5 M H₂SO₄ a una velocidad de barrido de $|dE/dt| = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 3.39), donde puede observarse que la respuesta del electrodo Rh-Pd/CV es similar a la reportada para el rodio metálico [31] y para electrodos de Rh nanoestructurados generados por “sputtering” sobre un sustrato de CV [32].

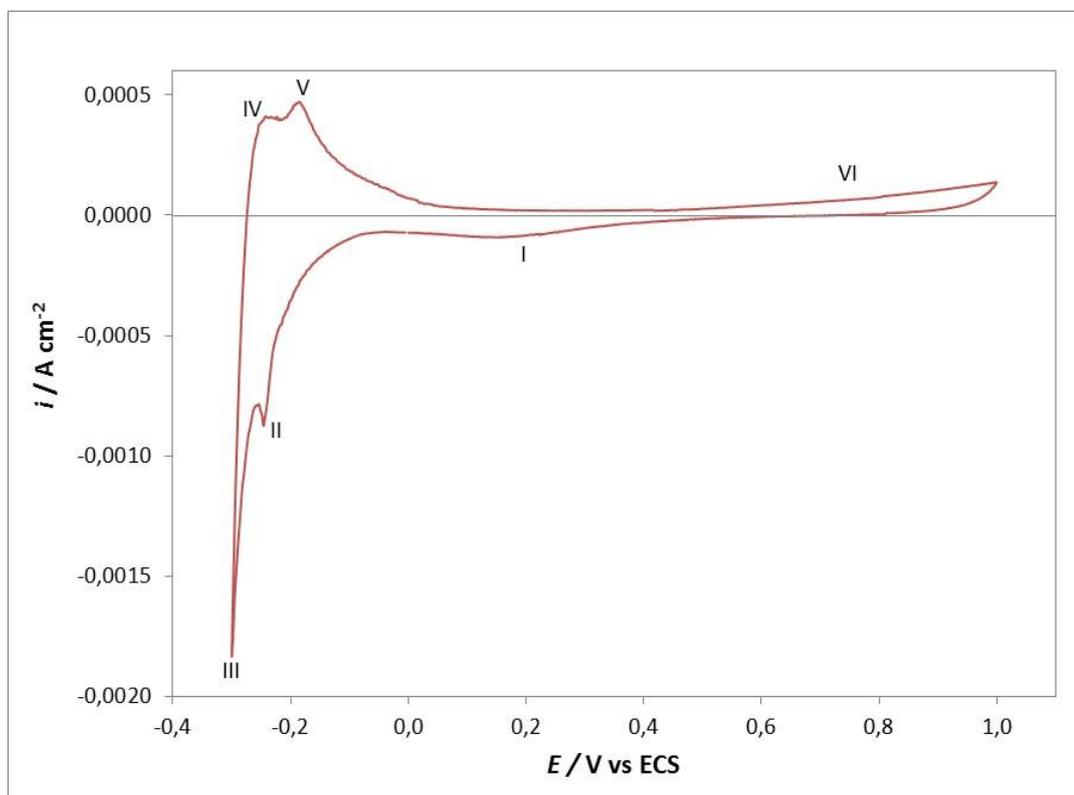


Figura 3.39. Voltamperograma cíclico para el electrodo de Rh-Pd/CV en una solución 0,5 M H_2SO_4 . $|\text{dE}/\text{dt}| = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Los picos catódicos (II) and (III) están referidos a los procesos de adsorción/desprendimiento de hidrógeno, respectivamente. A potenciales más positivos que aquellos relacionados con el proceso de hidrógeno, se evidencia un pico de corriente (I), ubicado a $E_1 = 0,20 \text{ V}$, atribuido a la reducción de los óxidos superficiales de Rh. Durante el barrido en sentido positivo, los dos picos anódicos (IV y V), están referidos a los fenómenos de oxidación/desorción de hidrógeno. A valores más positivos de potencial, se aprecia un aumento en la corriente a $E > 0,6 \text{ V}$ que corresponde a la formación de óxido de Rh (VI). El comportamiento observado para el sistema Rh-Pd/CV sugiere que los átomos de Rh se ubican preferentemente sobre la

superficie de las partículas bimetálicas, cubriendo los núcleos de Pd y formando una estructura tipo “core-shell”.

A fin de corroborar esta suposición, se procedió a la caracterización fisicoquímica de las partículas bimetálicas mediante análisis XPS (Figuras 3.40 y 3.41). Los elementos presentes en la muestra fueron claramente identificados: C, O, Pd y Rh (Figuras 3.40). La Figura 3.41 exhibe los espectros en los rangos 325-350 eV (Figuras 3.41.a) y 300-325 eV (Figuras 3.41.b), correspondientes a las regiones de Pd 3d y de Rh 3d, respectivamente. También se muestra la deconvolución de los picos (líneas grises). En ambos casos, el ajuste de las curvas involucró dos dobletes separados para reproducir con precisión la forma del espectro: uno asociado con energías de enlace correspondientes al estado metálico y el segundo doblete relacionado a energías más altas de enlace, de acuerdo con el estado de oxidación más alto del metal presente.

Las energías de enlace correspondientes a las especies oxidadas y reducidas para el Pd y el Rh están en concordancia con los valores reportados en la literatura [33-35].

