



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

PROCESOS DE FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS  
CON APLICACIÓN TECNOLÓGICA

ING. RUBÉN EDUARDO AMBRUSI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

*Dedicado a mi abuela Oliva.*

# Prefacio

---

La presente tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ingeniería Química, 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 ámbito del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (I.N.E.C.), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el periodo comprendido entre el 28 de septiembre de 2010 y el 1° de Enero del año 2015, bajo la dirección de la profesora Dra. Silvana G. García, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y a partir del 23 de abril del 2014 la co-dirección de la Dra. María E. Pronsato, perteneciente al Departamento de Física de la misma universidad.

Ing. Rubén Eduardo Ambrusi

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR Secretaría General de Posgrado y Educación Continua</p> <p>La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de .....(.....)</p>
---	---

# Agradecimientos

---

Para comenzar quisiera agradecer a mi directora de tesis: Dra. Silvana G. García, quien a pesar de haber pasado por momentos muy difíciles a nivel personal durante el transcurso de este doctorado estuvo siempre brindándome apoyo y guiándome en el desarrollo de mi tesis. Al Dr. Daniel Ricardo Salinas –q.e.p.d- , quien supo durante el tiempo que trabajé con él despertar en mi la curiosidad y el interés por la investigación, transmitiendo conocimientos y contagiando su pasión por lo que hacía. Además le agradezco al CONICET, por el apoyo financiero a lo largo de estos cinco años de tesis.

Agradezco al Dr. Alfredo Juan y a la Dra. M. Estela Pronsato, del Dto. de Física de la UNS, por abrirme las puertas para poder trabajar en paralelo con ellos durante parte del doctorado, así como por su ayuda y formación brindada en la realización de los trabajos teóricos efectuados a lo largo de esta tesis.

Un agradecimiento al Dr. Miguel Sánchez, del Dto. de Física de la UNS, por haber realizado las experiencias de XPS para analizar algunas de las muestras obtenidas.

A mi novia Vivi, por su constante apoyo en innumerables cosas, pero principalmente por su cariño y sostén, así como por su paciencia durante estos últimos años.

A mis padres Rubén y Alicia, por estar siempre presentes.

A mi hermano Cristian y su señora Caro.

A mi abuela Oliva -q.e.p.d.-, quien fué como una segunda madre para mí y siempre me dio aliento en todo lo que hacía.

A mis tíos y familia.

A mis amigos de la vida: Waly, Nico, Agustín, Fede, Damián y Ale. Dentro de este grupo agradezco aparte a Nico, con quién siendo también miembro del INIEC hemos realizado trabajos juntos.

Por último quería agradecer a mis compañeros del INIEC y de la UNS. En especial: a Cecilia y a Rafael por su generosidad cuando necesitaba algo, a Valeria por su grata ayuda con cuestiones de la ayudantía durante mis últimos meses de tesis en los que andaba muy ocupado y finalmente a Ariana, José y Raquel, por ser amigos dentro del trabajo y fuera de este, siendo quienes le dieron otro color a las cosas cuando estas no andaban bien.

Ing. Rubén Eduardo Ambrusi

# Resumen

---

Durante la presente Tesis Doctoral se llevó a cabo el estudio del proceso de formación por vía electroquímica y caracterización de nanoestructuras compuestas por uno y dos metales, con potenciales propiedades electrocatalíticas para la reacción de reducción de iones nitrato. Los sistemas estudiados fueron estructuras constituídas por Ag, Cd y Cd/Ag soportadas sobre sustratos carbonosos de HOPG y CV. En este sentido, se emplearon técnicas electroquímicas convencionales y de caracterización superficial, tales como microscopía STM y AFM ex-situ, SEM y XPS.

Los metales se depositaron electroquímicamente sobre electrodos de HOPG y CV a partir de soluciones acuosas en medio ácido, conteniendo sales de dichos metales. Inicialmente se analizó la cinética de nucleación y crecimiento de los nanocristales de Ag sobre HOPG y CV. Sobre ambos sustratos, la deposición de Ag siguió un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión con una mayor densidad de núcleos generados sobre el CV. La caracterización por AFM ex-situ de los depósitos generados permitió corroborar este mecanismo y analizar los sitios de nucleación y su distribución de tamaños de los depósitos obtenidos. En el caso del sustrato de HOPG, también se lograron determinar las condiciones experimentales adecuadas para la formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres) sobre los bordes de escalón del HOPG, reduciendo los depósitos en las terrazas. Las estructuras generadas también fueron caracterizadas por AFM y SEM.

Teniendo en cuenta que el Cd presenta el fenómeno de deposición a subpotencial (UPD) sobre electrodos de Ag, fue posible obtener partículas bimetálicas de Ag-Cd sobre ambos sustratos carbonosos por deposición secuencial de ambos metales, seleccionando adecuadamente las condiciones de tiempo de polarización y potencial. Se verificó que el proceso de formación de aleación entre ambos metales

observado durante el UPD de Cd sobre electrodos masivos de Ag, también fue encontrado en el caso de la deposición de Cd sobre las nanopartículas de Ag, corroborándose además mediante mediciones de XPS. Por último, fueron examinadas las potenciales propiedades electrocatalíticas de los depósitos obtenidos, para la reacción de reducción de iones nitrato evidenciándose un efecto sinérgico de la Ag y el Cd hacia esta reacción en el caso de las partículas bimetálicas.

Por otro lado, se efectuó un estudio teórico mediante simulación computacional, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el fin de determinar los sitios de adsorción más favorables para la deposición de Ag sobre una superficie escalonada de HOPG y las interacciones entre la Ag y el Cd analizando la posibilidad de formación de aleación superficial entre dichos metales. De las simulaciones computacionales obtenidas se pudo inferir la alta factibilidad de formación de estructuras unidimensionales de Ag sobre la superficie escalonada de grafito a través de cálculos de energías de adsorción para diferentes configuraciones de átomos de Ag adsorbidos, y de ecuaciones diseñadas para tal efecto. En el caso del sistema Cd/Ag se pudo verificar energéticamente que estructuras aleadas de estos metales, son más estables que otro tipo de estructuras como adátomos o monocapas de Cd sobre la superficie de Ag. Además se pudo corroborar teóricamente el mecanismo de formación de aleación propuesto a partir de experiencias electroquímicas.

# Abstract

---

During the present doctoral thesis the study of the electrochemical formation process and characterization of nanostructures composed by one and two metals, with potential electrocatalytic properties for the reduction reaction of nitrate ions, was performed. The studied systems were structures composed of Ag, Cd and Cd/Ag supported on HOPG and VC carbon substrates. In this sense, conventional electrochemical methods together with surface characterization techniques, such as ex-situ STM and AFM microscopy, SEM and XPS, were used.

The metals were deposited electrochemically on HOPG and VC electrodes from aqueous solutions in acidic medium containing salts of such metals. Initially the nucleation and growth kinetics of Ag nanocrystals on HOPG and VC was analyzed. On both substrates, the Ag deposition followed a 3D nucleation and growth mechanism controlled by diffusion, with a higher density of generated nuclei on the VC. The characterization by ex situ AFM of the generated deposits allowed to corroborate this mechanism and to analyze the nucleation sites and their size distribution. In the case of the HOPG substrate, it was possible to determine suitable experimental conditions for the formation of one-dimensional structures (nanowires) on the step edges of HOPG, decreasing the deposits on the terraces. The generated structures were also characterized by SEM and AFM.

Taking into account that the Cd presents the underpotential deposition phenomenon (UPD) on Ag electrodes, it was possible to obtain bimetallic Ag-Cd particles on both carbon substrates by sequential deposition of both metals, by appropriately selecting polarization time and potential conditions. It was verified that the process of alloy formation between the two metals observed during the Cd UPD on massive Ag electrodes, was also found in the case of the Cd deposition on Ag nanoparticles, which was corroborated by XPS measurements. Finally, the potential

electrocatalytic properties of the obtained deposits towards the nitrate ions reduction reaction were examined evidencing a synergistic effect of Ag and Cd to this reaction in the case of the bimetallic particles.

On the other hand, a theoretical study was carried out by computer simulation, using the Density functional theory (DFT), to determine the most favorable adsorption sites for the deposition of Ag on a HOPG stepped surface and the interactions between the Ag and the Cd analyzing the possibility of surface alloy formation between both metals. From the obtained computer simulations, it was possible to infer the high feasibility of forming Ag one-dimensional structures on the stepped graphite surface through adsorption energy calculations for different configurations of adsorbed Ag atoms and equations designed for this purpose. In the case of the Cd/Ag system, it was possible to verify energetically that alloyed structures of these metals, are more stable than other structures such as adatoms or monolayers of Cd on the Ag surface. In addition, it was possible to confirm theoretically the mechanism of alloy formation suggested from the electrochemical experiences.

# Glosario de Símbolos y Acrónimos

---

$A$ : constante de la velocidad de nucleación en un proceso de deposición

metálica

AFM: microscopía de fuerzas atómicas

$a_{Me^{z+}}$  : actividad de los iones  $Me^{z+}$  en el electrolito

$a_{iDMe}$ : es la actividad de la fase  $iDMe$

BFT: modelo de nucleación y crecimiento 2D

$c_v$ : coeficiente de variación de Pearson ( $\sigma/\mu$ )

CV: carbono vítreo

$d_{0,S}$ : diámetro del sustrato

$d_{0,Me}$ : diámetro del adsorbato

$dE/dt$  : velocidad de barrido en una experiencia potenciodinámica

$D$ : coeficiente de difusión

DOS: densidad de estados energéticos

$E$ : potencial eléctrico

$E_{iDMe}^{\circ}$  : potencial de equilibrio estandar de la fase  $iDMe$

$E_{iDMe}$  : potencial de equilibrio la fase  $iDMe$

$E_{eq}$  o  $E_{3DMe}$  : potencial de equilibrio de un proceso redox

$E_{bulk}$ : energía del seno de la estructura o *bulk*, calculada por átomo

$E_{Slab}$ : energía de un bloque o *slab*

$E_{unión}$ : energía absoluta de unión

ESS: electrodo de sulfato saturado

$F$ : constante de Faraday ( $\sim 96500$  Cb/mole $^{-1}$ )

GGA: aproximación del gradiente generalizado

$h$ : es la altura de las monocapas de material depositados, en un proceso

2D

HOPG: grafito pirolítico de alta orientación

$i$ : densidad de corriente

$i_m$ : valor de la densidad de corriente máxima registrada en una experiencia

cronoamperométrica

$I_t$ : corriente de efecto túnel

$k$ : constante de la ley de elasticidad de Hooke

$k_g$ : la constante de velocidad de crecimiento lateral de las capas 2D

$k_+$ : factor de frecuencia

$L_c$ : espesor de una estructura lamelar

LDA: aproximación de densidad local

$M$ : peso molecular

$m_e$ : masa del electrón

Me: fase metálica

$N$ : número de centros de nucleación o densidad de núcleos

$N_0$ : número de centros de nucleación iniciales o densidad de sitios activos iniciales

$n_k$ : número de átomos en el núcleo crítico

OPD: deposición a sobrepotencial

PDOS: densidad de estados energéticos proyectada

$R_a$ : rugosidad promedio

$R_q$ : raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio

$R_t$ : altura máxima de la rugosidad

$R_v$ : valor máximo de profundidad de valle

$R_p$ : altura máxima de pico

$R_{tm}$ : altura máxima promedio

$R_{vm}$ : profundidad de valle promedio

$R_{pm}$ : altura de pico promedio

RHE: electrodo reversible de hidrógeno

SEM: microscopía electrónica

STM: microscopía de efecto túnel

STS: espectroscopia de escaneo por efecto túnel

T: temperatura absoluta

$t$ : tiempo

$t_m$ : tiempo al cual se registra el valor de  $i_m$

$t_p$ : tiempo de polarización del electrodo en una experiencia cronoamperométrica

UPD: deposición a subpotencial

XPS: espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

$z$  : moles de electrones intercambiados en una reacción redox

$\rho$  : densidad

$\Delta E$ : subpotencial.

$\eta$  : sobrepotencial

$\theta$  : recubrimiento superficial fraccionario

$\delta$ : espesor de la capa difusiva

$\Phi(x)$ : función directamente relacionada con la integral de Dawson, del modelo de nucleación y crecimiento 3D

$\bar{\phi}$  : Promedio de las alturas de la barrera de sonda y de muestra

$\varphi(n\kappa)$  : función que tiene en cuenta la interacción núcleo-sustrato

$\beta$  : coeficiente de transición

$\mu$ : media aritmética de una muestra de tamaños

$\sigma^2$ : varianza de una muestra de tamaños

$\psi$ : función de onda

$\psi_{\text{Meads-S}}$ : energía de enlace adsorbato-sustrato

$\psi_{\text{Meads-Me}}$ : energía de enlace de metal adsorbido sobre sustrato de su misma especie

$\sigma$ : energía superficial

# Índice

---

Prefacio .....	ii
Agradecimientos.....	iii
Resumen.....	v
Abstract.....	vii
Glosario de Símbolos y Acrónimos .....	ix
1. Introducción.....	1
1.1 Generalidades de la deposición electroquímica. ....	1
1.2 Electrodeposición de metales. ....	3
1.2.1 Deposición de metales en la región de subpotenciales (UPD).....	3
1.2.2 Deposición de metales en la región de sobrepotenciales (OPD).....	4
1.2.3 Nucleación y crecimiento de depósitos metálicos sobre sustratos conductores.....	7
1.2.3.1 Nucleación y crecimiento tri-dimensional (3D).....	7
1.2.3.2 Nucleación y crecimiento bi-dimensional (2D). ....	13
1.3 Formación de aleación en la región de UPD.....	14
1.4 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados.....	16
1.4.1 Sistema Ag/CV y Ag/HOPG.....	16
1.4.2 UPD de Cd <sup>2+</sup> sobre Ag(111), Ag(100) y Ag policristalina. ....	20
1.4.3 Formación de partículas bimetalicas.....	24
1.4.4 Formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres). ....	26
1.4.5 Electrocatálisis. Reducción de iones nitrato. ....	30
1.5 Referencias capítulo 1.....	33
2. Técnicas Experimentales, Instrumentación y Metodología Teórica.....	39
2.1 Electrodo de trabajo.....	39
2.2 Soluciones de trabajo. ....	40
2.3 Mediciones electroquímicas.....	40
2.4 Microscopía por efecto túnel (STM). ....	45
2.4.1 Componentes del STM.....	47
2.4.2 Modos de operación del STM.....	50
2.5 Microscopía por fuerzas atómicas (AFM). ....	51
2.5.1 Instrumentación del AFM. ....	52
2.5.2 Modos de operación del AFM.....	55
2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	58

2.7 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	61
2.7.1 Introducción a DFT.	61
2.7.2 Funcional de Intercambio y Correlación.	64
2.7.2.1 LDA: Aproximación de la densidad local.	64
2.7.2.2 GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado.	65
2.7.3 Parámetros principales de la DFT.	66
2.8 Referencias capítulo 2.	72
3. Resultados y Discusión.	74
3.1 Caracterización de los sustratos de base carbono.	74
3.1.1 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).	75
3.1.2 Caracterización del sustrato HOPG.	77
3.1.3 Carbono vítreo (CV).	79
3.1.4 Caracterización del sustrato de CV.	81
3.2 Sistema Ag/HOPG.	83
3.2.1 Estudios Voltamétricos.	83
3.2.2 Cinética de Nucleación y Crecimiento de Ag sobre HOPG.	85
3.2.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento.	85
3.2.2.2 Cálculo del coeficiente de difusión de Ag en solución acuosa.	87
3.2.2.3 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Ag sobre HOPG.	89
3.2.2.4 Determinación del número de átomos de Ag en el núcleo crítico para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable.	90
3.2.3 Estudio de la morfología de los depósitos de Ag sobre HOPG, mediante AFM.	92
3.2.4 Formación de Nanoalambres de Ag sobre HOPG.	96
3.3 Sistema Cd/HOPG.	97
3.3.1 Estudios voltamétricos.	97
3.3.2 Estudios cronoamperométricos.	99
3.4 Sistema Cd/Ag/HOPG.	102
3.4.1 Estudios voltamétricos.	102
3.4.2 Estudio por AFM de los depósitos bimetálicos.	103
3.4.3 Análisis voltamétrico del depósito de Cd sobre HOPG modificado en la región de UPD.	106
3.5 Sistema Ag/CV.	111
3.5.1 Estudios voltamétricos.	111

3.5.2	Cinética de Nucleación y Crecimiento de Ag sobre CV. ....	113
3.5.2.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento. ....	113
3.5.2.2	Cálculo del coeficiente de difusión de Ag en solución acuosa. ....	115
3.5.2.3	Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Ag sobre CV.....	116
3.5.2.4	Determinación del número de átomos de Ag en el núcleo crítico para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable sobre CV. ....	117
3.5.3	Estudio de la morfología de los depósitos de Ag sobre CV mediante AFM. ....	118
3.6	Sistema Cd/CV.....	123
3.6.1	Estudios voltamétricos.....	123
3.6.2	Estudios cronoamperométricos. ....	125
3.7	Sistema Cd/Ag/CV.....	126
3.7.1	Estudios voltamétricos.....	126
3.7.2	Análisis voltamétrico del depósito de Cd sobre CV modificado en el rango de UPD. ....	128
3.8.	Análisis de formación de aleación en las partículas bimetálicas Ag-Cd.....	130
3.8.1	Espectros de desorción de Cd sobre Ag/CV.....	130
3.8.2	Espectros de desorción de Cd sobre Ag/HOPG. ....	137
3.8.3	Caracterización del sistema Cd-Ag/HOPG por XPS. Resultados preliminares.....	138
3.9	Estudio teórico de los sistemas Ag/Grafito. ....	143
3.9.1	Ag sobre la superficie de grafito sin defectos.....	144
3.9.2	Ag sobre la superficie de grafito escalonada.....	148
3.9.3	Análisis de la estructura electrónica.....	154
3.10	Estudio teórico del sistema Cd/Ag. ....	162
3.10.1	Adsorción de Cd sobre Ag(111) y Ag(100).....	163
3.10.2	Formación de aleaciones superficiales Cd-Ag sobre Ag(111) y Ag(100)..	165
3.10.3	Estructura electrónica de los sistemas Ag-Cd.....	173
3.10.4	Intercambio atómico. ....	185
3.11	Efecto electrocatalítico de las nanoestructuras generadas. ....	189
3.12	Referencias capítulo 3.....	199
4.	Conclusiones y Líneas futuras de trabajo. ....	204
5.	Apéndice. ....	208
5.1	Integral de Dawson (Modelo de Heerman y Tarallo). ....	208

5.2 Análisis de imágenes de AFM mediante algoritmos de filtro “threshold”.	208
5.3 Parámetros de Rugosidad adimensionales.	209
5.4 Estadísticos aplicados en la caracterización AFM de los depósitos.	211
5.5 Método Computacional.	213
5.5.1 Resultados sistema Ag/grafito.	213
5.5.1.1 Bulk de grafito y superficie limpia sin defectos.	213
5.5.1.2 Superficie de grafito limpia con escalón.	217
5.5.2 Resultados sistema Cd/Ag.	218
5.5.2.1 Bulk de Ag y Cd.	218
5.5.2.2 Superficies de Ag(111) y Ag(100).	219
5.5.2.3 Monocapa de Cd adsorbida sobre superficies de Ag y formación de aleación superficial.	219
5.5.2.4 Energías de unión de dímeros metálicos y bimetálico.	220
5.6 Referencias apéndice.	222

# *CAPÍTULO 1*

## 1. Introducción.

### 1.1 Generalidades de la deposición electroquímica.

La electroquímica es la rama de la química concentrada en la interrelación entre los efectos químicos y eléctricos. Este campo se dedica al estudio de los cambios químicos causados por el pasaje de corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica a partir de reacciones químicas [1].

Los procesos electroquímicos se producen por la reacción de partículas cargadas, ión del metal y electrón, en la interfase formada por un electrodo sólido metálico (conductor electrónico) o semiconductor, el cual actúa como sustrato, y un electrolito (conductor iónico). Tanto los iones del metal como los electrones pueden cruzar la interfase. La aplicación de una diferencia de potencial en la misma, produce una fuerza impulsora (campo eléctrico) para la transferencia electrónica a través de la interfase, favoreciendo termodinámicamente y/o cinéticamente la reacción de deposición/disolución del metal según el valor de esta diferencia de potencial [2,3]. Por lo tanto, el empleo de técnicas electroquímicas permite un fácil y buen control de los procesos ya que éstos dependen directamente del potencial aplicado.

Durante la electrodeposición metálica se produce la formación de nuevas fases. La estructura de las mismas está determinada por la cinética de los procesos elementales que participan en la formación y crecimiento electroquímico de esa nueva fase, que también determina la morfología de los depósitos [4]. De esta manera, es posible obtener depósitos en forma de capas bidimensionales y tridimensionales sobre la superficie de los electrodos, como la electrodeposición de películas catalíticas ultradelgadas. La preparación por vía electroquímica de nano o micropartículas sobre sustratos económicos también tiene un papel importante en el campo de la electrocatálisis entre otras aplicaciones.

La deposición metálica ocurre bajo condiciones de sobresaturación, mientras que su disolución tiene lugar bajo condiciones de subsaturación. En estos procesos participan reacciones de adsorción/desorción así como también procesos de nucleación y crecimiento [5], siendo estas etapas muy sensibles a la estructura del sustrato y a las energías de unión de los materiales involucrados. A pesar de la complejidad de estos sistemas, el estudio de los mismos puede ser llevado a cabo por el simple control del potencial aplicado en la interfase del electrodo, determinándose detalladamente los procesos que intervienen en la formación y disolución de las fases en el correspondiente intervalo de supersaturación o subsaturación, así como la transición de la fase 2D a la 3D y viceversa [6].

La combinación de estudios electroquímicos y de técnicas de microscopía por sondas SPM (Scanning Probe Microscopy), como microscopía por efecto túnel STM (Scanning Tunneling Microscopy) y por fuerzas atómicas AFM (Atomic Force Microscopy), ha contribuido al estudio de los mecanismos que participan en los procesos superficiales, permitiendo la comprensión a escala atómica de los procesos de formación de fases en sistemas electroquímicos. A partir de los resultados obtenidos se pudo determinar que el proceso de deposición electroquímica de un metal sobre un sustrato metálico diferente puede involucrar tres etapas [6,7]. En primer lugar, se produce la adsorción de átomos metálicos sobre el sustrato, correspondiendo a una fase 0D (cero dimensional). Luego, la deposición metálica puede continuar con la formación progresiva de diferentes fases metálicas de baja dimensionalidad 1D (uni-dimensional) y 2D (bi-dimensional), seguidas de una transición de fase de las capas metálicas adsorbidas 2D expandidas en monocapas 2D condensadas, conduciendo finalmente, al crecimiento 3D (tri-dimensional) de la fase cristalina del metal adsorbido inicialmente.

La deposición electroquímica de fases metálicas descritas anteriormente puede resumirse en dos procesos de deposición metálica: deposición a subpotencial

(UPD - “UnderPotential Deposition”) y deposición a sobrepotencial (OPD- “OverPotential Deposition”).

## 1.2 Electrodeposición de metales.

### 1.2.1 Deposición de metales en la región de subpotenciales (UPD).

La *deposición a subpotencial*, UPD, se produce en aquellos sistemas donde existe una fuerte energía de interacción entre sustrato y adsorbato. El fenómeno de UPD corresponde a la deposición de un metal, Me, sobre un sustrato metálico diferente, S, a potenciales,  $E$ , más positivos que el potencial de equilibrio de Nernst, de la fase 3D,  $E_{3DMe}$ . Se define por convención el subpotencial,  $\Delta E$ , como:

$$\Delta E = E - E_{3DMe} \quad E > E_{3DMe} \quad (1.1)$$

Durante el proceso UPD se forma una y en algunos casos dos monocapas del metal sobre el sustrato, actuando la o las mismas como precursoras de la deposición de la fase metálica 3D.

La formación de distintas fases de baja dimensionalidad (0D, 1D, 2D expandida, 2D condensada) puede producirse en la región de subpotenciales. Estas estructuras deben respetar las leyes termodinámicas, presentando cada una de ellas su propia región de estabilidad que puede describirse por ecuaciones tipo Nernst:

$$E_{iDMe} = E_{iDMe}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{iDMe}} \right) \quad i= 0,1,2,3 \quad (1.2)$$

donde  $E_{iDMe}$  y  $E_{iDMe}^0$  representan el potencial de equilibrio y el potencial estándar de la fase  $iD$  Me respectivamente,  $a_{Me^{z+}}$  corresponde a la actividad de los iones  $Me^{z+}$  en el seno del electrolito y  $a_{iDMe}$  es la actividad de la fase  $iD$  Me. Las demás constantes tienen su significado usual.

A valores de  $\Delta E$  relativamente altos con potenciales por debajo de  $E_{0D}$ , se forma una fase 0D. Esta fase corresponde a pequeños arreglos de átomos o adsorción de átomos sobre inhomogeneidades superficiales o defectos puntuales, como por ejemplos sitios “kink” (codos), vacancias, intersticios, impurezas químicas y puntos de emergencia de dislocaciones de borde y tornillo. A valores menores de  $\Delta E$ , se produce la formación de fases 1D cuando  $E$  es menor que  $E_{1D}$ , a través de la decoración de imperfecciones lineales, como los escalones monoatómicos. Las fases 2D se producen a subpotenciales aún menores y consisten en capas expandidas de adátomos metálicos sobre defectos planares, dominios de superficies que presentan diferentes propiedades químicas y/o físicas, picaduras e islas 2D. Estas estructuras, al aplicar valores de subpotencial aún más pequeños, experimentan una transformación de fase de primer orden y se convierten en fases 2D condensadas. Esto requiere de un proceso de nucleación y crecimiento 2D. Las fases 2D condensadas se caracterizan por la presencia de islas de altura monoatómica sobre la superficie y/o el crecimiento de los bordes de escalón, las cuales a medida que el subpotencial disminuye, crecen y coalescen formando una monocapa completa, o en algunos casos dos monocapas, al llegar al potencial de equilibrio de la fase 3D [6,8,9].

### 1.2.2 Deposición de metales en la región de sobrepotenciales (OPD).

Como se dijo anteriormente, las monocapas formadas en la región de potenciales donde tiene lugar el proceso de UPD actúan como precursoras de la deposición de la fase metálica 3D. A valores más negativos, se alcanza el potencial de equilibrio  $E_{3DMe}$ , a partir del cual ocurre una transición en el mecanismo de deposición y la formación de los depósitos metálicos progresa en forma tridimensional. Este proceso se conoce como *deposición a sobrepotencial* (OPD), el cual se define como:

$$\eta = E - E_{3DMe} \quad E < E_{3DMe} \quad (1.3)$$

Por lo tanto,  $E_{3DMe}$ , constituye el límite entre los procesos de UPD y OPD.

Los parámetros más importantes que determinan el mecanismo de formación de fase y crecimiento en el proceso de OPD de un metal, Me, sobre un sustrato, S, son la energía de la interacción sustrato-adsorbato y el defasaje cristalográfico, es decir la diferencia entre los diámetros atómicos del sustrato ( $d_{0,S}$ ) y del metal ( $d_{0,Me}$ ) [5,7]. De esta manera, la deposición metálica puede seguir tres mecanismos diferentes como se muestra a continuación:

I. Sistemas que presentan energía de enlace adsorbato-sustrato,  $\psi_{Meads-S}$ , menor que la correspondiente al adsorbato sobre un sustrato de su misma especie,  $\psi_{Meads-Me}$ . En consecuencia, no se produce la deposición a subpotencial y la adsorción comienza directamente en la zona de sobrepotenciales, de acuerdo con el mecanismo de *Volmer-Weber* o de *crecimiento de islas 3D* [10,11] sobre un sustrato no modificado en la región de UPD (Figura 1.1). Este mecanismo es independiente del defasaje cristalográfico y fue observado en los sistemas HOPG(0001)/Ag<sup>+</sup> [12], n-Si(111)/Pb<sup>2+</sup> [13], HOPG/Zn<sup>2+</sup> [14], Au(111)/Ni<sup>2+</sup> [15], entre otros.

II. Sistemas que presentan energía de enlace adsorbato-sustrato, ( $\psi_{Meads-S}$ ), mayor que la correspondiente a dicho adsorbato sobre un sustrato idéntico ( $\psi_{Meads-Me}$ ). Por lo tanto, la deposición comienza en la región de UPD, formándose estructuras 2D a potenciales más positivos que el de la fase metálica 3D, y una vez alcanzado este potencial la concentración superficial puede ser de una o más monocapas de adsorbato, dependiendo de la magnitud de dicha energía. En este caso, a potenciales por debajo del potencial de equilibrio de la fase 3D,  $E_{3DMe}$ , la electrocristalización ocurre siguiendo dos mecanismos diferentes según sea el desfase cristalográfico de las especies involucradas.