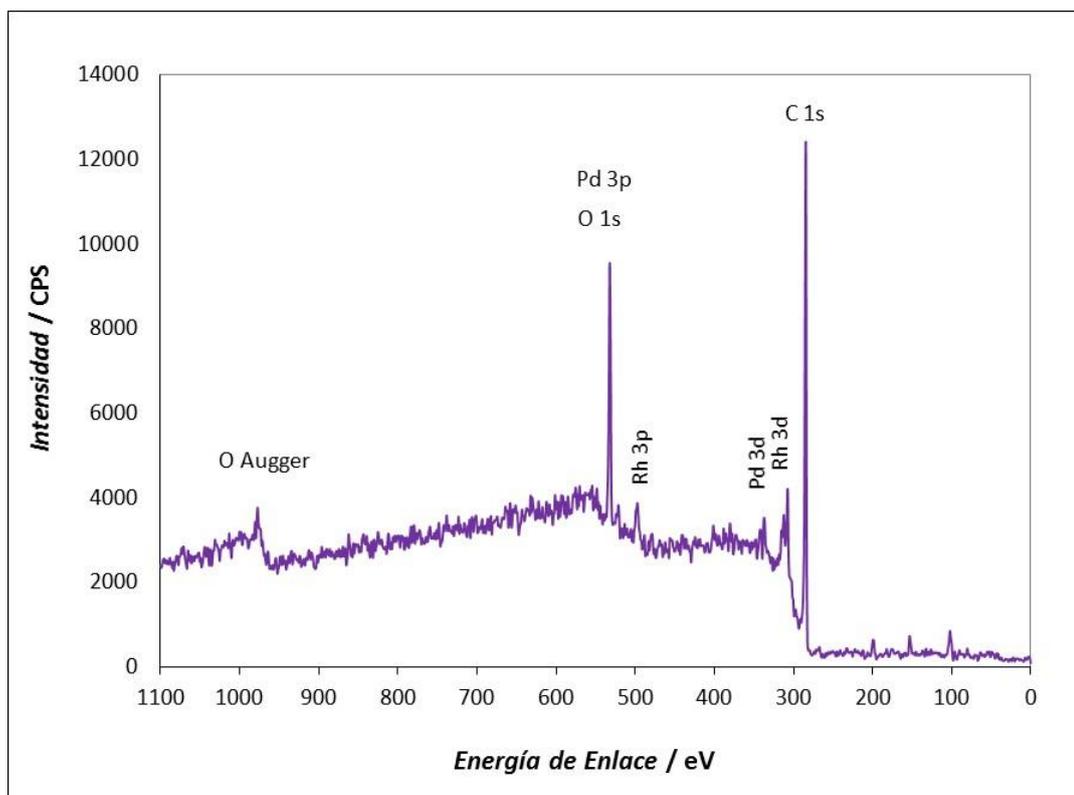


Figura 3.40. Espectro XPS de las nanoestructuras Rh-Pd soportadas sobre CV

Del análisis de los picos, es posible determinar que la relación Rh/Pd es de 2,70. Aunque la existencia de una aleación superficial de Rh-Pd no puede ser totalmente descartada, la cantidad relativamente mayor de Rh con respecto a la de Pd, sumado a los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica mostrados anteriormente, y la ausencia de cambios morfológicos apreciables, sugieren que el Rh se deposita sobre los cristales de Pd soportados en CV, formando una estructura de tipo core-shell.

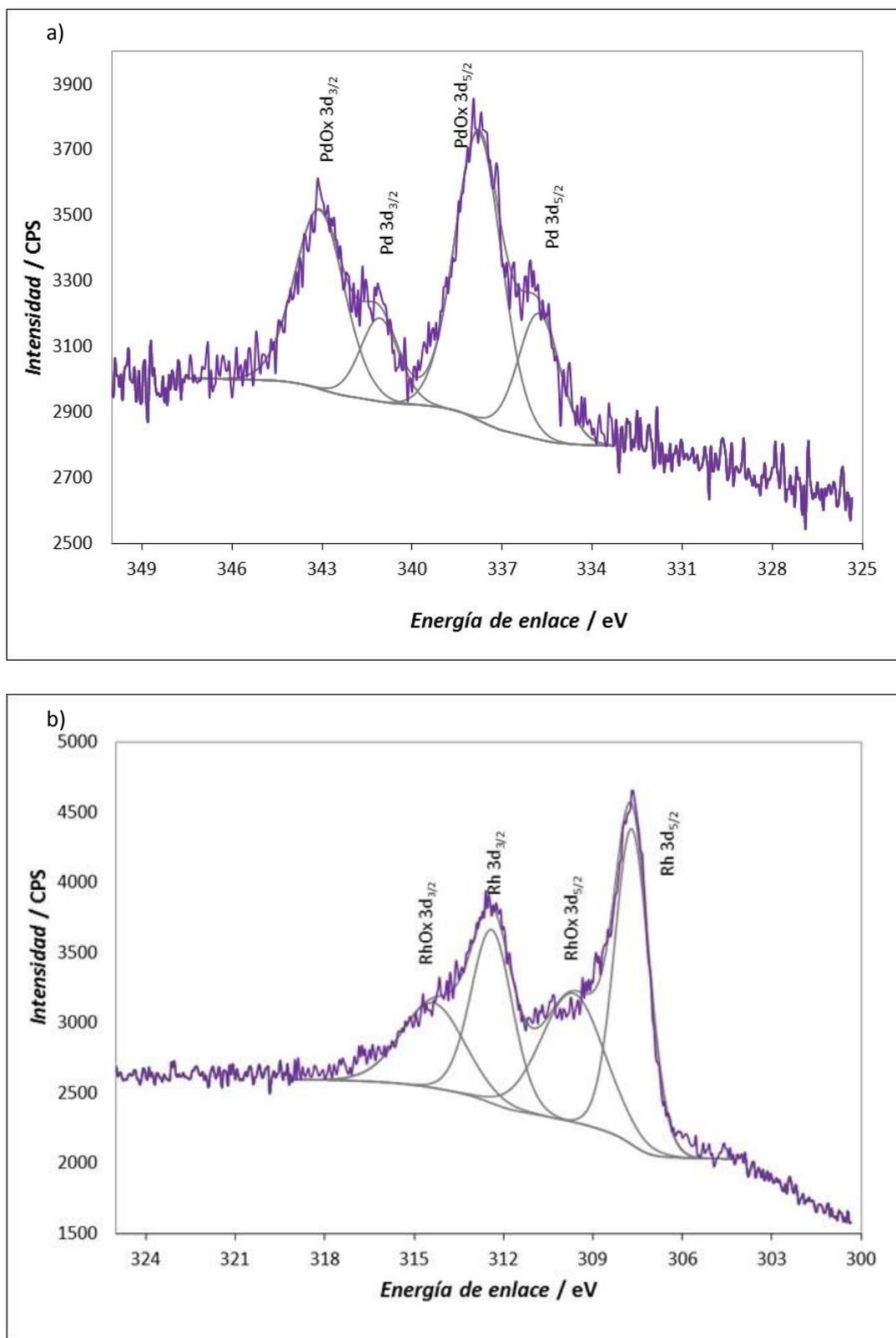


Figura 3.41. Espectro de XPS de las regiones a) Pd 3d y b) Rh 3d, y los picos de deconvolución asociados, para las partículas de Rh-Pd soportadas sobre CV.

Finalmente, una vez caracterizados los cristales formados, se evaluó cualitativamente el efecto electrocatalítico de los sistemas Rh-Pd/CV y Pd/CV para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en una solución 0,5 M H_2SO_4 , como se muestra en la Figura 3.42. En esta figura, se incluye también el comportamiento del sustrato libre de depósitos. Como se esperaba, los electrodos modificados Rh-Pd/CV y Pd/CV disminuyen el sobrepotencial requerido para producir la HER comparado con el electrodo de CV. Particularmente, la superficie de Rh-Pd/CV facilita el desprendimiento de hidrógeno, ya que el potencial inicial de la reacción ocurre aproximadamente a $E = -0,28 \text{ V}$, y se manifiesta con un aumento en la corriente catódica. Por lo tanto, puede verse que la presencia de Rh aumenta significativamente el efecto catalítico para la her, comparada con la respuesta voltamperométrica del electrodo modificado sólo con cristales de Pd. Teniendo en cuenta un análisis teórico reportado para la adsorción de hidrógeno sobre Rh/Pd(111) [36], este comportamiento puede estar asociado con efectos geométricos y electrónicos inducidos por las nanopartículas de Pd, las cuales actúan como sustratos para los depósitos de Rh, favoreciendo la adsorción de hidrógeno atómico (especie intermediaria en la her) sobre las nanopartículas de Rh. De esta manera, se confirma un efecto sinérgico entre los dos metales, Pd y Rh, que produce un aumento considerable en la corriente a valores de potencial más positivos.