II.a) *Mecanismo de Frank-van der Merwe* o de *capa sobre capa* [10,16]: se produce en ausencia de un defasaje cristalográfico significativo ( $d_{0,S} \sim d_{0,Me}$ ). El depósito crece de forma epitaxial sobre el sustrato, donde una nueva monocapa comienza a

crecer sólo después de que ha sido completada la capa precedente. Este modo de crecimiento ha sido encontrado por ejemplo en los sistemas Au(hkl)/Ag<sup>+</sup>[17-19] y Au(hkl)/Pd(II) [20-22] y se aprecia esquemáticamente en la Figura 1.1.

II.b) *Mecanismo de Stranski-Krastanov o de crecimiento de islas 3D sobre monocapas predepositas* [10,17,23]: se lleva a cabo cuando el desfasaje cristalográfico entre los metales es importante ( $d_{0,S} \neq d_{0,Me}$ ). La fase 2D formada en la región de UPD tiene una estructura diferente comparada con la del seno (bulk) de la fase 3D lo que origina tensiones internas considerables. Con el objetivo de reducir estas tensiones el sistema forma islas 3D (Figura 1.1) donde las tensiones son relajadas a través de dislocaciones. La deposición de Pb<sup>2+</sup> sobre Ag(hkl) [17,24,25] es un clásico ejemplo de estos sistemas.

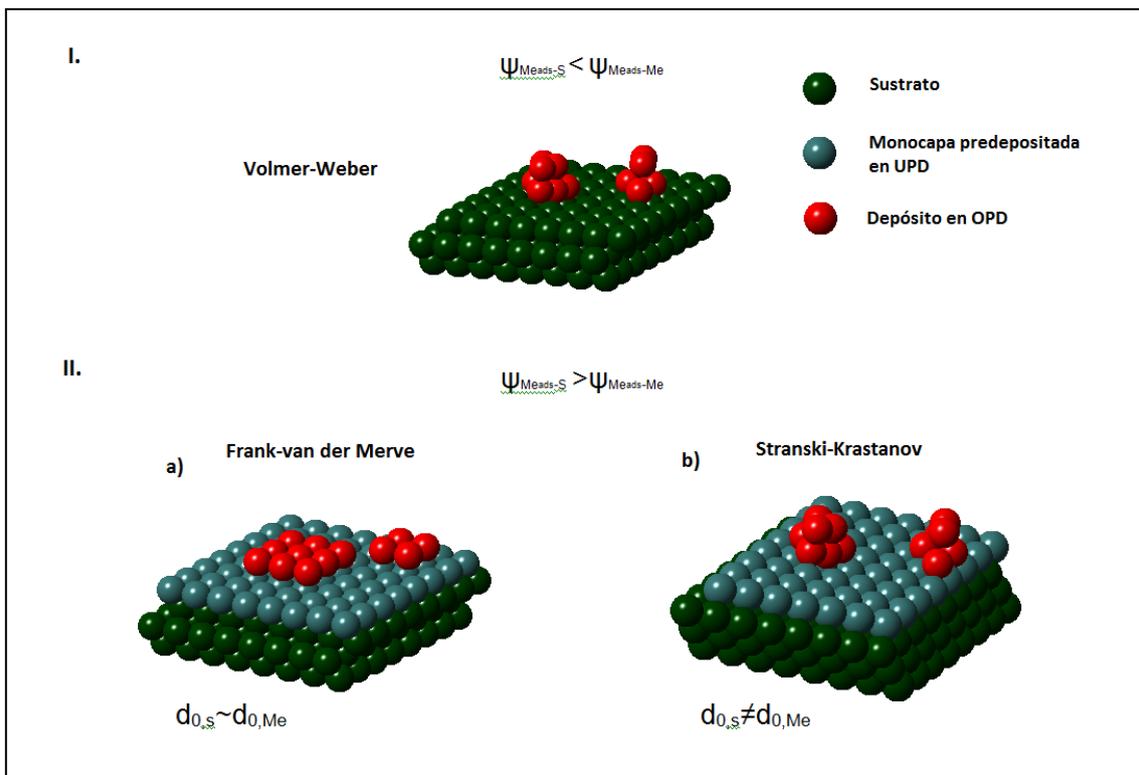


Figura 1.1: Representación esquemática de los distintos mecanismos de deposición metálica.

### **1.2.3 Nucleación y crecimiento de depósitos metálicos sobre sustratos conductores.**

La electrodeposición es una técnica adecuada para la preparación de nanoestructuras metálicas, debido a que puede realizarse solamente mediante el control del potencial del electrodo y la concentración del ion metálico en la solución. Además, esta deposición puede llevarse a cabo a bajas temperaturas evitando la interdifusión no deseable entre sustrato y depósito, o distintas capas de depósito. Esto permite la preparación de estructuras determinadas que pueden aplicarse, por ejemplo, como electrocatalizadores. Una de las condiciones esenciales que deben cumplir estas estructuras, es que posean una gran área superficial. Debido a que la misma es función del tamaño y morfología de los depósitos formados, es de fundamental interés tener conocimiento acerca de los primeros estadios de la deposición metálica, los cuales influyen considerablemente sobre la morfología final y por ende también en el comportamiento de los depósitos metálicos generados.

#### **1.2.3.1 Nucleación y crecimiento tri-dimensional (3D).**

Los procesos de nucleación bi o tri-dimensional (2D o 3D), dominan los primeros estadios de la formación de nuevas fases por vía electroquímica. Variables como la cantidad de sitios activos, así como la velocidad a la que ocurre la formación de núcleos de la nueva fase, son fuertemente dependientes del potencial en la interfase. Por lo tanto, es importante conocer como se vinculan la cinética de nucleación y el sobrepotencial, dado que esta última variable se puede controlar. Estudios relativos para determinar esta relación pueden ser llevados a cabo, ya sea por observación directa del electrodo a través del microscopio [26,27], o mediante un método indirecto, como la relación de la corriente con el área electroactiva total, y por lo tanto, con el número total de núcleos [28,29]. En ciertas condiciones de electrodeposición, sobre todo en la deposición de metales de sales fundidas [30,31], o

de soluciones acuosas [32,33], ocurre que el proceso de transferencia de carga es rápida, y las velocidades de crecimiento de los núcleos metálicos formados, pueden ser bien descritas en términos de modelos que suponen el control por transferencia de masa de los iones que se electrodepositan sobre dichos núcleos.

Al principio, se modelaba el crecimiento de los núcleos bajo control difusional representando la transferencia de iones a los núcleos individuales de manera unidimensional, i.e. difusión lineal [29]. El problema de este enfoque es que fallaba debido al pequeño tamaño de los núcleos, por lo cual su crecimiento resultó mejor descrito en términos de difusión esférica localizada [30]. La corriente de crecimiento de un núcleo individual hemisférico está dada entonces por la ecuación 1.4:

$$I_{1,t} = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1.4)$$

donde,  $D$  es el coeficiente de difusión del ión metálico,  $c$  la concentración del seno de la solución, y  $zF$  la carga molar de la especie que se electrodeposita.  $M$  y  $\rho$  son el peso molecular y la densidad del metal depositado, respectivamente. Se utilizó simulación computacional [34] y también el registro de la corriente de crecimiento de un núcleo individual de varios metales sobre microelectrodos [33,35,36], con el objeto de verificar esta ecuación que representa el crecimiento de núcleos individuales. La descripción de transientes potencioestáticos es más complicada dado que no se tiene un único núcleo sino la formación de gran cantidad de núcleos, los cuales se van depositando a lo largo del tiempo, presentando un contexto en el cual núcleos de distintas edades se encuentran creciendo e interactuando entre ellos. Al registrar la corriente en función del tiempo, se observa un comportamiento como el esquematizado en la figura 1.2, en donde se evidencia al comienzo de cada transiente un incremento en la corriente debida a la reorganización de la doble capa eléctrica, produciéndose un pico agudo el cual decae rápidamente ( $i_{DC}$ ). En una segunda etapa

aparece un aumento en la corriente medida, que refleja el aumento del área electroactiva debido al incremento del número de núcleos y al crecimiento de los mismos. En un comienzo, el crecimiento de los núcleos se desarrolla de forma aislada ( $i_{\text{libre}}$ ), sin interacción entre ellos, pero como los núcleos desarrollan zonas de difusión alrededor de sí mismos, y estas zonas se solapan ( $i_{\text{solapamiento}}$ ) a medida que los mismos crecen, la corriente alcanza un máximo. Este proceso finalmente deriva en una transferencia de masa lineal de tipo planar, y por este motivo la corriente decae, aproximándose así a una difusión lineal sobre el área total de la superficie del electrodo.

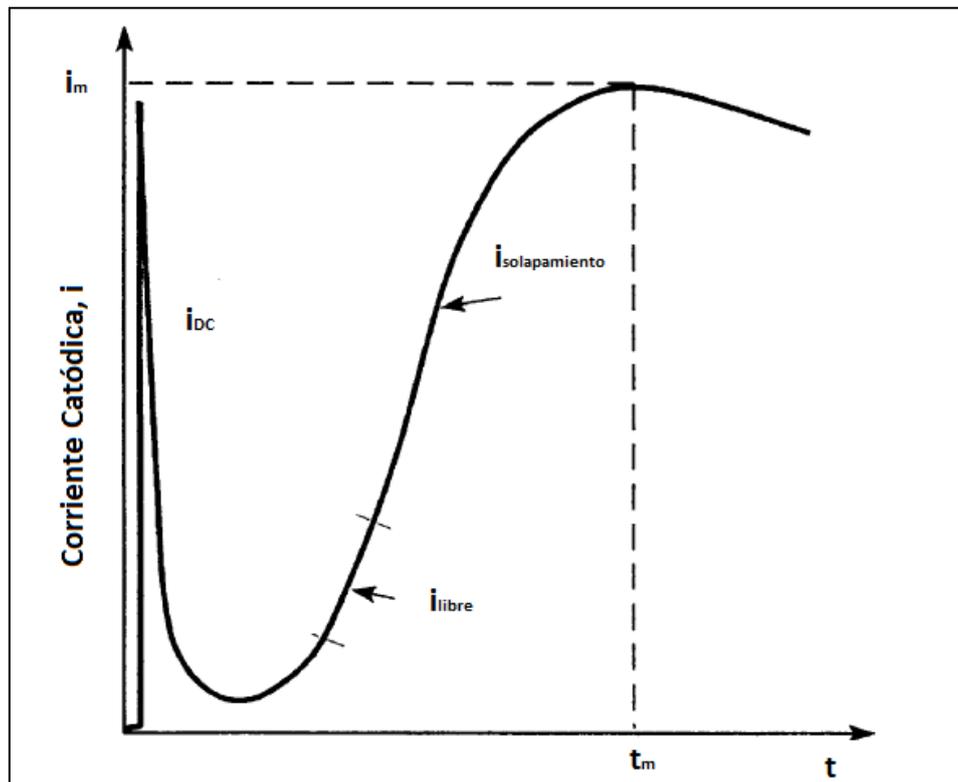


Figura 1.2: Esquema de un transiente cronoamperométrico.

Se han desarrollados y probado diferentes modelos teóricos de nucleación, para predecir y poder ajustar el comportamiento de los transientes de corriente potencioestáticos. Para el mecanismo de nucleación 3D, Sharifker y Hills [37], elaboraron un método basado en la adimensionalización de las curvas

cronoamperométricas. De esta forma la corriente a lo largo de la experiencia y el tiempo, son normalizados usando la corriente máxima observada y el tiempo correspondiente a ésta, respectivamente. Luego, los transientes adimensionalizados se comparan con las ecuaciones para los casos teóricos extremos de nucleación progresiva e instantánea dados por las ecuaciones 1.5 y 1.6.

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)_{3D_P}^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( t/t_m \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)_{3D_I}^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( t/t_m \right) \right] \right\}^2 \quad (1.6)$$

Otros modelos de transientes cronoamperométricos para el caso de la nucleación 3D y crecimiento con control difusional, fueron desarrollados por Scharifker y Mostany [38] y Sluyters-Rehbach y col. [39]. Éstos se basan en relacionar la transferencia de masa hacia un núcleo y la transferencia de masa hacia un electrodo plano por medio del concepto de zonas de difusión planar, y en la aplicación del teorema de Avrami a fin de tener en cuenta el solapamiento de los conos de difusión. El modelo propuesto por Sluyters-Rehbach y col. contempla la difusión hacia los núcleos a través de cilindros de difusión (zona de difusión alrededor del centro de nucleación formado) y considera la altura de los mismos igual a  $(\pi Dt)^{1/2}$  (i.e. el espesor de la capa de difusión de Nernst para una reacción redox simple en un experimento cronoamperométrico). El problema con esta suposición es que, si la difusión es lenta, se sobreestima la altura de los cilindros de difusión de aquellos núcleos que nacen a tiempos tardíos y para compensar esto, el área equivalente de la zona de difusión planar es demasiado grande. Para ello, se buscó resolver este problema desarrollando modelos alternativos en donde la expansión de la capa difusiva sea función, no sólo del tiempo, sino también de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ), vinculada con la velocidad de creación de nuevos núcleos. En este sentido, el modelo de Heerman y

Tarallo [40] propone una corrección de los modelos anteriores, la cual viene dada por la ecuación 1.7 para la velocidad de expansión de la capa difusiva ( $\delta$ ):

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \left( \frac{\theta}{\phi} \right) \quad (1.7)$$

Donde  $\theta$  y  $\phi$  viene dados por las siguientes expresiones:

$$\theta = 1 - \frac{(1 - e^{-At})}{At} \quad (1.8)$$

$$\phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (1.9)$$

La función  $\theta$  refleja el retardo en el crecimiento del recubrimiento extendido (y en virtud del teorema de Avrami, del recubrimiento real) como resultado de una nucleación lenta. La función  $\phi$  refleja el retardo de la corriente debido a la nucleación lenta, en el caso en que no exista solapamiento de los cilindros de difusión, y se relaciona con la integral de Dawson, la cual a su vez, está emparentada con la función error (erf).

La ecuación 1.7 da una expresión de la velocidad de variación de la capa difusiva que depende del tiempo y la constante de velocidad de nucleación. Para valores grandes del parámetro  $At$ ,  $\delta(t) \rightarrow (\pi Dt)^{1/2}$ , el espesor de la capa de difusión se vuelve igual al valor en la ecuación de Cottrell para difusión planar semiinfinita bajo control difusional [41,42]. Este caso se corresponde con el de nucleación instantánea, en el cual también  $\delta(t) = (\pi Dt)^{1/2}$ , mientras que para la nucleación progresiva  $\delta(t) = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$ . Heerman y Tarallo [40], considerando estos casos límites entre otros aspectos, propusieron el siguiente modelo que predice la forma del transiente de corriente para el caso de un proceso de nucleación y crecimiento con control difusional:

$$i_{3D}(t) = \frac{zFDc}{(\pi Dt)^{1/2}} \left(\frac{\phi}{\theta}\right) \{1 - \exp[-\alpha N_0(\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta]\} \quad (1.10)$$

$$\alpha = 2\pi \left(\frac{2MDC}{\rho}\right)^{1/2} \quad (1.11)$$

donde,  $F$  es la constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ Cb/mol-e}$ ),  $i$  ( $\text{A/m}^2$ ) es la densidad de corriente,  $t$  (s) el tiempo,  $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) es el coeficiente de difusión del ion metálico,  $N_0$  ( $\text{m}^{-2}$ ) es el número de centros de nucleación iniciales en el sustrato por unidad de área,  $z$  el número de electrones intercambiados en la reacción de reducción del ion metálico,  $c$  ( $\text{mol-Kg/m}^3$ ) la concentración del ion metálico en la solución,  $\rho$  ( $\text{Kg/m}^3$ ) la densidad del metal reducido,  $M$  ( $\text{Kg/mol-Kg}$ ) el peso molecular del metal,  $A$  ( $\text{s}^{-1}$ ) la constante cinética de aparición de nuevos sitios de nucleación dada por  $dN/dt = A(N_0 - N)$ . Esta ecuación está basada en el modelo de solapamiento de Scharifker y Mostany, y en el caso de nucleación instantánea,  $\phi/\theta = 1$ , ambos modelos predicen el mismo resultado, a su vez el modelo propuesto por Sluyters-Rehbach y col. también coincide en este caso. Como se mencionó anteriormente, al ocurrir la nucleación de manera instantánea todos los núcleos se forman al mismo tiempo y la capa de difusión se expande de la forma predicha por la ecuación de Cotrell. Sin embargo, ambas ecuaciones predicen resultados diferentes cuando se consideran valores finitos de la constante de velocidad de formación de centros de nucleación,  $A$ . En cuanto al comportamiento de estos modelos a tiempos grandes, la ecuación propuesta por Scharifker y Mostany predice que la corriente nunca puede ser mayor que la predicha por la ecuación de Cotrell. En un comienzo la corriente se elevará, pasando por un máximo, para luego coincidir con el valor de Cotrell. En cambio, la ecuación 1.10 predice que la corriente en su punto máximo excederá aquella predicha por el valor de Cotrell, y se aproximará lentamente a su valor final, según el valor de  $A$ . Como la formación de los centros de nucleación ocurre a distintos tiempos, este último comportamiento es esperado debido

a que la capa de difusión se expande más lentamente, en contraste con el caso de nucleación instantánea.

### 1.2.3.2 Nucleación y crecimiento bi-dimensional (2D).

En esta sección se dará una breve descripción de algunos modelos aplicados en el caso de nucleación y crecimiento 2D, aunque estos modelos no fueron utilizados en esta tesis, dado que los sistemas estudiados no presentaron este mecanismo. En contraste con la nucleación 3D, en donde el crecimiento es radial, en el caso de nucleación 2D, los núcleos crecen de forma lateral. Por lo tanto, además de la constante de velocidad de formación de nuevos núcleos, entra en juego la constante de velocidad de crecimiento lateral  $k_g$ , así como la altura de una monocapa depositada,  $h$ . Bewick, Fleischmann y Thirsk (BFT) [43], propusieron un modelo para este tipo de nucleación y crecimiento, el cual viene dado por las ecuaciones:

$$i_{2DP} = \frac{\pi z F M h A N_0 k_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k_g^2 t^3}{3 \rho^2}\right) \quad (1.12)$$

$$i_{2DI} = \frac{\pi z F M h A N_0 k_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.13)$$

para los casos de nucleación progresiva e instantánea respectivamente. El parámetro  $h$  (nm) es la altura de las monocapas de material depositado y  $k_g$  ( $s^{-1}$ ) la constante de velocidad de crecimiento lateral de las capas 2D. Los demás parámetros tienen su significado usual. Este modelo puede utilizarse para realizar el ajuste de los transientes cronoamperométricos en el caso de que el sistema siga este tipo de mecanismo, lo que permite realizar una caracterización de los procesos de formación de los depósitos metálicos. Como en el caso de nucleación 3D, también existen para la nucleación 2D modelos adimensionalizados mediante las ecuaciones:

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2-t_m^2}{t_m^2}\right)\right] \quad (1.23)$$

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3-t_m^3}{t_m^3}\right)\right] \quad (1.24)$$

donde,  $i_m$  y  $t_m$  son los valores de la corriente máxima registrada, y el tiempo a la que ésta se alcanza. La ecuación 1.23 corresponde al caso ideal de nucleación 2D instantánea, mientras que la ecuación 1.24 se corresponde con el caso extremo teórico de nucleación progresiva.

### 1.3 Formación de aleación en la región de UPD.

En la sección 1.2.1 fue considerada la formación de estructuras 2D de un metal (Me) sobre un sustrato metálico diferente, S, en el rango de UPD, ignorando la formación de aleaciones Me-S 2D y 3D.

En principio, la formación de aleación superficial 2D Me-S y/o una fase de aleación Me-S 3D debe ser tomada en cuenta si la solubilidad del Me en S no es nula, lo cual ocurre en la mayoría de los sistemas que presentan UPD. Ejemplos de formación de aleaciones 2D fueron observadas en los sistemas Ag(111)/ $\text{TI}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [44-46], Ag(111)/ $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [47-56], y Au(111)/ $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [57]. En cuanto a la existencia de aleaciones 3D en el rango de UPD, fue observada en los sistemas: Ag(policristalina)/ $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  [58], Ag(policristalina)/ $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  [59], Ag(policristalina)/ $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y Ag(hkl)/ $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  con (hkl)=(111) y (100) [60,61], Au(hkl)/ $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  con (hkl)=(111) y (100) [62,63], Au(policristalino)/ $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [64] entre otros. Usualmente estos procesos están altamente obstaculizados a temperatura ambiente, por lo tanto, para investigar estos fenómenos son necesarios experimentos a elevadas temperaturas o con largos tiempos de polarización.

La cinética de formación de aleaciones 2D Me-S y 3D Me-S también dependen fuertemente de las inhomogeneidades presentes en la superficie del sustrato, S, como desorden atómico, sitios “kink”, escalones monoatómicos, dislocaciones, bordes de grano, entre otras, así como de la orientación cristalográfica del sustrato. Tanto la formación como la disolución de las aleaciones 2D y 3D son procesos altamente irreversibles [5].

Debido a que la energía de unión del metal Me en las fases 2D  $Me_{ads}$ , es más débil que en la fase aleada 2D Me-S, es de esperar que la desorción de la fase aleada ocurra a mayores subpotenciales ( $\Delta E$ ) que la de la fase adsorbida, por lo que la formación de aleaciones 2D pueden ser detectadas por medio de barridos anódicos lineales realizados después de experimentos potencioestáticos a tiempos prolongados, debido al corrimiento de los picos de desorción e incluso la aparición de nuevos picos. A su vez estos sistemas pueden ser estudiados electroquímicamente mediante voltametría cíclica, y transientes potencioestáticos bajo condiciones de difusión lineal semiinfinita, aunque a través de estas técnicas no es posible conseguir información de la estructura atómica de las aleaciones formadas, para ello se debe recurrir a combinaciones de mediciones electroquímicas in-situ con STM, AFM o mediciones de difracción de rayos X. Esta última también puede ser aplicada ex-situ para determinar la estructura de aleaciones 3D, después de la polarización electroquímica a tiempos largos, la cual fue exitosamente aplicada en el sistema Ag(polícristalina)/ $Cd^{2+}, H^+, Cl^-$  [65]. Los primeros intentos de combinar mediciones electroquímicas y por microscopía STM in-situ fue realizada para los sistemas Au(111)/ $Pb^{2+}, H^+, ClO_4^-$  [66-69] y Ag(111)/ $Tl^+, H^+, ClO_4^-$  y Ag(111)/ $Pb^{2+}, H^+, ClO_4^-$  [70-73]. Los resultados para estos sistemas claramente muestran que la morfología de la superficie cambia drásticamente debido a la formación de aleación 2D Me-S.

Generalmente la formación aleaciones 2D y 3D siguen un mecanismo de intercambio de sitios, donde los átomos adsorbidos,  $Me_{ads}$ , se incorporan en el sustrato

intercambiándose con átomos del sustrato, S, tanto verticalmente como lateralmente. Este proceso se encuentra acompañado con el transporte de átomos del sustrato en la dirección opuesta. Por lo tanto para modelar la cinéticas de formación de aleaciones superficiales se debe considerar tanto la cinética de intercambio de sitios, como la difusión mutua en estado sólido de Me y S. El primero es considerado como una reacción química heterogénea, donde se utilizan cinéticas de primer orden, mientras que para el segundo se aplica la segunda ley de Fick para difusión en estado sólido con condiciones de borde definidas, la cual puede ser resuelta usando la transformada de Laplace. Estos procesos dependen tanto de los defectos superficiales así como del subpotencial aplicado,  $\Delta E$ , y generalmente las aleaciones 2D comienzan en los escalones monoatómicos después de un largo tiempo de polarización a altos recubrimientos o bajos subpotenciales. Esta aleación 2D luego crece por interdifusión en estado sólido dando lugar a la formación de aleaciones 3D, estando este último proceso influenciado por la formación de vacancias e intersticios. Los estadios iniciales de la formación de aleación 3D pueden estar afectados por el fenómeno de nucleación y crecimiento.

#### **1.4 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados.**

##### **1.4.1 Sistema Ag/CV y Ag/HOPG.**

La deposición de Ag sobre CV fue estudiada en un principio por G. Gunawardena y col. [74], en soluciones acuosas de nitrato de plata determinando un mecanismo de nucleación progresiva controlado por transferencia de masa. Los resultados obtenidos empleando voltametría cíclica y pulsos potencioestáticos, indicaron que la velocidad de nucleación fue mejor descrita por la teoría atomística que las teorías clásicas. A su vez, con el objeto de analizar el comportamiento de la deposición de Ag con la presencia de aditivos, se agregó a la solución el agente complejante EDTA (Ethylene Diamine Tetra-Acetic acid), obteniendo una reducción de la velocidad de nucleación debido a la adsorción de EDTA en la superficie de

carbono vítreo. Los autores también demostraron la sensibilidad de la velocidad de nucleación con la variación del pH, observando que a menor pH se tenía un mayor incremento de la densidad de núcleos, probablemente como resultado del cambio en la composición química del sustrato.

La electrodeposición de Ag sobre un sustrato de HOPG(0001) en una solución ácida de perclorato, fue estudiado por R. Pötzschke y col. [75] usando métodos electroquímicos convencionales y microscopía STM in-situ. Debido a la interacción débil entre sustrato y adsorbato, la deposición de Ag sigue un mecanismo de crecimiento en forma de islas, o de Volmer-Weber. Los autores demostraron que a sobrepotenciales relativamente bajos ( $\eta > -150$  mV) la electrodeposición se inicia principalmente en los bordes de escalones y otros defectos superficiales. La cinética de deposición inicial puede ser descrita por un modelo de nucleación progresiva sobre los sitios activos y crecimiento 3D controlado por difusión. El análisis experimental de los resultados mostró que un cluster formado por 4 átomos representa un núcleo crítico en el intervalo de sobrepotenciales  $-35$  mV  $< \eta < -10$  mV. El estudio de la generación de cristales de Ag a altas sobretensiones fue llevado a cabo por Penner y coautores [76]. En el mismo se aplicaron pulsos potencioestáticos desde el potencial a circuito abierto hasta distintos potenciales E/mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> = -100, -250 y -500, con duraciones de 10 ó 50 ms, a la superficie del plano basal de grafito atómicamente plana (baja en defectos superficiales) inmersa en soluciones diluidas de nitrato de plata. Se observó que la corriente se incrementa en proporción aproximada a (tiempo)<sup>1/2</sup> como se esperaría para un proceso de nucleación y crecimiento tridimensional instantáneo para la deposición de la Ag. Las partículas formadas mostraron forma de disco con diámetros variando entre 200 y 600 Å, y alturas entre 15 y 50 Å, las cuales fueron solo observadas a través del microscopio de fuerzas atómicas en el modo de no contacto (NC-AFM). Las mismas se forman como núcleos críticos dentro de los 5 ms, tanto en sitios con defectos como sitios libres de

imperfecciones. La densidad de estos núcleos de plata no se incrementa apreciablemente durante los 50 ms del pulso. Después de su formación y durante los subsiguientes 15 ms, los núcleos críticos crecen a una velocidad limitada por el flujo difusivo hemisférico de  $\text{Ag}^+$  hacia ellos. En ese tiempo, la tasa de crecimiento de la mayoría de los nanocristales de plata disminuye drásticamente, y la deposición de plata se concentra en una pequeña fracción de cristalitas que aumentan muy rápidamente de tamaño hasta alcanzar la escala micrométrica dentro de 20 a 40 ms.

Con el objetivo de obtener depósitos más monodispersos, se utilizó la técnica de crecimiento lento [77]. A través de esta técnica es posible obtener meso-partículas con una desviación estándar relativa ( $=\sigma/\mu$ ) inferior al 10 %. La misma consiste en aplicar un primer pulso de muy corta duración, aproximadamente 5 ms, con una sobretensión bastante negativa, seguido de un pulso de mayor duración a un potencial cercano al de equilibrio. La idea de esta técnica es hacer crecer las partículas depositadas de forma desacoplada, es decir de manera independiente a las partículas vecinas, siendo la velocidad de crecimiento de todas las partículas igual. Aunque habitualmente lo que ocurre es que las zonas de difusión que rodean a los núcleos, las cuales son regiones de baja concentración, solapan e interfieren entre sí. Estas zonas de baja concentración dependen de la sobretensión utilizada, siendo de mayor extensión cuando la sobretensión es más elevada, por lo tanto los depósitos obtenidos con menor sobretensión van a dar lugar a distribuciones de tamaños de los depósitos más uniformes, dado que ocurren en régimen de control cinético, es decir por transferencia de carga, eliminando la zonas de reducción de concentración alrededor de los núcleos. Debido a esto, la deposición mediante crecimiento lento permite mejorar de manera considerable la uniformidad de la distribución de tamaños de los depósitos. Esta técnica logra la formación de una gran cantidad de núcleos durante el primer pulso, seguido del crecimiento de los mismos durante el segundo pulso con menor sobretensión. Los transientes obtenidos al aplicar esta técnica para

una variedad de metales entre ellos la Ag [78,79], mostraron una corriente de deposición constante, concluyendo los autores que esto se debe a que la electrodeposición del metal ocurre bajo el control de transporte mixto cinético y convectivo, donde el segundo ocurre debido al movimiento del electrolito en la interfase por diferencias térmicas en la misma, aumentado quizás por gradientes de densidad en la superficie del electrodo causados por la baja concentración del ion metálico en la misma. Los depósitos de Ag por crecimiento lento producen depósitos que van desde los 50 nm a los 2  $\mu\text{m}$ , con desviaciones estándar relativas de hasta un 6% [80]. Otros factores que influyen en la distribución de tamaños son la densidad de núcleos y el número de núcleos primeros vecinos, dado que estos parámetros determinan el solapamiento de las zonas de difusión [81].