En la sección 3.7 se mostrará el estudio cinético desarrollado para el sistema bimetalico Rh-Pd/CV, con el objeto de evaluar los parámetros cinéticos a través del mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer.

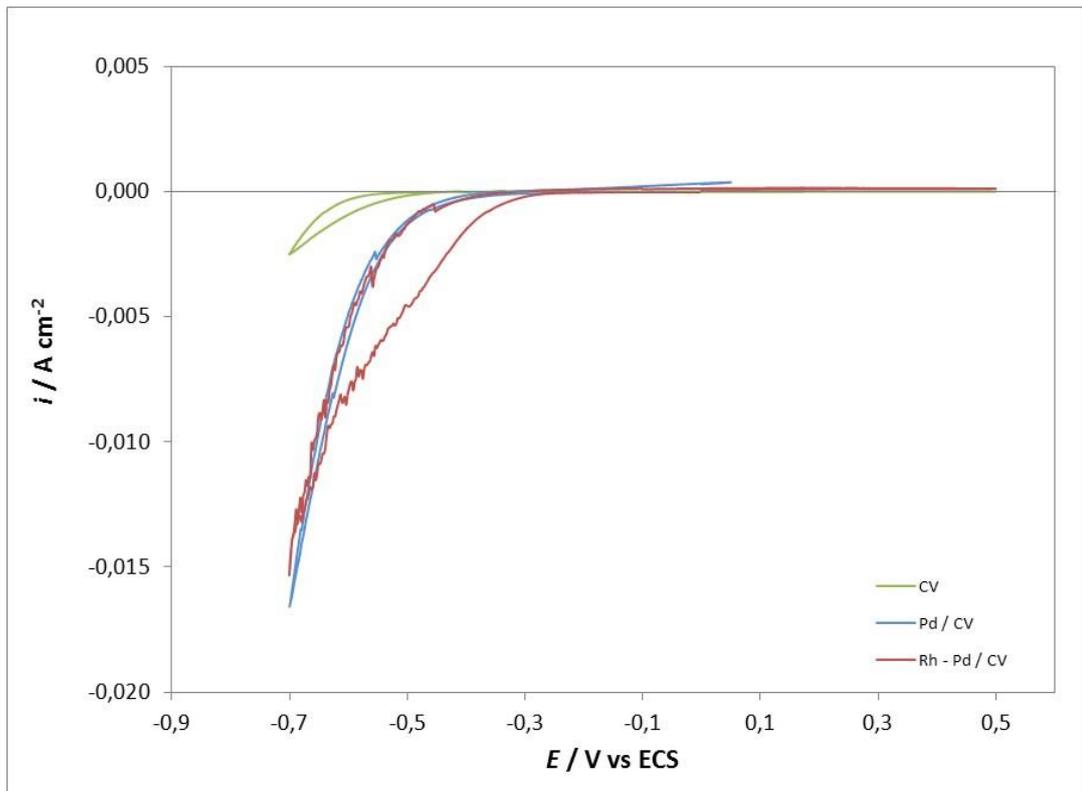


Figura 3.42. Voltamperogramas cíclicos de los sistemas analizados para la her en una solución 0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.7. Estudio cinético de la HER para el sistema Rh–Pd/CV

Luego de preparar por vía electroquímica y caracterizar al sistema bimetálico Rh–Pd/CV, se procedió a evaluar su actividad electrocatalítica para la HER en el dominio anódico y catódico. En esta sección se presenta el estudio cinético de las reacciones de desprendimiento (her) y de oxidación (hor) de hidrógeno sobre dicho sistema, las cuales se analizaron a través de la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial, en un medio saturado con hidrógeno mediante burbujeo continuo de este gas. Las curvas de polarización se obtuvieron empleando un electrodo de disco rotante, a diferentes velocidades de rotación en el rango $400 \leq w/\text{rpm} \leq 2500$.

Inicialmente, se determinó el área real del electrodo sobre la cual tendrá lugar la HER mediante la carga de electrooxidación de CO adsorbido [32]. En la Figura 3.43 se presenta el voltamperograma cíclico del electrodo modificado Rh-Pd/CV en 0,5 M H_2SO_4 , donde se observa que la desorción de CO ocurre completamente en el primer ciclo, evidenciada por el aumento considerable de corriente a $E \geq 0,8$ V. A partir del segundo ciclo, se registra el perfil característico de un electrodo de Rh, donde se observa claramente su oxidación ($E \geq 0,6$ V) y posterior reducción del óxido metálico a $E = 0,4$ V, durante el barrido catódico, coincidiendo perfectamente con la respuesta mostrada previamente (cf. Figura 3.39) y con lo reportado en la literatura [31,37]. Además, en el mismo voltamperograma se distinguen claramente los procesos correspondientes a la HER: adsorción y desorción de hidrógeno a subpotenciales, H_{UPD} ($0,06 < E / \text{V} < 0,16$); desprendimiento ($E < 0,06$ V) y oxidación del hidrógeno adsorbido en el metal ($E \sim 0,08$ V).