Penner [81] relacionó la electrodeposición de metales sobre HOPG con la química de coloides, siendo este enfoque aplicado para entender y mejorar las distribuciones de tamaños de partículas metálicas sobre sustratos de baja energía superficial, como los sustratos carbonosos. Entonces, si la partícula crece en condiciones de control cinético, en la ley de crecimiento de la partícula el radio de la misma varía directamente proporcional al tiempo. Por lo tanto, la velocidad a la que crece la partícula es constante, y la distribución de tamaños de partícula al final de la nucleación se mantiene durante el crecimiento. En el caso de una partícula que se deposita con una cinética muy rápida, haciendo que la concentración del reactante en la superficie caiga velozmente a cero, lleva al control difusional del crecimiento de la misma, cuya ley sigue un comportamiento en el que el radio de la partícula es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, lo que genera una velocidad de crecimiento inversamente proporcional al tiempo de crecimiento. Esto lleva a que la dispersión de las partículas se reduzca con el tiempo mostrando distribuciones de tamaños más angostas. El problema es que en electrodos como el HOPG, el depósito de partículas del metal es pseudo-aleatorio. La nucleación está distribuida al azar en

las terrazas, pero se encuentra alineada en los bordes de escalón. Además la ley de crecimiento para las partículas individuales en la superficie depende del número y proximidad de las partículas vecinas, lo cual puede causar que las mismas interactúen entre sí interfiriéndose en sus crecimientos debido al solapamiento de las zonas de difusión de las mismas. El resultado de este solapamiento es que las partículas crecen más lentamente. Entonces las distancias de los núcleos primeros vecinos resultantes del carácter estocástico de la nucleación, unido a la ley de crecimiento de los cristalitos formados, lleva a la dispersión en las tasas de crecimiento de las partículas en la superficie. Este proceso de acoplamiento de la difusión entre partícula (IDC, Interparticle diffusion coupling), es de hecho el mecanismo más importante en el ensanchamiento de las distribuciones de tamaños de partículas en la superficie de electrodos.

#### **1.4.2 UPD de Cd<sup>2+</sup> sobre Ag(111), Ag(100) y Ag policristalina.**

Los sistemas Cd<sup>2+</sup>/Ag(hkl), con (hkl)=(111) y (100), fueron estudiados inicialmente mediante voltametría cíclica en una solución de 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, + 5 x 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 5 x 10<sup>-3</sup> M CdSO<sub>4</sub> [60,61]. Los resultados obtenidos por esta técnica revelaron que el proceso de adsorción/desorción de Cd sobre Ag ocurre en la región de subpotenciales 0 ≤ ΔE/mV ≤ 400, el cual es altamente reversible hasta ΔE=100 mV, para ambas orientaciones cristalinas. Sin embargo, se observó una cierta asimetría entre los espectros de adsorción y desorción a valores de subpotencial menores, ΔE ≤ 100 mV, evidenciando fuertes irreversibilidades. Según estos autores, si el potencial del electrodo es mantenido constante durante un cierto tiempo en la región de bajos subpotenciales, el voltamograma posterior en la dirección anódica presenta importantes cambios con respecto al número, posición y tamaño de los picos. Además, si el tiempo de polarización es incrementado a un cierto potencial, la carga de desorción anódica asociada a la disolución de Cd aumenta. Los autores concluyeron que ambos comportamientos pueden estar relacionados con la formación de una

aleación superficial Ag-Cd. Estudios electroquímicos previos y análisis por rayos X del sistema Ag/Cd<sup>2+</sup> a sub- y sobrepotenciales fueron desarrollados por Schmidt y col. [65] sobre Ag policristalina y Ag depositada por evaporación en vacío, conduciendo a los mismos resultados.

Por otro lado, H. Bort y col. [60,61], utilizando mediciones de cargas determinaron que el proceso de adsorción de Cd sobre Ag ocurre en etapas. En el caso de Ag(111) el primer estadio consiste en la formación de una capa expandida de Cd de estructura Ag(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°Cd, mientras que la segunda etapa está asociada a una monocapa condensada de Cd. Cuando  $\Delta E < 70$  mV, comenzaría un proceso de aleación superficial, prosiguiendo a  $\Delta E < 50$  mV, con la deposición de una segunda monocapa de Cd. Finalmente, a  $\Delta E \sim 0$  mV se produce un depósito con una carga equivalente a 3 monocapas del metal. Sobre Ag(100), según estos autores, sólo puede distinguirse claramente un escalón en la curva  $\Delta q$  vs.  $\Delta E$  originado por la formación de la superestructura Ag(100)-c(2x2)Cd. No pudieron ser distinguidas con precisión a partir de los datos experimentales  $\Delta q$  vs.  $\Delta E$ , estructuras condensadas formadas a menores subpotenciales, debido al incremento continuo de  $\Delta q$  con la disminución de  $\Delta E$ . A partir de estos resultados los autores concluyeron que el UPD de Cd sobre Ag involucra dos procesos de adsorción/desorción, uno relativamente rápido y quasi-reversible y uno lento, a bajos subpotenciales, caracterizado por una ley de velocidad parabólica. Este último está controlado por transferencia de masa en estado sólido y puede ser asociado a la formación de una aleación Ag-Cd. En cuanto al mecanismo de formación de aleación en la región de subpotenciales, el mismo se iniciaría por un mecanismo de intercambio de lugar entre los átomos de Ag y vacancias del sustrato con los átomos de la capa adsorbida de Cd, originando una aleación Ag-Cd altamente desordenada y rica en vacancias. El posterior crecimiento de la aleación estaría dado por el transporte de los átomos de Ag a través de la superficie aleada, rica en vacancias, junto a la deposición simultánea de Cd en la

interfase Ag-Cd/Cd<sup>2+</sup>. Por último, los autores establecieron que la velocidad del proceso de formación de la aleación es (111) < (100) ~ sustrato policristalino.

J. Miragliotta, y T.E. Furtak [82] ratificaron mediante la técnica SHG (Second Harmonic Generation) in-situ que el depósito de Cd sobre Ag(111) ocurre en tres etapas, cada una asociada a 1/3 de monocapa y con estructura  $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^0$ . Además establecieron que la epitaxialidad se mantiene hasta completar dos monocapas de Cd sobre el sustrato de Ag, siendo los depósitos posteriores inconmensurados y compactos.

Otros estudios fueron llevados a cabo por V.D. Jović y B.B. Jović, [83] quienes analizaron el UPD de Cd sobre Ag(111) y la formación de aleación, en solución de ácido clorhídrico, utilizando voltametría cíclica y pulsos potencioestáticos. Estos autores demostraron que el depósito de Cd se inicia con la formación de una estructura expandida  $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^0\text{Cd}$ , sin producir la desorción de los aniones Cl<sup>-</sup> que se encuentran adsorbidos sobre el sustrato de Ag cuando comienza el proceso de UPD de Cd. Luego, los iones Cl<sup>-</sup> adsorbidos no se desorben y son reemplazados por los adátomos de Cd, permaneciendo sobre la capa de Cd depositada. La formación de aleación superficial así como la deposición de hasta tres monocapas de Cd, fueron corroboradas en UPD, a partir del alto valor registrado para la carga circulada.

S.G. García y coautores [84,85], quienes corroboraron y completaron los resultados presentados previamente por H. Bort y coautores [60], demostraron mediante resultados de voltametría cíclica y de STM (Scanning Tunneling Microscopy) in-situ obtenidos por primera vez para este sistema, que el proceso de deposición a subpotencial de Cd sobre Ag(111) en una solución de 5 mM CdSO<sub>4</sub> + 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comienza mediante la formación de una capa expandida caracterizada por una superestructura Ag(111)-  $(\sqrt{3}x\sqrt{19})R23.4^0\text{Cd}$ , siendo la misma estable hasta  $\Delta E \sim 80\text{mV}$ . En la región de subpotenciales  $50 < \Delta E/\text{mV} < 80$ , esta estructura se

transforma en una monocapa condensada vía una transición de fase de primer orden. Se observó que la monocapa de Cd depositada muestra una completa epitaxialidad con respecto al sustrato. A tiempos de polarización largos la monocapa condensada no es estable y sufre un proceso de intercambio de lugar entre los átomos de Cd y los de Ag. La formación de una segunda monocapa y una significativa formación de aleación superficial Ag-Cd tiene lugar a bajos subpotenciales ( $\Delta E < 50$  mV). La cinética de este fenómeno fue analizada por estos autores mediante un modelo de difusión propuesto para  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(100)$  [86] incluyendo en primer lugar la generación rápida de una película delgada de aleación, la cual posteriormente continúa creciendo por control difusional en estado sólido. En este análisis también se estimaron también los correspondientes coeficientes de difusión. Mediante imágenes STM in-situ se pudo reconocer los cambios topográficos sustanciales de la superficie luego de la disolución anódica de Cd, evidenciado por la presencia de islas bidimensionales y huecos monoatómicos que corroboran la formación de aleación superficial. Estas picaduras desaparecen a altos subpotenciales ( $\Delta E > 550$  mV), sugiriendo una alta movilidad de los átomos superficiales de Ag bajo estas condiciones.

La formación de aleación superficial fue también estudiada en el sistema  $\text{Ag}(100)/\text{Cd}^{2+}$  por S. Hara, y colaboradores [86] mediante polarizaciones a tiempos prolongados. Se observó que la cantidad de Cd depositada no está limitada a una monocapa y se incrementa con el tiempo de polarización. Así como en el caso del sistema  $\text{Au}(100)/\text{Cd}^{2+}$  estudiado por estos mismos autores [86], el proceso de aleación involucra dos etapas: una muy rápida, afectando a unas pocas capas atómicas y caracterizada por un coeficiente de difusión  $D_1 \sim 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , y otra mucho más lenta, caracterizada por  $D_2 \sim 10^{-19} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , sugiriendo un proceso de difusión en estado sólido. Se encontró que la cinética del proceso de aleación superficial en el sistema  $\text{Ag}(100)/\text{Cd}^{2+}$  es más lenta que la reportada para el sistema  $\text{Au}(100)/\text{Cd}^{2+}$  y que no origina una marcada rugosidad superficial del electrodo, dado que la penetración de la

aleación mucho menor. Por otro lado, los cambios morfológicos inducidos por la remoción de la aleación formada sobre Ag(100) serían rápidamente ocultados por la rápida restauración de la superficie debido a la alta movilidad superficial de los átomos de Ag [87].

K. Mech, y colaboradores [88], estudiaron el sistema Ag(policristalina)/Cd<sup>2+</sup> en soluciones ácidas de sulfato de Cd, por medio de voltametría cíclica, microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) y mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados voltamétricos indicaron que el UPD de Cd sobre Ag policristalina está dado por un leve hombro seguido de un pico muy pequeño que ocurre a potenciales ligeramente más positivos que el potencial donde comienza el depósito masivo de Cd. La deposición UPD no es evidenciada como un pico agudo, debido a que la estructura policristalina del sustrato, bordes de grano y rugosidad afectan la forma de los picos. Luego, en el barrido inverso, ambos procesos pueden ser distinguidos mediante la disolución de los depósitos OPD y UPD, lo cuales se encuentran superpuestos. La transición de fase de la monocapa adsorbida, fue detectada a través de las mediciones de impedancia en concordancia con los resultados de voltametría cíclica y EQCM.

#### **1.4.3 Formación de partículas bimetálicas.**

La síntesis de nanopartículas metálicas es de gran interés en la actualidad debido a las propiedades químicas y físicas que estas estructuras pueden presentar, así como a sus potenciales aplicaciones en nanotecnología, especialmente en electrocatálisis [89] y sensores [90]. La deposición electroquímica es uno de los diferentes métodos empleados para obtener estas estructuras [91], siendo aplicada para generar tanto partículas metálicas como bimetálicas. La obtención de este tipo de estructuras resulta atractivo, sobre todo en la producción de sistemas electrocatalizadores. Esto se debe a que permite combinar las propiedades catalíticas

que poseen dos metales cuando actúan en conjunto (efecto sinérgico), con la particularidad de que a medida que las partículas disminuyen su tamaño, aumentan su área superficial, siendo este fenómeno geométrico un factor importante a tener en cuenta en la electrocatálisis. A su vez, estas partículas bimetalicas pueden ser soportadas sobre un sustrato económico lo cual otorga la posibilidad de obtener nanoestructuras no solo con un área superficial grande y propiedades electrocatalíticas sino también que pueden ser generadas sobre determinados sustratos que reducen considerablemente los costos.

Inicialmente, la obtención partículas bimetalicas por vía electroquímica se logró aplicando el fenómeno denominado “*nucleación facilitada*”, descubierto por Deutscher y Fletcher en 1990 [92]. En ese trabajo la adición de trazas de concentraciones de un metal más fácilmente reducible (ej.  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) a una solución conteniendo otro ión con menos tendencia a reducirse (ej.  $\text{Zn}^{2+}$ ) causa un incremento en la tasa de nucleación del metal menos reducible, en este caso el  $\text{Zn}^{2+}$ . De esta manera es posible depositar un metal  $M_1$  primero sobre un determinado sustrato, de manera que  $M_1$  soportado sobre el sustrato favorezca la nucleación de un segundo metal  $M_2$  sobre  $M_1$ . Los arquetipos o estructuras a formar por este método son principalmente dos: “core shell” o aleación como se esquematiza en la figura 1.3.

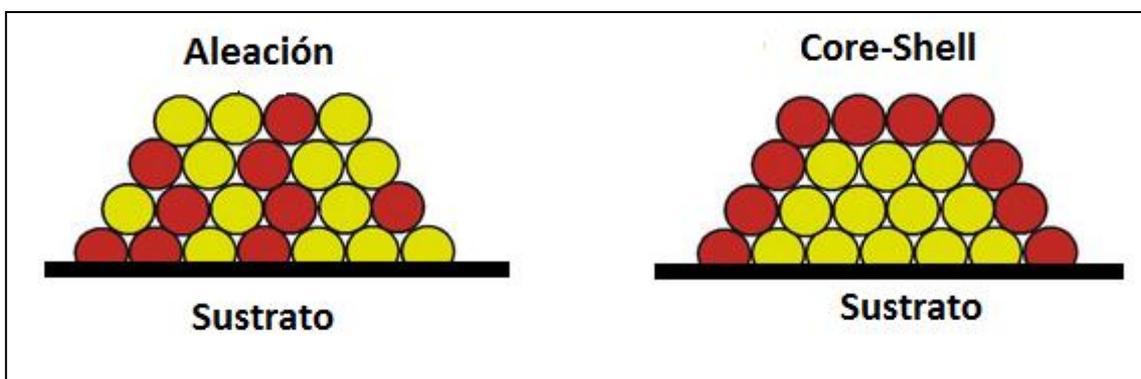


Figura 1.3: Esquema del tipo de estructuras de partículas bimetalicas.