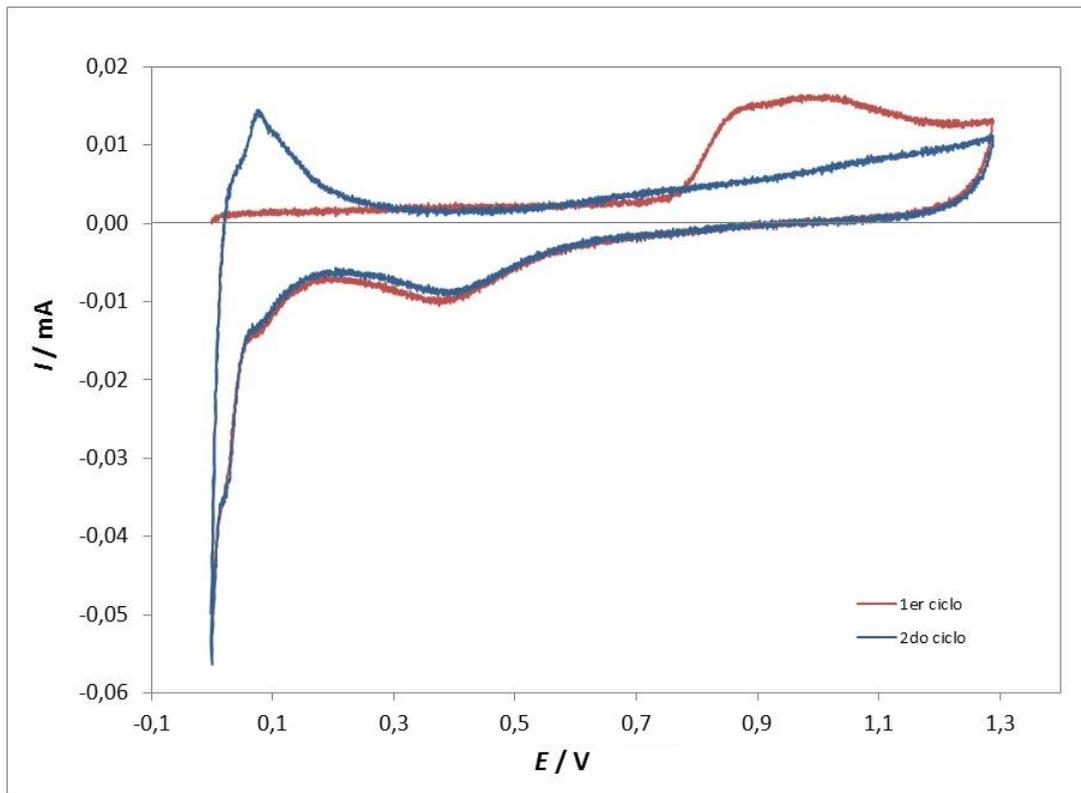


Figura 3.43. Voltamperograma cíclico del electrodo modificado Rh-Pd/CV en 0,5 M H_2SO_4 , después de la adsorción de CO. $|dE/dt| = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Es sabido que la saturación con CO se da cuando el cubrimiento superficial corresponde al 66% de los sitios superficiales totales, por lo que la carga de una monocapa de CO equivale a $287,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ [32]. A partir de la diferencia entre la carga involucrada entre el primer y segundo ciclo, es posible calcular la carga asociada a la desorción de CO, siendo de $63,01 \mu\text{C}$. El cociente entre la carga de desorción de CO y la correspondiente a una monocapa de gas, permite evaluar el área real del electrodo, siendo $A_r = 0,219 \text{ cm}^2$. Cabe aclarar que el área geométrica es de $A_g = 0,238 \text{ cm}^2$. Para realizar un correcto análisis cinético de la HER es muy importante conocer la relación que existe entre ambas áreas, la cual se denomina *factor de área activa* (f_{aa}). Este factor surge del hecho de que esta reacción tiene una fuerte contribución difusional la cual

depende del *área geométrica*, mientras que la reacción cinética se lleva a cabo en el *área superficial real*. El factor obtenido en este caso es $f_{aa} = 0,920$ y será utilizado a continuación en las ecuaciones cinéticas.

Como se mencionó al comienzo de la presente sección, las reacciones asociadas a la HER, sobre el electrodo modificado Rh-Pd/CV, se evaluaron a través de la dependencia de la densidad de corriente en estado estacionario, referida al área real del electrodo, con el sobrepotencial y para determinadas velocidades de rotación ($400 \leq \omega/\text{rpm} \leq 2500$) [32]. Los datos experimentales fueron correlacionados con el sistema de ecuaciones que resulta de la resolución rigurosa del mecanismo cinético de Volmer-Heyrovsky-Tafel en estado estacionario, válido para la reacción del electrodo de hidrógeno sobre una superficie metálica, descrito previamente en la sección 1.6.2. Se debe recordar que este mecanismo cinético se lleva a cabo bajo la ocurrencia simultánea de las tres etapas elementales V-H-T (reacciones 1.28 a 1.30 de la sección 1.6), con una adsorción de tipo Frumkin y dos rutas independientes: T-V y H-V. Teniendo en cuenta la expresión para la densidad de corriente $j = j(\eta, \theta)$ dada por la ecuación 1.43 y reemplazando la ecuación de Levich-Koutecky (ecuación 1.41), se puede expresar la dependencia $j = j(\eta, \theta, \omega)$ respecto al área real o activa como:

$$j = \frac{v_H^0 e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_H f \eta} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - \left(\frac{\theta e^{-f\eta} e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} \right) \right] + v_T^0 e^{-2u(\theta-\theta^e)\lambda} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\frac{1}{2F} + \frac{v_T^0 f a a (1-\theta)^2 e^{-2u(\theta-\theta^e)\lambda}}{B \omega^{1/2} (1-\theta^e)^2} + \frac{v_H^0 f a a (1-\theta) e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_H f \eta}}{B \omega^{1/2} (1-\theta^e)}} \quad (3.9)$$

y la ecuación implícita para la variación de $\theta = \theta(\eta, \omega)$ está dada por:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ v_V^e e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_V f \eta} \left[\frac{\theta e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} - \frac{(1-\theta)e^{-f\eta}}{(1-\theta^e)} \right] + v_H^e e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_H f \eta} \left[\frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} - \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{\theta e^{-f\eta} e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} \right] \right\} x \left\{ \frac{1}{2F} + \frac{v_T^e f_{aa} (1-\theta)^2 e^{-2u(\theta-\theta^e)\lambda}}{B \omega^{1/2} (1-\theta^e)^2} \right\} - \left\{ \frac{1}{F} + \right. \\
 & \left. \frac{v_H^e f_{aa} (1-\theta) e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_H f \eta}}{B \omega^{1/2} (1-\theta^e)} \right\} x \left\{ v_V^e e^{-u(\theta-\theta^e)\lambda} e^{\alpha_V f \eta} \left[\frac{\theta e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} - \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{(1-\theta)e^{-f\eta}}{(1-\theta^e)} \right] - v_T^e e^{-2u(\theta-\theta^e)\lambda} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta e^{u(\theta-\theta^e)}}{\theta^e} \right)^2 \right] \right\} = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

La dependencia experimental $j = j(\eta, \omega)$ fue evaluada en un amplio rango de sobrepotenciales ($-0,20 < \eta/V < 0,40$), es decir se incluye tanto el dominio catódico como anódico y se operó a diferentes velocidades de rotación ($\omega = 400, 900, 1600$ y 2500 rpm). Los valores experimentales obtenidos fueron luego correlacionados con las ecuaciones 3.9 y 3.10, evaluando los parámetros cinéticos elementales mediante cuadrados mínimos no lineales, aplicando el software SCIENTIST 3.0 (Micromath). A partir de la mencionada correlación, realizada de manera independiente para cada velocidad de rotación, y considerando que $\alpha_i = \lambda = 0,5$; se obtuvieron los parámetros cinéticos v_i^e , θ^e y u . Para poder resolver las mencionadas ecuaciones, además debe conocerse el valor que toma el coeficiente B . La relación f_{aa}/B puede obtenerse a partir de los valores de densidad de corriente máxima ($j_{m\acute{a}x}$) medidos al máximo sobrepotencial anódico, relacionados por la siguiente ecuación [32, 38]:

$$\frac{1}{j_{max}^{(\omega)}} = \frac{1}{j_{m\acute{a}x}^{cin}} + \frac{f_{aa}}{B} \frac{1}{\omega^{1/2}}
 \tag{3.11}$$

donde $j_{m\acute{a}x}^{cin}$ es la densidad de corriente límite cinética de Tafel. Ambas constantes, f_{aa}/B y $j_{m\acute{a}x}^{cin}$, se obtienen al graficar los datos experimentales de $j_{m\acute{a}x}$ ó j_L vs $\omega^{1/2}$. En la Figura

3.44, se presenta el gráfico de Levich correspondiente, donde los datos experimentales (puntos) son ajustados por medio de una regresión lineal y de la pendiente de la recta se puede obtener el valor de la constante B , siendo $B = 0,01197 \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ rpm}^{-0,5}$.

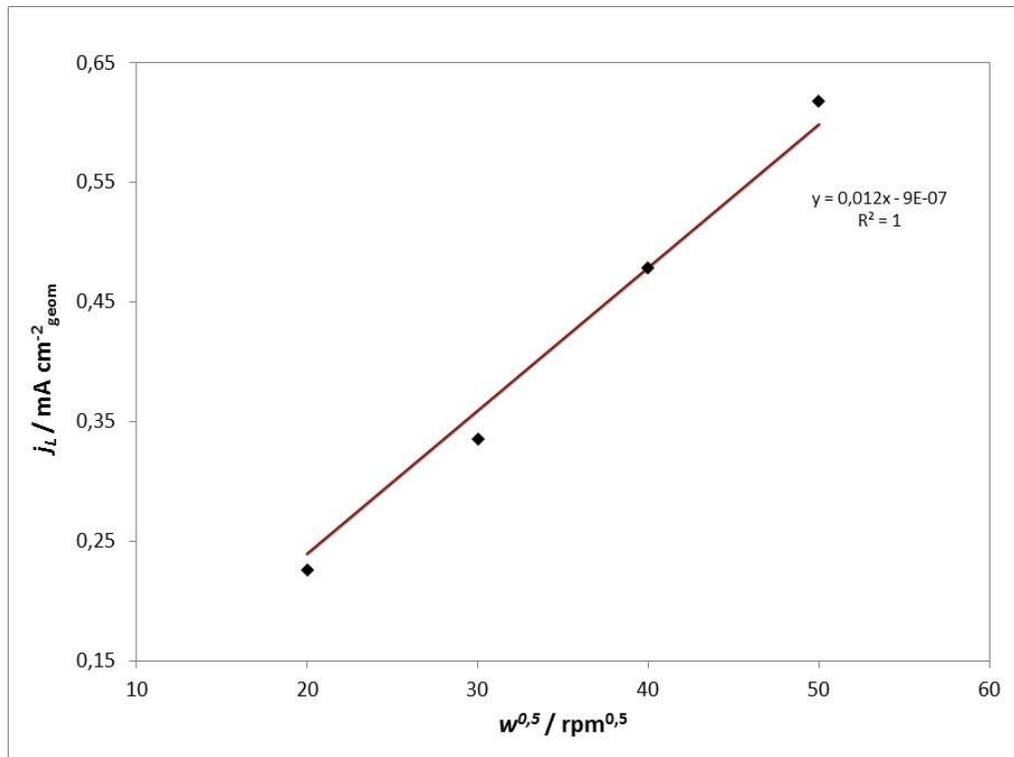


Figura 3.44. Gráfico de Levich para la HER, para un electrodo de Rh-Pd/CV en 0,5 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de rotación.

Una vez obtenidos todos los parámetros necesarios para aplicar las ecuaciones 3.9 y 3.10, se pueden graficar los datos experimentales y correlacionarlos con la simulación. La Figura 3.45 muestra la dependencia de la densidad de corriente (j) con el potencial (E), donde los datos experimentales están representados por puntos y las simulaciones como línea continua, ambos para cada velocidad de rotación.

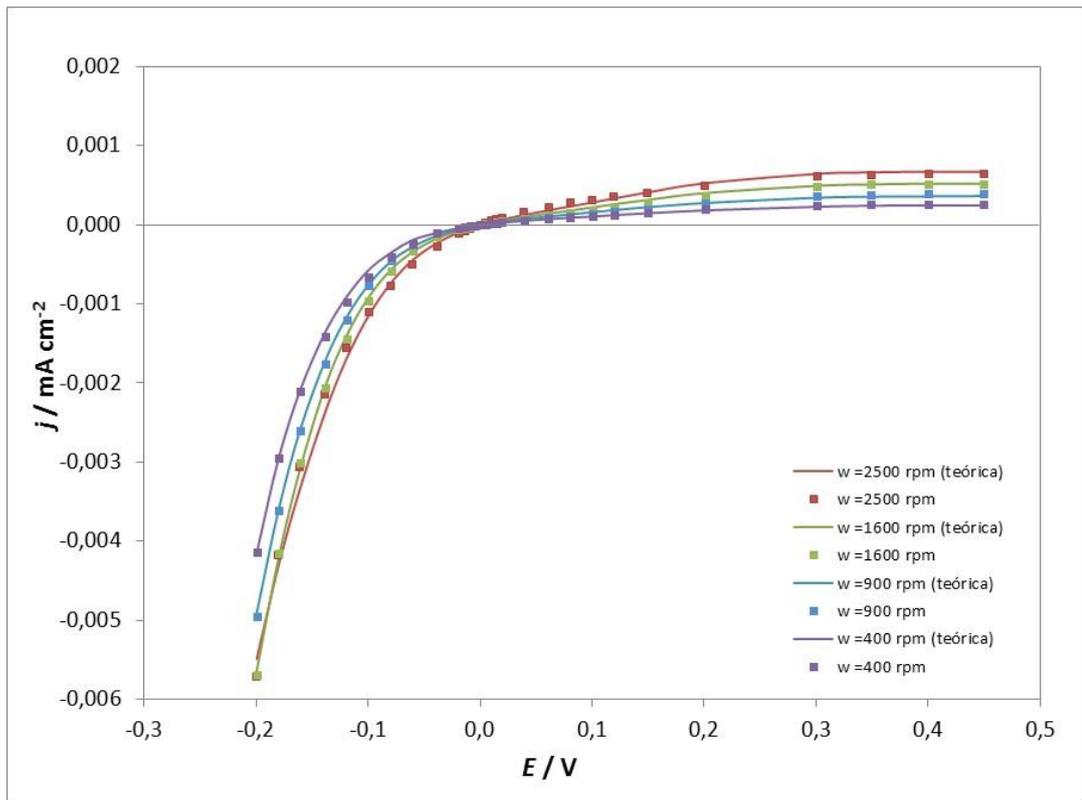


Figura 3.45. Datos experimentales y curvas teóricas según el modelo V-H-T para la HER sobre el electrodo de Rh-Pd/CV en 0,5 M H₂SO₄, a diferentes velocidades de rotación.