Siguiendo esta metodología Penner y coautores [93] obtuvieron partículas bimetalicas de Ag/Cu tipo *core-shell* soportadas sobre grafito. Más recientemente, Salinas y coautores [94], obtuvieron cristales bimetalicos de Cu/Pd sobre sustratos de carbón vítreo. En este caso, las partículas bimetalicas formadas presentaron formación de aleación. Un requisito importante en la selección de los metales a depositar para obtener estructuras bimetalicas es que entre los metales exista una gran afinidad, debido a que esto permite obtener condiciones en la que un primer metal depositado ( $M_1$ ) sobre un dado sustrato, afecte la electrodeposición del segundo metal ( $M_2$ ) ocurriendo esta última con un menor sobrepotencial que el correspondiente para la nucleación de este metal sobre el sustrato carbonoso, y de esta manera las partículas bimetalicas pueden ser obtenidas por deposición a bajo sobrepotencial de  $M_2$  sobre el sustrato modificado con  $M_1$ . Es por eso que sistemas de metales que presenten el fenómeno de UPD los hace excelentes candidatos para la formación de este tipo de estructuras. De hecho en algunos casos, las nanopartículas bimetalicas de los metales de interés son obtenidas por desplazamientos redox, como es el caso las nanopartículas bimetalicas Ag/Au soportadas en CV [89], obteniéndose selectivamente en una primera instancia el depósito de una monocapa de Pb mediante UPD sobre las nanopartículas de Au soportadas en CV, y el electrodo así formado es sumergido en una solución conteniendo iones  $Ag^+$  los cuales por desplazamiento redox, debido a la gran diferencia entre sus potenciales estándar de reducción, se reducen sin pasaje de corriente externa, reemplazando los átomos de la monocapa de Pb depositada en UPD.

#### **1.4.4 Formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres).**

Una característica interesante del uso de HOPG como sustrato es que permite la formación de nanoalambres sobre su superficie, debido a su estructura conformada por terrazas y escalones, permitiendo la formación de nanoestructuras alineadas sobre los bordes de estos escalones, o nanoalambres, debido a la disparidad en la barrera

energética para la nucleación en terrazas y escalones, siendo menor en estos últimos. Para la formación de nanoalambres metálicos se utiliza la técnica ESED (Electrochemical Step Edge Decoration), la cual se puede implementar mediante dos alternativas distintas para obtener arreglos de nanoalambres [95,96], como se esquematiza en la figura 1.4. En un caso, se electrodeposita el óxido de un metal sobre el HOPG, y luego se lo reduce en una atmósfera de  $H_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener nanoalambres del metal puro. Un ejemplo de este procedimiento es la obtención de nanoalambres de Mo, los cuales se obtienen primero depositando el  $MoO_2$  y luego reduciéndolo de la manera descrita previamente [97,98]. La otra alternativa es depositar el metal directamente aplicando un triple pulso potencioestático. El primer pulso es un pulso de oxidación y activación, de unos 5 s de duración usando un potencial bastante positivo, el segundo pulso, conocido como pulso de nucleación, se efectúa a un valor de potencial bastante negativo, el cual es de muy corta duración, entre 5 a 100 ms, y finalmente el pulso de crecimiento que se lleva a cabo a un potencial cercano al de equilibrio. De esta manera el primer pulso permite la activación de los escalones permitiendo una mayor selectividad hacia los mismos, luego el segundo pulso produce la formación de núcleos tanto sobre las terrazas como sobre los escalones, pero preferentemente sobre estos últimos, creando altas densidades lineales de núcleos en los bordes de escalón, que crecen durante el pulso de crecimiento hasta coalescer y formar los nanolambres. Nanoalambres de longitudes mayores a los  $500\text{ }\mu\text{m}$  y con diámetros entre 60 a 750 nm, compuestos de metales nobles como Ag, Au, y Pd y otros metales como Ni y Cu, pueden ser obtenidos mediante ESED con la deposición directa del metal [99].

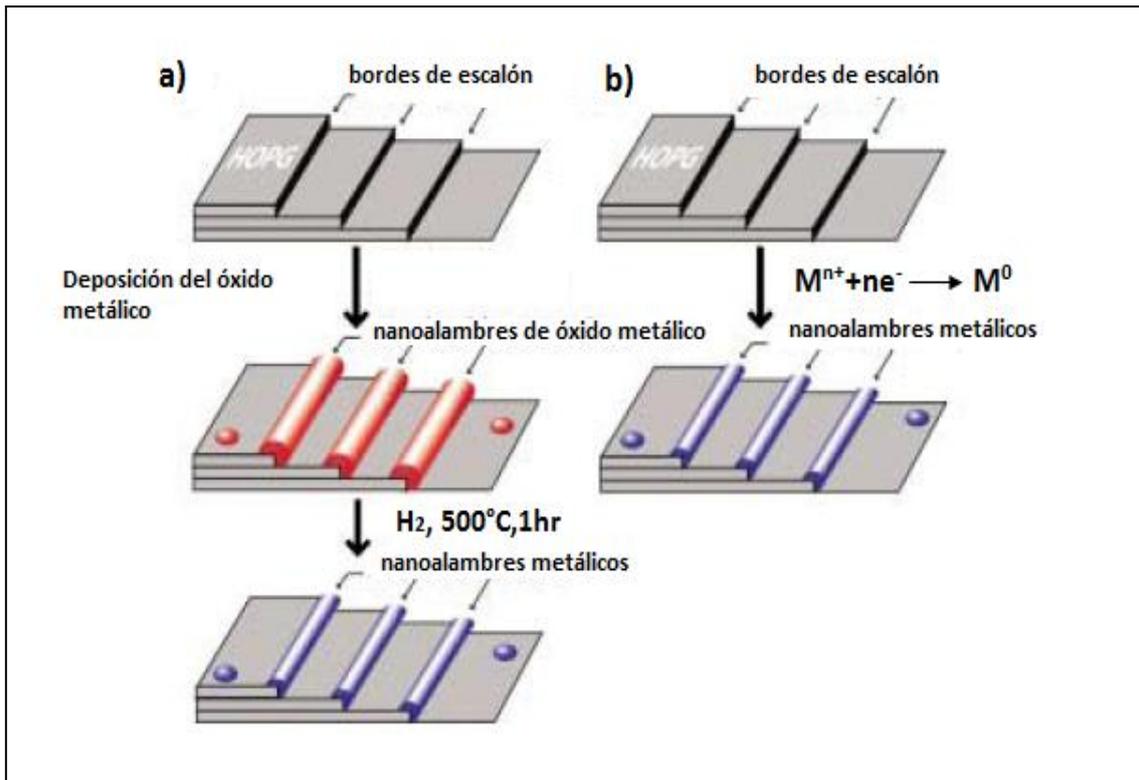


Figura 1.4: Esquema de dos alternativas para obtener nanoalambres metálicos sobre HOPG.

La ley de crecimiento que siguen los nanoalambres considerando condiciones de control mixto por convección natural y difusión, y el radio del nanoalambre, suponiéndolo como un hemcilindro, es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de deposición, por lo cual la derivada del radio con respecto al tiempo va ser inversamente proporcional al tiempo de deposición, esto quiere decir que partículas más pequeñas, es decir de menor edad, crecen más rápido que las partículas de mayor tamaño (de mayor edad), dando lugar a una distribución de tamaños más uniforme a medida que el tiempo de crecimiento y el diámetro promedio de los nanoalambres aumenta. Este mismo análisis permite que los nanoalambres sean más uniformes dado que las zonas más angostas (menor diámetro) crecen más rápido que las regiones más anchas (mayor diámetro), dando un comportamiento de crecimiento convergente, lo cual es consecuencia del crecimiento electroquímico del nanoalambre que ocurre en un régimen de corriente constante o estacionaria [97].

La oxidación electroquímica de la superficie de grafito es esencial para la formación del nanoalambre, como se esquematiza en la figura 1.5., aunque no se conoce exactamente como la estructura del HOPG es alterada por esta oxidación. Según McCreery y coautores [100-103] las condiciones de oxidación empleadas en la técnica ESED son leves como para oxidar los carbonos  $sp^2$  de las terrazas, y producen escalones en la superficie del HOPG. En cambio, Penner y colaboradores [99], especulan con que la oxidación produce grupos funcionales orgánicos, como los grupos carbonilos, éteres, hidroxilos entre otras, en los bordes de escalón aumentando la afinidad de los adátomos de metal por los escalones y de esta manera reduciendo el sobrepotencial de nucleación, lo cual permite que la densidad de nucleación a lo largo de los escalones sea mayor.

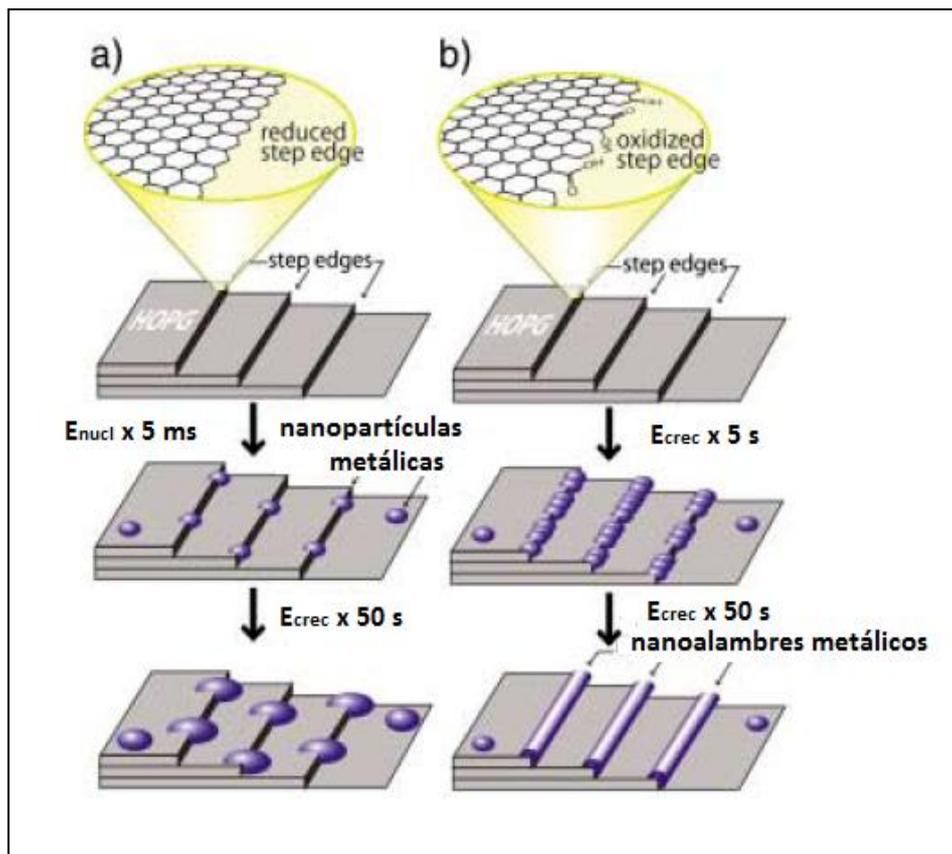


Figura 1.5: a) Doble pulso sin oxidación del HOPG, b) Doble pulso con oxidación del HOPG.

La adición de sustancias tales como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la sacarina a la solución conteniendo los iones metálicos produce un menor tamaño del radio del núcleo, en el caso de los metales nobles y “coinage metals”, de 2-10 nm, y una morfología más uniforme de los nanoalambres en general. Estos aditivos son útiles particularmente para obtener menores diámetros de nanoalambres usando el método de ESED [104].

Estas estructuras unidimensionales son de gran interés tanto para la investigación en física y química fundamental así como para la construcción de dispositivos que explotan las propiedades únicas de los nanoalambres metálicos. Entre estas aplicaciones se encuentra el diseño de electrosensores. Por ejemplo, el desarrollo de mesoalambres de plata, puede ser utilizado para sensar aminas [90,105], debido al cambio rápido y reversible en la resistencia que se produce en los nanoalambres en presencia de aminas, mientras que los nanoalambres de Pd, pueden ser aplicados en electrosensores de H<sub>2</sub> [106,107]. La evaluación de la continuidad de los alambres para su posterior aplicación como electrosensores, se realiza extrayendo los mismos una vez electrodepositados sobre HOPG a través de un film adhesivo de cianoacrilato, donde luego los nanoalambres embebidos son transferidos a un placa de vidrio, realizando el contacto entre los extremos de los nanoalambres con pintura de plata. De esta forma, los nanoalambres obtenidos pueden ser expuestos a ensayos de conductividad para evaluar la continuidad de los mismos, así como para conocer la respuesta que pueden llegar a tener ante la presencia de ciertas sustancias.

#### **1.4.5 Electrocatálisis. Reducción de iones nitrato.**

La reducción de iones nitrato ha recibido considerable atención durante los últimos años debido a dos razones principales. Por un lado, la posibilidad de obtener productos químicos útiles tales como óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), utilizado como anestésico en

aplicaciones médicas, hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), material muy importante en la manufactura de caprolactama, molécula clave en la síntesis de nylon; y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), materia prima para obtener fertilizantes nitrogenados. Pero el interés en la reducción de iones nitratos esta también afectado al cuidado del ambiente debido a la alta contaminación que causa este ion en el agua [108-113].

Los métodos electroquímicos han demostrado ser una herramienta muy útil para este proceso de reducción, siendo los productos de reacción ( $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  y otros óxidos nitrogenados) fuertemente dependientes del material del electrodo así como del pH del medio [113]. En este sentido, las estructuras formadas por UPD de ciertos metales sobre electrodos de Au han demostrado un importante efecto catalizador para la reducción de nitratos, contrariamente a la actividad demostrada por el sustrato de Au sin modificar [110-112]. En este sentido, un efecto catalizador importante ha sido observado empleando sub-monocapas y monocapas de Cd sobre Au(111) en solución acida [114,109,115].