Como se puede apreciar, las curvas teóricas obtenidas con el modelo V-H-T permiten una adecuada y completa descripción de la HER, tanto de la reacción de desprendimiento (her) como de oxidación (hor) de hidrógeno, ésto es, con una única ecuación se puede simular perfectamente un amplio rango de potencial, específicamente desde -0,2 V hasta +0,40 V. Además, es realmente interesante el comportamiento observado en la rama anódica ya que no se observa en los metales puros a estas velocidades de rotación del electrodo, donde sólo puede apreciarse a altas densidades de corrientes límites difusionales. Las dependencias experimentales $j = j(\eta)$ muestran la existencia de una inflexión en el dominio anódico de potenciales, región de la hor, lo cual se hace más evidente a mayor velocidad de rotación, como se observa

más claramente en la Figura 3.46, donde se presenta la zona de potenciales correspondiente a la hor solamente.

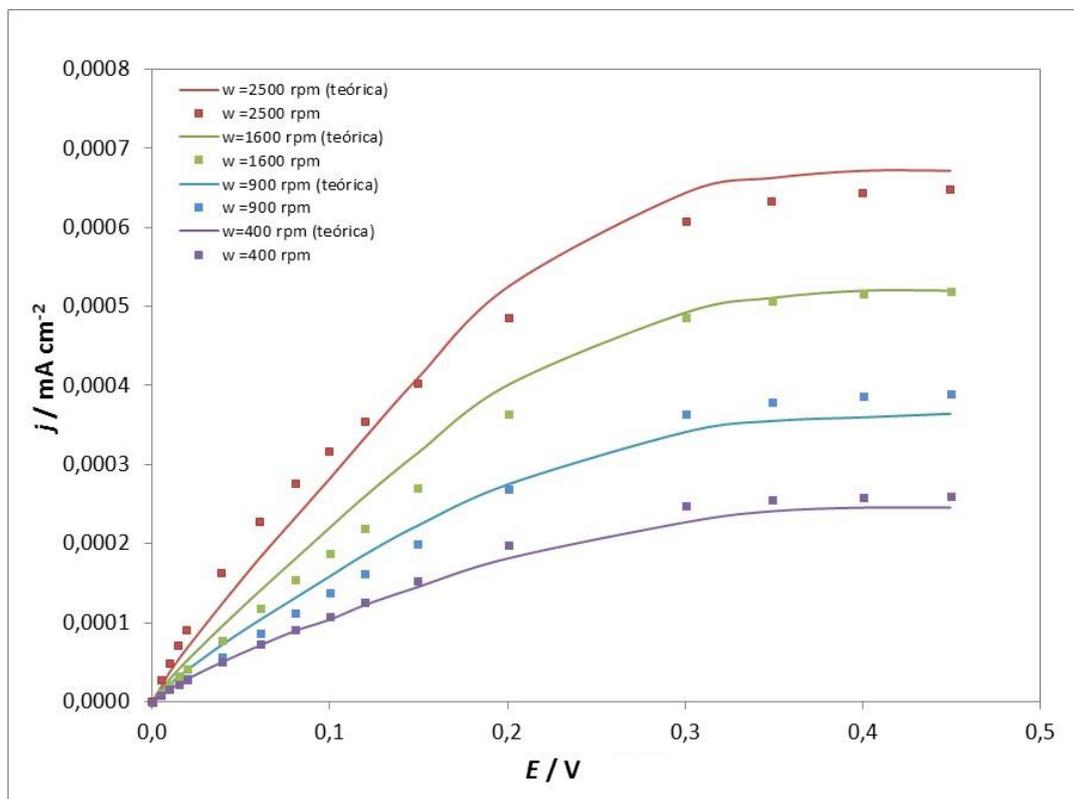


Figura 3.46. Datos experimentales y curvas teóricas según el modelo V-H-T para la hor, en un electrodo de Rh-Pd/CV en 0,5 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de rotación.

Esta inflexión indica una transición entre la ruta de Tafel-Volmer a bajos sobrepotenciales a Heyrovsky-Volmer a altos sobrepotenciales, como fue reportado previamente en trabajos previos [39]. De esta manera, las corrientes medidas a altos sobrepotenciales anódicos representan la corriente límite difusional (a diferencia de los metales puros que presentan una corriente límite mixta que contiene las corrientes límites difusionales y la corriente límite cinética de la etapa de Tafel).

Con respecto a la her, se puede observar en la Figura 3.47, una clara variación de la densidad de corriente con la velocidad de rotación, siendo más evidente a valores de potencial más negativos.

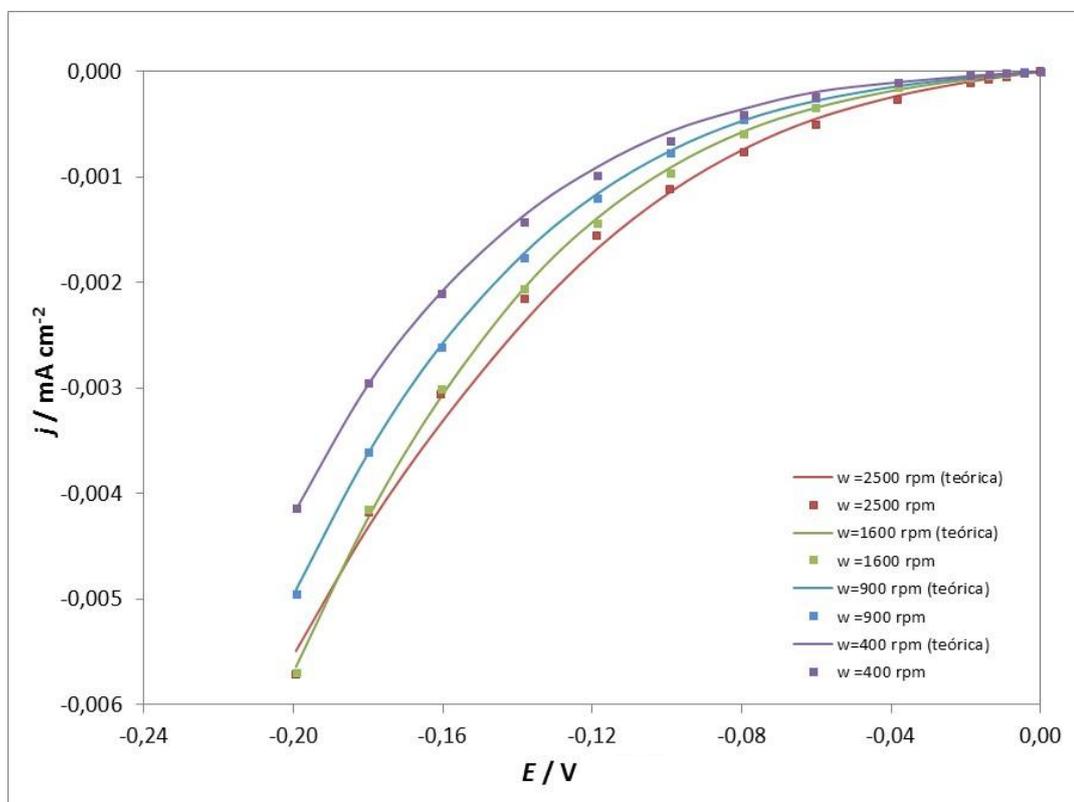


Figura 3.47. Datos experimentales y curvas teóricas según el modelo V-H-T para la her, en un electrodo de Rh-Pd/CV en 0,5 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de rotación.

Este comportamiento demuestra que el proceso difusional del hidrógeno molecular tiene influencia en el desprendimiento de hidrógeno, como fue observado por Quino y colaboradores para un electrodo de Pt policristalino [38].

Finalmente, de las curvas teóricas pudieron obtenerse los parámetros cinéticos para cada velocidad de rotación, los cuales se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos obtenidos para la HER sobre un electrodo de Rh-Pd/CV, en 0,5 M H₂SO₄ a diferentes velocidades de rotación.

PARAMETROS CINETICOS	ω / rpm				Valor medio de los parámetros cinéticos
	400	900	1600	2500	
$V_V^e \times 10^9 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	4,81	9,80	9,36	3,91	6,97
$V_H^e \times 10^{11} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	3,36	2,27	3,35	4,31	3,32
$V_T^e \times 10^{10} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	1,00	1,00	1,47	5,86	2,33
θ^e	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
u/RT	4,33	6	6	5,8	

Como puede apreciarse, la etapa de Tafel presenta una velocidad de equilibrio un orden de magnitud mayor que la de Heyrovsky, lo cual explica el predominio de la ruta de Tafel-Volmer a bajos sobrepotenciales. Sin embargo, con el aumento del potencial sólo la etapa de Heyrovsky incrementa la velocidad, por lo que finalmente la velocidad queda determinada por la ruta de Heyrovsky-Volmer.

3.7.1. Actividad electrocatalítica

La actividad electrocatalítica de un material para una dada reacción está representada por la densidad de intercambio j_0 , la cual está relacionada con los parámetros cinéticos por la siguiente ecuación [32]:

$$j_0 = 2F \left[\frac{v_T^e v_V^e + v_H^e v_V^e + v_T^e v_H^e}{(v_V^e + v_H^e + 2v_T^e)} \right] \quad (3.11)$$

como así también la resistencia de polarización activada de equilibrio (R_p^0):

$$R_p^0 = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_H^e v_T^e} \right] \quad (3.12)$$

Reemplazando en estas ecuaciones los valores obtenidos de los parámetros cinéticos, presentados en la Tabla 3.6, se puede hallar el valor correspondiente a estas dos magnitudes, siendo: $j_0 = 0,0482 \text{ mA cm}^{-2}$ y $R_p^0 = 283,03 \text{ ohm cm}^2$.

A modo de conclusión podemos decir que los resultados obtenidos demuestran claramente el efecto bien conocido de la velocidad de rotación sobre la her, como así también se evidencia en menor medida un efecto similar en la región de bajos sobrepotenciales de la her. Este comportamiento anteriormente no era tenido en cuenta, debido a que la influencia de la difusión del hidrógeno molecular en la her no era considerada. La aplicación del modelo VHT para explicar los mecanismos involucrados en la HER resulta apropiado ya que se tienen en cuenta numerosos factores que no deben despreciarse para realizar un análisis cinético correcto y completo, permitiendo, como se demostró en esta tesis, simular perfectamente el comportamiento de la HER en un amplio rango de sobrepotenciales, tanto para la her como para la hor y con un único conjunto de parámetros cinéticos.

3.8. Referencias

- [1] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon*, 39 (2001) 937.
- [2] I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, V. Z. Barsukov, *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*, Springer, (2006).
- [3] A. G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, 157 (2006) 11.

- [4] M. Inagaki, *New Carbons: Control of Structure and Functions*, Capítulo 1, Elsevier Science & Technology Books, (2000).
- [7] H. Marsh, F. Rodríguez Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 1ª edición, (2006).
- [8] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A, (1993).
- [9] M. Inagaki, K. Feiyu, T. Masahiro, K. Hidetaka, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, Capítulo 3, Elsevier Inc., (2014) 54.
- [10] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Capítulo 5, Elsevier Science & Technology Books, (2007).
- [11] J.I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon*, 39 (2001) 476.
- [12] A. Dekansi, J. Stevanović, R. Stevanović, B. Ž. Nikolić, V.M. Jovanović, *Carbon*, 39 (2001) 1195.
- [13] S. Fletcher, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 917.
- [14] A. E. Alvarez, D.R.Salinas, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3714.
- [15] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [16] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70.
- [17] O. Brylev, L. Roué, D. Belanger, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 22.
- [18] O. Brylev, M. Sarrazin, D. Belanger, L. Roué, *Appl. Catalysis B*, 64 (2006) 243.
- [19] E. N. Schulz, D.R. Salinas, S.G. García, *Electrochem. Comm.*, 12 (2010) 583.
- [20] D. Pletcher, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 137.
- [21] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, (1985).

- [22] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*; John Wiley & Sons; 2ª edición, New Jersey, (2006).
- [23] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry, Vol, 2A*, Klower Academic / Plenum Publishers, 2ª edición, New York, (2000).
- [24] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 99.
- [25] P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Argent. Chem. Soc.*, 93 (2005) 215.
- [26] J.J. Arroyo Gómez, S. G. García, *Surf. Interface Anal.*, 47 (2015) 1127.
- [27] K. Shi, K.-K. Shiu, *Electrochim.Acta*, 51 (2006) 2631.
- [28] E.C. Walter, F. Favier, R. M. Penner, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 1546.
- [29] E.C. Walter, M. Zach, F. Favier, B. Murray, K. Inazu, J. Hemminger, R. M. Penner, *Chemphyschem*, 4 (2003) 131.
- [30] T. Alemu, B.D. Assresahegn, T.R. Soreta, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, 32 (2014) 21.
- [31] B. Łosiewicz, B. Jurczakowski, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5746.
- [32] M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources*, 254 (2014) 218.
- [33] M.C. Militello, S.J. Simko, *Surf. Sci. Spectra*, 3 (1994) 387.
- [34] M.C. Militello, S.J. Simko, *Surf. Sci. Spectra*, 3 (1994) 395.
- [35] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra*, 8 (2001) 117.
- [36] G. Soldano, E.N. Schulz, D.R. Salinas, E. Santos, W. Schmickler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16437.
- [37] X.F. Lin, B. Ren, Z.Q. Tian, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 981.