X. Xing y coautores [108] describen el efecto electrocatalítico para la reducción de nitratos que presenta el Cd formado por UPD sobre Au y Ag. A partir de experiencias de voltametría cíclica y disco rotante, estos autores concluyeron que el electrodo de Au(111) no presenta un efecto catalizador, mientras que Ag(111) presenta alguna actividad electrocatalítica. Un considerable aumento en el efecto catalizador fue obtenido en presencia de iones  $\text{Cd}^{2+}$ , presentando el Cd depositado en UPD sobre Au, Ag o Pt, una notable actividad electrocatalítica para la reducción de  $\text{NO}_2^-$  a partir de soluciones ácidas. Además, se determinó que para pH=3 el principal producto de reacción es nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), mientras que a pH=1, los productos pueden ser NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NH}_3$ .

Más recientemente, S. Hsieh y A.A. Gewirth [109] estudiaron la reducción de iones nitrato catalizada por el UPD de Cd sobre Au(111), observando diferentes

estructuras atómicas para el UPD de Cd sobre Au en presencia y ausencia de iones nitrato. La estructura catalíticamente más activa resulta ser Au(111)-(1x1)Cd, dado que aparentemente, presenta suficientes sitios disponibles para enlazar nitratos.

Por último, Y. Bonfil y coautores [115] compararon el efecto catalizador de Cd y Pb tanto sobre Au(111) como sobre Ag(111), encontrando que cuando el Cd está presente, aparece un pico de reducción de iones nitrato, cuya intensidad es mayor en un electrodo de Ag que frente a uno de Au, bajo idénticas condiciones. Esto implica que los adátomos de Cd sobre Ag tienen un mayor efecto electrocatalizador que los adátomos de Cd sobre Au.

Estos resultados previos informan del efecto catalítico para la reducción de iones nitrato exhibido por películas de Cd depositadas en UPD tanto sobre Au como sobre Ag. Por último, Del Barrio y coautores [116] probaron el efecto catalizador de la heteroestructura Au/Ag/Cd, comparando cualitativamente el efecto catalítico sobre la reducción de iones nitrato en sustratos de Au(111), Au(111) con varias monocapas de Ag y Cd y con la heteroestructura formada con los tres metales; Au con una monocapa de Ag y una de Cd, Au(111)/Ag(1MC)/Cd(1MC), observando un fuerte efecto sinérgico entre los metales para este último caso. También se observó un efecto sinérgico aunque más leve para el caso del depósito de aproximadamente una monocapa de cadmio sobre Au, Au(111)/Cd(1MC). Estos resultados fueron también corroborados usando un monocristal de Au(100). A su vez, el análisis de la solución después de experiencias potencioestáticas con soluciones de iones nitrato usando electrodos de las heteroestructuras Au(111)/Ag/Cd y Au(100)/Ag/Cd mostró que los componentes principales en ambos casos fueron  $\text{NO}_2^-$  (ion nitrito) y amoníaco.

## 1.5 Referencias.

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, segunda edición, John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [2] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical*, segunda edición, John Wiley & Sons, Inc. (2006).
- [3] J.Wang, *Analytical Electrochemistry*, segunda edición, John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [4] D. Posadas, *Introducción a la electroquímica*, Monografía No 22, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico (1980).
- [5] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH Weinheim (1996).
- [6] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) K47.
- [7] W.J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 32.
- [8] S. García, Tesis Doctoral, UNS, Argentina (1997).
- [9] J. Sackmann, A. Bunk, R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 2863.
- [10] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2559.
- [11] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, 119 (1926) 277.
- [12] R.T. Pötzschke, G.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1469.
- [13] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3021.
- [14] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 393.
- [15] F. Müller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 5249.

- [16] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A*, 198 (1949) 205.
- [17] G. Staikov, K. Jüttner, W.J. Lorenz, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1019.
- [18] S.G. García, D. Salinas, C. Mayer, J.R. Vilche, H.-J. Pauling, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Surf. Sci.*, 316 (1994) 143.
- [19] M.J. Esplandiu, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 4847.
- [20] L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.*, 443 (1999) 19.
- [21] L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb, *Surf. Sci.*, 461 (2000) 155.
- [22] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, 473 (1999) 2.
- [23] I.N. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb*, 146 (1938) 797.
- [24] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 985.
- [25] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 692.
- [26] R.Kaischew, B. Mutaftchiew, *Electrochim. Acta*, 10 (1965) 643.
- [27] S.Toshev, A. Milchev, K. Popova, I. Markov, *C.r. Acad. Bulg. Sci.*, 22 (1969) 1413.
- [28] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 2 (1960) 22.
- [29] D.J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 172.
- [30] G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 657.
- [31] F. Lantelme, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 311.
- [32] F. Palmisano, E. Desimoni, L. Sabbatini, G. Torsi, *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 517.
- [33] B.R. Scharifker, G.J. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1981) 81.
- [34] G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 693.
- [35] G.J. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 807.
- [36] G.J. Hills, A. Kaveh Pour, B.R. Scharifker, *Electrochim. Acta*, 28 (1982) 891.

- [37] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, 28 (1983) 879.
- [38] B. R. Scharifker, J. Monstany, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.
- [39] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 1.
- [40] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70.
- [41] F.G. Cottrell, *Z. Phys. Chem.*, 42 (1903) 385.
- [42] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Wiley, New York (2001) ISBN 0-471-04372-9.
- [43] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirskrans, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2200.
- [44] K. Jüttner, H. Siegenthaler, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 971.
- [45] H. Siegenthaler, K. Jüttner, E. Schmidt, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1009.
- [46] E. Schmidt, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 59.
- [47] H. Siegenthaler, K. Jüttner, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 109.
- [48] E. Schmidt, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 59.
- [49] T. Vitanov, A. Popov, G. Staikov, E. Budevski, W.J. Lorenz, E. Schmidt, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 981.
- [50] A. Popov, N. Dimitrov, O. Velev, T. Vitanov, E. Budevski, E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 265.
- [51] A. Popov, N. Dimitrov, D. Kashchiev, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 269.
- [52] N. Dimitrov, A. Popov, D. Kashchiev, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1259.
- [53] N. Dimitrov, A. Popov, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 2077.
- [54] A. Popov, N. Dimitrov, D. Kashchiev, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 387.
- [55] N. Dimitrov, A. Popov, D. Kashchiev, T. Vitanov, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 957.

- [56] A. Popov, N. Dimitrov, T. Vitanov, D. Kashchiev, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1495.
- [57] K. Engelsmann, W.J. Lorenz, E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, 114 (1980) 1.
- [58] E. Schmidt, H. Christen, P. Bleyeler, *J. Electroanal. Chem.*, 42 (1973) 275.
- [59] E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 441.
- [60] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 993.
- [61] H. Bort, PhD Thesis, University of Karlsruhe (1982).
- [62] H.J. Pauling, I.H. Omar, K. Jüttner, *Metalloberfläche*, 47 (1993) 66.
- [63] H.J. Pauling, PhD Thesis, University of Karlsruhe (1993).
- [64] E. Schmidt, S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 63.
- [65] E. Schmidt, H. Christen, P. Bleyeler, *J. Electroanal. Chem.*, 42 (1973) 275.
- [66] M.P. Green, K.J. Hanson, D.A. Scherson, X. Xing, M. Richter, P.N. Ross, R. Carr, I. Lindau, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 2181.
- [67] M.P. Green, K.J. Hanson, R. Carr, I. Lindau, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3493.
- [68] M.P. Green, K.J. Hanson, *Surf. Sci. Lett.*, 259 (1991) L743.
- [69] S. Vinzelberg, PhD Thesis, Universität Karlsruhe.
- [70] D. Carnal, PhD Thesis, University of Bern (1993).
- [71] D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, *J. de Physique*, 4 (1994) C1-297.
- [72] D. Carnal, P.I. Oden, U. Müller, E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1223.
- [73] E. Ammann, Master Thesis, University of Bern (1995).
- [74] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 241-254.
- [75] R.T. Pötzschke, C.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1469-1474.
- [76] J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 837-844.

- [77] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R. M. Penner, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 671-677.
- [78] H.Liu, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9131-9139.
- [79] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R. M. Penner, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 671-677.
- [80] H. Liu, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9131-9139.
- [81] R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3339-3353.
- [82] J. Miragliotta, T.E. Furtak, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 1028.
- [83] V.D. Jović, B.M. Jović, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1777.
- [84] S.G. García, D.R. Salinas, G. Staikov, *10<sup>th</sup> International Fischer Symposium on Electrochemical Aspects of Biological and Nanoscopic Structures*, Alemania (2006).
- [85] S.G. García, D.R. Salinas, G. Staikov, *Surf. Sci.*, 576 (2005) 9-18.
- [86] R. Vidu, N. Hirai, S. Hara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3320.
- [87] N. Hirai, H. Tanaka, S. Hara, *Appl. Surf. Sci.*, 130-132 (1998) 506.
- [88] R. Kowalik, P. Źabiński, K. Mech, *Electrochem. Comm.*, 31 (2013) 49-51.
- [89] G. Zhang, Y. Kuang, J. Liu, Y. Cui, J. Chen, H. Zhou, *Electrochem. Comm.*, 12 (2010) 1233-1236.
- [90] Murray B.J., Walter E.C., Penner R.M., *Nanolett.*, 4 (2004) 665-670.
- [91] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, 2nd Ed., Springer, New York (2007).
- [92] R.L. Deutscher, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 1.
- [93] K.H. Ng, R.M. Penner, *J. Electroanal. Chem.*, 000 (2001) 1-9.
- [94] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3714-3720.
- [95] E.C. Walter, M.P. Zach, F. Favier, B. Murray, K. Inazu, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Phys. Chem. of Interfaces and Nanomaterials* (2002).
- [96] E.C. Walter, M.P.Zach, F. Favier, B.J. Murray, K. Inazu, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Chemphyschem*, 4 (2003) 131-138.
- [97] M.P. Zach, K. Inazu, K.H. Ng, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3206-3216.

- [98] M.P. Zach, K.H. Ng, R.M. Penner, *Science*, 290 (2000) 2120-2123.
- [99] E.C. Walter, B.J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11407-11411.
- [100] R.J. Rice, R.L. McCreery, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1637.
- [101] R.J. Bowling, R.L. McCreery, C.M. Pharr, R.C. Engstrom, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 2763.
- [102] R.S. Robinson, K. Sternitzke, M.T. McDermott, R.L. McCreery, *Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2412.
- [103] R.J. Bowling, R.T. Packard, R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1217.
- [104] R.M. Penner, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 45, p.175-205.
- [105] B.J. Murray, J.T. Newberg, E.C. Walter, Q. Li, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 5205-5214.
- [106] F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner, *Science*, 293 (2001) 2227-2231.
- [107] E.C. Walter, F. Favier, R.M. Penner, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 1546-1553.
- [108] X. Xing, D.A. Scherson, C. Mak, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2166.
- [109] S. Hsieh, A.A. Gewirth, *Langmuir*, 16 (2000) 9501.
- [110] M.C.P.M da Cunha, M. Weber, F.C. Nart, *J. Electroanal. Chem.*, 414 (1996) 163.
- [111] H. Li, D.H. Robertson, J.Q. Chambers, D.T. Hobbs, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1154.
- [112] G.E. Dima, A.C.A. de Vooy, M.T.M., Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003) 15.
- [113] M.S. El-Deab, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1639.
- [114] D.M. Kolb, *Surf. Sci.*, 500 (2002) 722.
- [115] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2002) 99.
- [116] del Barrio M.C., Tesis Doctoral, UNS (2007).

# *CAPÍTULO 2*

## **2. Técnicas Experimentales, Instrumentación y Metodología Teórica.**

En este capítulo se indican las técnicas experimentales y equipos utilizados durante el desarrollo de la presente tesis, incluyendo los electrodos de trabajo y las soluciones utilizadas. Las técnicas electroquímicas convencionales empleadas fueron voltametría cíclica, cronoamperometría y barridos potenciodinámicos, para las distintas experiencias realizadas. Adicionalmente, se utilizaron técnicas de microscopía por fuerzas atómicas (AFM), por efecto túnel (STM) y por barrido electrónico (SEM), además de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para la caracterización del sustrato y de los depósitos metálicos.

### **2.1 Electrodos de trabajo.**

Los electrodos de trabajo (ET) empleados fueron placas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de 10x10x1 mm y cilindros de carbono vítreo (CV) de 3 mm de diámetro. Estos electrodos fueron incluidos en un soporte de Teflón, dejando expuesta sólo su área transversal,  $A=0,2165 \text{ cm}^2$ . El HOPG utilizado es de grado SPI 2, el cual presenta gran densidad de escalones paralelos que lo hacen apto para la fabricación de nanoalambres. El plano basal del HOPG fue preparado mediante clivaje con cinta adhesiva antes de cada experiencia, aprovechando la estructura lamelar del mismo. La superficie del electrodo de CV fue pulida mecánicamente en forma sucesiva con lijas de fina granulometría y por último con pastas de alúmina de 0,3  $\mu\text{m}$ . En todos los casos, los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con agua tridestilada previo a cada medición.

## 2.2 Soluciones de trabajo.

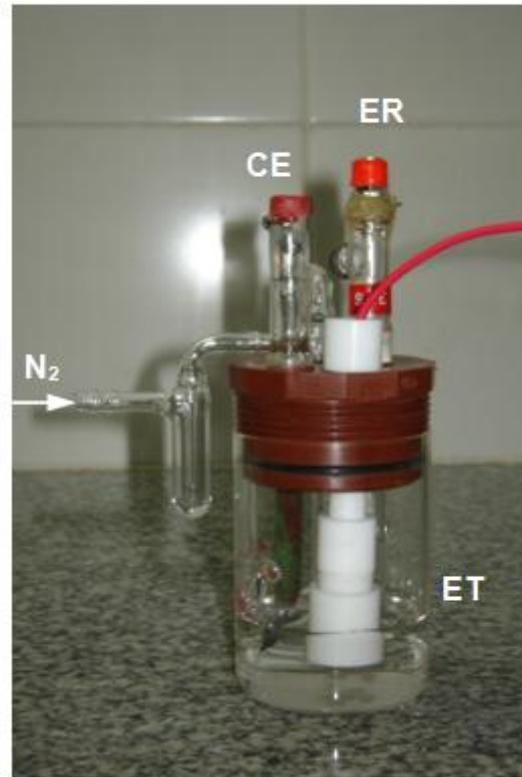
Las soluciones de trabajo utilizadas fueron preparadas con reactivos ultra puros (MERCK, Darmstadt) y agua tridestilada. Las soluciones utilizadas para la obtención de los depósitos metálicos fueron:

- i. 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  , pH= 2 (deposición de Ag)
- ii. 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  , pH=2,42 (deposición de Cd)
- iii. 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH= 2,46 (blanco)

Para las experiencias de reducción de iones nitrato se empleó una solución 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En cada caso, las soluciones fueron desaireadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso antes de cada experiencia.