- [38] P.M Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7396.
- [39] M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 398.

Capítulo 4

Conclusiones y líneas futuras de trabajo

4. Conclusiones y líneas futuras de trabajo

En esta tesis se investigó la formación por vía electroquímica de nanoestructuras metálicas de Pd y Rh y bimetálicas Rh-Pd soportadas sobre sustratos carbonosos (HOPG y CV). Se evaluaron los procesos de nucleación y crecimiento de los metales individuales y se determinaron las condiciones de polarización adecuadas para la obtención del sistema bimetálico Rh-Pd. Finalmente, se realizó un análisis cualitativo y cuantitativo del efecto electrocatalítico de las nanopartículas bimetálicas frente a la reacción del electrodo de hidrógeno.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en el capítulo anterior se llega a las siguientes conclusiones:

- La deposición electroquímica de Pd sobre ambos sustratos carbonosos sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. La nucleación presentó mayormente un comportamiento intermedio entre los casos límite de nucleación (progresiva e instantánea) en la región de sobrepotenciales considerada.
- El estudio por AFM de los depósitos de Pd sobre HOPG generados mediante un simple pulso de potencial mostró la presencia de aglomerados de espesor irregular que aumentan de tamaño con el incremento de sobrepotencial o a tiempos de deposición más largos. La técnica de doble pulso de potencial permitió generar cristales alineados sobre los bordes de escalón con un espesor relativamente uniforme y formando mayoritariamente estructuras unidimensionales.

- El análisis AFM de los depósitos de Pd sobre CV luego de aplicar un escalón simple de potencial mostró la presencia de cristales de Pd de forma cuasi-hemisférica, aislados y distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. Se observó que a mayor sobretensión, se produce un aumento considerable en la cantidad de cristales, mientras que su tamaño permanece aproximadamente constante. En cambio, a tiempos de deposición más grandes, el tamaño del depósito se incrementa.
- La deposición de Rh también siguió un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión sobre ambos sustratos carbonosos. Sobre HOPG, la nucleación presentó un comportamiento intermedio entre ambos casos límite, tendiendo preferentemente a ser progresiva a menores valores de sobretensión. Sobre CV se determinó que la nucleación sigue un mecanismo preferentemente progresivo para todo el rango de potenciales estudiado.
- Las imágenes de AFM del sistema Rh/HOPG mostraron que los cristales se ubican preferentemente sobre los bordes de escalón del sustrato y de manera aislada, presentando una morfología 3D claramente cuasi-hemisférica. Al aumentar tanto la sobretensión aplicada como el tiempo de deposición, se observó que la densidad de núcleos se incrementa de manera considerable, formándose aglomerados que tienden a seguir los bordes de escalón. Del mismo modo, para el sistema Rh/CV, los depósitos presentan núcleos hemisféricos discretos, distribuidos al azar, los cuales, para tiempos de deposición más largos y sobretensiones mayores, son más grandes y no uniformes, evidenciándose claramente un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo.

- Se demostró que es factible la deposición espontánea de Rh sobre HOPG activado electroquímicamente. El depósito logrado empleando dos rutinas de activación diferentes fue muy similar, necesitándose tiempos largos de inmersión y obteniéndose mayoritariamente aglomerados de cristales.
- A partir de los resultados voltamperométricos de los sistemas individuales Pd/CV y Rh/CV, la formación de nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd sobre CV fue lograda mediante la electrodeposición secuencial de los componentes metálicos, seleccionando las condiciones de polarización adecuadas. En las imágenes de AFM se observó que las partículas son cuasi-hemisféricas y se encuentran homogéneamente dispersas sobre la superficie del electrodo. La respuesta voltamperométrica, registrada en una solución blanco de ácido sulfúrico, sugiere que los átomos de Rh se ubican cubriendo completamente los núcleos de Pd, formando una estructura tipo “core-shell”. El análisis XPS confirmó la presencia de ambos metales y este tipo de estructura.
- Se analizó la reacción del electrodo de hidrógeno sobre los distintos electrodos caracterizados, pudiendo apreciarse un notable efecto catalítico en el caso de electrodos bimetálicos Rh-Pd/CV. El estudio cinético de la HER para el electrodo modificado Rh-Pd/CV, se realizó aplicando el modelo VHT, el cual permitió calcular los parámetros cinéticos correspondientes. Este modelo resultó adecuado para explicar los mecanismos involucrados en la HER y permitió simular perfectamente su comportamiento en un amplio rango de sobrepotenciales, tanto para la her como para la hor y con un único conjunto de parámetros cinéticos.

En base al análisis de los resultados obtenidos en el capítulo 3, se proponen los siguientes ítems como líneas futuras de trabajo:

- Aplicar la técnica de triple escalón de potencial en la formación de estructuras metálicas unidimensionales (nanoalambres) para evaluar el efecto de la pre-oxidación del HOPG. De esta manera, se podría obtener una deposición metálica más selectiva sobre los bordes de escalón, eliminando los depósitos sobre las terrazas del sustrato y logrando la formación de nanoalambres de gran longitud y de espesor uniforme. Una vez obtenidas estas nanoestructuras, determinar la factibilidad de extracción de las mismas empleando resinas no conductoras sin afectar su continuidad para su posterior uso en la fabricación de sensores.
- Evaluar la posibilidad de lograr la deposición espontánea de Rh sobre CV y de Pd sobre ambos sustratos carbonosos, empleando distintas rutinas de polarización para la activación del sustrato, y caracterizando luego los depósitos mediante técnicas ex-situ (AFM, SEM-EDX).
- Estudiar la síntesis de nanoestructuras bimetálicas Rh-Pd sobre HOPG, de manera análoga a la reportada en esta tesis sobre CV.
- Evaluar el efecto electrocatalítico para la HER de las nanoestructuras bimetálicas soportadas sobre HOPG y los parámetros cinéticos asociados.
- Formar las estructuras bimetálicas empleando la técnica de EC-AFM para lograr un mayor conocimiento de los estadios iniciales de la deposición y su mecanismo.
- Preparar las nanoestructuras bimetálicas por electrodeposición a partir de electrolitos conteniendo ambos cationes, lo cual podría lograrse estableciendo rutinas de polarización adecuadas.