## 2.3 Mediciones electroquímicas.

Los distintos estudios electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica estándar de tres bocas (Figura 2.1). Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un Electrodo de Sulfato Saturado,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturado (ESS),  $E_{\text{ESS}} = +0,658$  V vs. ENH. Todos los potenciales en esta tesis fueron referidos al ESS. Como contraelectrodo (CE) se empleó una lámina de Pt de 1x1 cm.



**Figura 2.1:** Fotografía de la celda electroquímica utilizada para llevar a cabo las experiencias electroquímicas.

Los electrodos de trabajo fueron los mencionados en la sección 2.2. y seleccionados dependiendo del tipo de experiencia a realizar.

Las mediciones fueron realizadas empleando un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 controlado por una computadora. La Figura 2.2 muestra el dispositivo de medición.



**Figura 2.2:** Fotografía del potenciostato – galvanostato controlado por computadora, utilizado en las experiencias electroquímicas.

Los procesos de deposición metálica sobre los distintos sustratos carbonosos, fueron efectuados mediante cronoamperometría o escalones de potencial. La técnica de pulso o *escalón de potencial simple* consiste en llevar al electrodo de trabajo desde un valor inicial de potencial  $E_0$ , a partir de un dado instante de tiempo  $t_0$ , a un valor de potencial final  $E_1$  midiendo la variación en la intensidad de corriente con respecto al tiempo, con control potencioestático (Figura 2.3). Esta técnica, aplicada en este caso a la obtención de depósitos metálicos sobre un cierto sustrato, con el fin de estudiar el proceso de nucleación y crecimiento del sistema, consiste en seleccionar un valor de  $E_0$  tal que éste sea mayor que el potencial de equilibrio del metal en solución ( $E_{eq}$ ), de manera de evitar la deposición previa del metal, y un valor de potencial  $E_1$  más negativo que  $E_{eq}$ . Esta condición implica que el electrodo queda sometido a una sobretensión  $\eta_1 = E_1 - E_{eq}$  suficiente como para favorecer el inicio de la nucleación del metal sobre el sustrato. La evolución de la intensidad de la corriente en función del tiempo se mide hasta el final de la experiencia luego de transcurrido un tiempo  $t_1$ , manteniendo el potencial constante en el valor  $E_1$ . Durante el intervalo de tiempo entre  $t_0$  y  $t_1$  ocurre la formación de una nueva fase metálica a través del proceso de

nucleación y crecimiento durante el cual se desarrollan y crecen los cristalitas de la nueva fase [1,2,3].

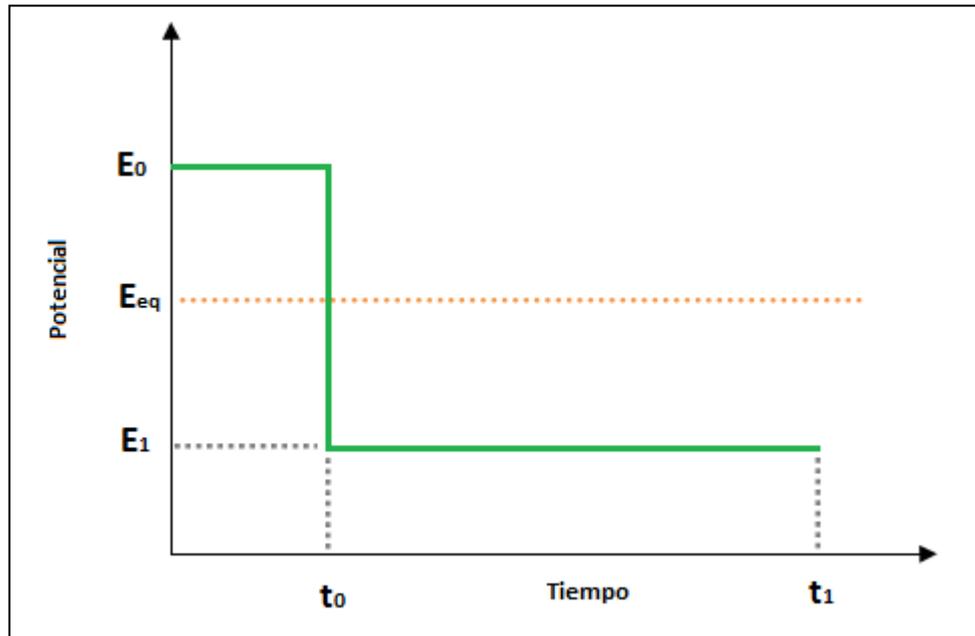


Figura 2.3: Representación esquemática de un escalón potencioestático simple.

La técnica de doble pulso o *doble escalón potencioestático* (Figura 2.4) fue también aplicada para la generación de los depósitos metálicos. La misma consiste en la realización de dos pulsos de potencial consecutivos, iniciando nuevamente a un valor de potencial  $E_0 > E_{eq}$ . Luego el electrodo se polariza a partir de un tiempo  $t_0$  al potencial  $E_1$  de manera casi instantánea, siendo este potencial de un valor menor que  $E_{eq}$ . Además, el mismo 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,  $\eta = E_1 - E_{eq}$ , se conoce como sobretensión de nucleación y el tiempo  $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ , durante el cual es mantenida, es denominado tiempo de nucleación. Este último es generalmente de corta duración como para evitar el crecimiento de los núcleos a altas sobretensiones. En el segundo pulso, el potencial es llevado a un valor  $E_2$ , siendo este último cercano a  $E_{eq}$ . El objetivo de este segundo pulso es permitir únicamente el crecimiento de los núcleos formados durante el pulso de nucleación, evitando la aparición de nuevos cristalitas. El sobrepotencial aplicado

en esta etapa se conoce como sobretensión de crecimiento o  $\eta = E_2 - E_{eq}$ , y es un valor pequeño. El período de tiempo,  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ , durante el cual la sobretensión de crecimiento es aplicada, generalmente es suficientemente largo, con el fin de permitir el crecimiento de los cristales formados en la etapa de nucleación, pudiendo lograr la formación de los depósitos deseados, ya sean estructuras en forma de nanopartículas o nanoalambres.

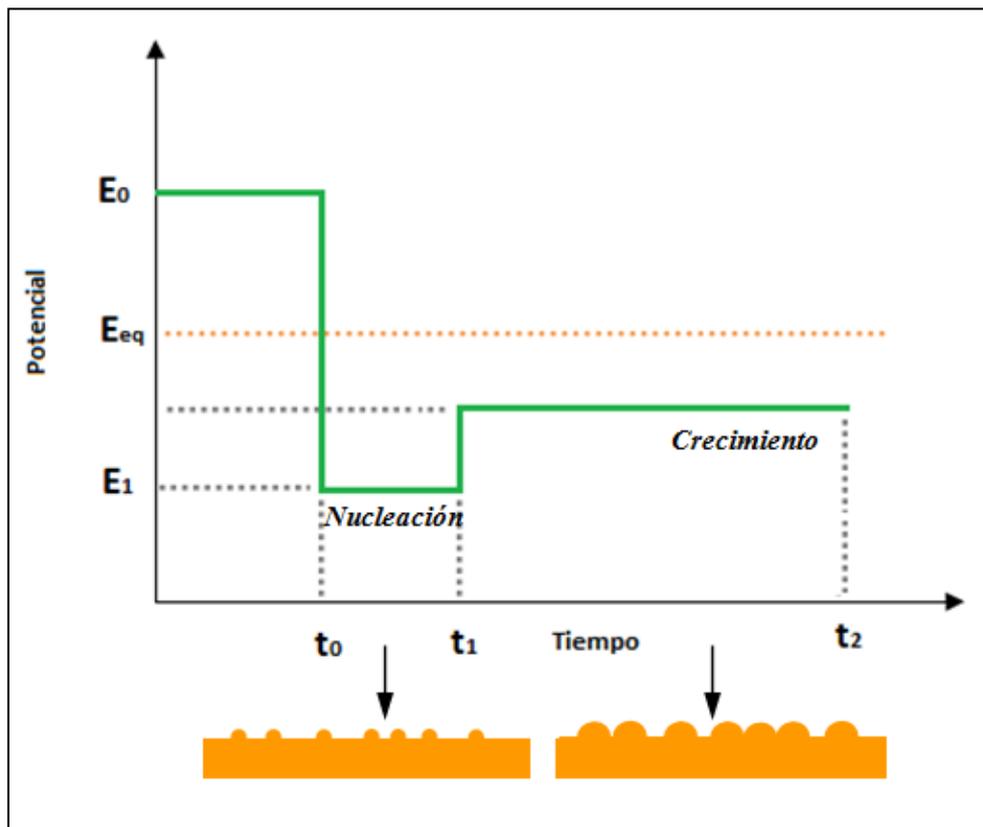


Figura 2.4: Representación esquemática de un escalón potencioestático doble.

Esta técnica tiene la particularidad de permitir el estudio de la evolución de un número dado de núcleos en el tiempo, así como la obtención de depósitos metálicos más uniformes a escala nanométrica, siendo adecuada su aplicación para un control más estricto sobre la estructura de la partícula [4].

## 2.4 Microscopía por efecto túnel (STM).

La microscopía por efecto túnel, STM (**Scanning Tunneling Microscopy**), consiste básicamente en la medición del cambio de altura de una sonda debido a su interacción con la muestra. Esta técnica desarrollada por G. Binnig y H. Rohrer en 1981 [5,6], permite visualizar superficies a alta magnificación y resolución. Estos microscopios utilizan una sonda conductora con una punta muy aguda, terminando idealmente en un solo átomo, la cual se encuentra separada de la muestra a distancias del orden del nanómetro cuando se encuentra en funcionamiento.

Esta técnica permite el estudio in-situ de las interfases de electrodos, haciendo posible la visualización tanto de la morfología de las mismas así como también su estructura a nivel atómico. Además, es posible la modificación de superficies mediante la manipulación de átomos a través de interacciones sonda-muestra. El principio de funcionamiento del dispositivo, se basa en el concepto de corriente túnel ( $I_T$ ), descrito por la mecánica cuántica. En términos simples, este fenómeno establece que una partícula subatómica, por ejemplo un electrón, puede atravesar paredes de potencial de magnitud infinita. Este resultado imposible desde el punto de vista clásico, es factible desde la óptica mecano-cuántica, debido a que la función de onda del electrón atrapado en un pozo de potencial de profundidad infinita, continúa más allá de las paredes de dicho pozo tendiendo a cero en el infinito. Entonces, debido a que la probabilidad de encontrar al electrón en alguna posición del espacio está vinculada con el cuadrado de dicha función de onda, existe una probabilidad finita de encontrar al electrón fuera de este pozo de potencial [7,8]. En la práctica, cuando la punta conductora es llevada muy cerca de la superficie de la muestra a ser examinada y se aplica una diferencia de potencial entre ambas, denominada "potencial bias", se produce una circulación de electrones entre la punta y la superficie. La corriente túnel,  $I_T$ , resultante, es función de la posición de la punta del escáner, el voltaje aplicado, y la densidad local de estados (**Local Density of States**, LDOS) de la muestra y de la

sonda [9]. La corriente  $I_T$  decae exponencialmente con la distancia entre la sonda y la muestra, como se muestra de manera simplificada en la ecuación 2.1., y es la variable que permite controlar la separación a escala atómica entre ellas [10],

$$I_T \sim D_{muestra} D_{sonda} E_{bias} \exp(-2kd) \quad (2.1)$$

donde  $D_{muestra}$  y  $D_{sonda}$ , son las densidades de estados de la muestra y de la sonda en sus respectivos niveles de Fermi,  $E_{bias}$ , es el potencial bias y  $d$  es la distancia sonda-muestra. Luego, el parámetro  $k$  está dado aproximadamente por la ecuación 2.2, en la cual  $m_e$  es la masa del electrón,  $\bar{\phi}$  es el promedio de alturas de barrera de sonda y muestra, y  $\hbar = h/2\pi$ , siendo  $h$  la constante de Planck.

$$k \approx \sqrt{\left(\frac{2m_e\bar{\phi}}{\hbar^2}\right)} \quad (2.2)$$

La imagen topográfica de la superficie de la muestra se construye mediante el registro y control de  $I_T$  a medida que la sonda barre la superficie. Para ello se efectúa el proceso de “escaneado”, en el que la sonda se desplaza en el plano de la superficie de la muestra (plano X-Y) monitoreando la corriente túnel como función de X e Y, y de esta forma las variaciones de la altura de la sonda, reflejan los cambios en la topografía de la superficie. De esta manera, es posible la obtención de imágenes tridimensionales de superficies en espacio real y con una muy alta resolución espacial. A su vez, la utilización de exploradores piezoeléctricos (scanners), permite el control de la posición de la sonda sobre la superficie alcanzando un alto grado de precisión sobre cientos de nanómetros, siendo la superficie máxima de estudio de hasta  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ .

Imágenes de escalones monoatómicos de las muestras pueden ser obtenidas por medio de esta técnica, dado que la resolución vertical es del orden de  $0,1 \text{ \AA}$ . Este nivel de resolución es factible debido a la dependencia exponencial de la  $I_T$  con la separación sonda-muestra. Además, bajo condiciones favorables, se puede obtener

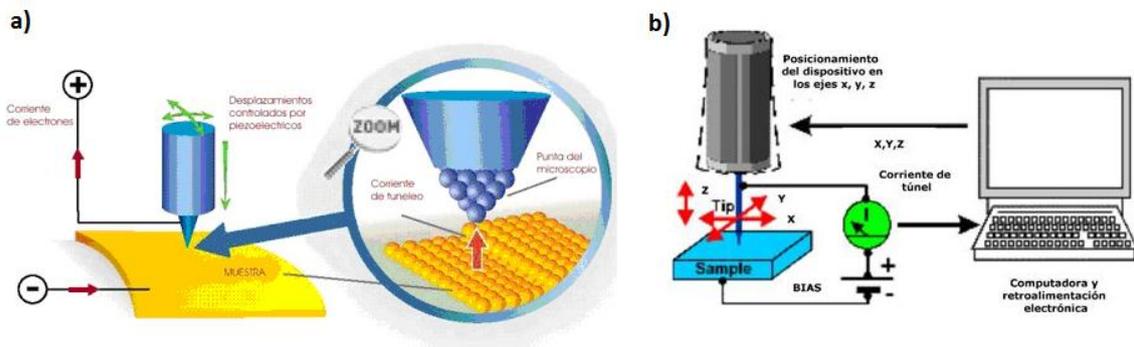
una resolución lateral de 1 Å [11], lo que permite la obtención de imágenes con resolución atómica. Por otro lado, el STM puede ser utilizado en varias condiciones operativas, las cuales van desde ultravacío, hasta varios tipos de gases y líquidos incluyendo el agua y aire, y a temperaturas cercanas a 0 K, hasta algunos cientos de grados centígrados [9].

#### **2.4.1 Componentes del STM.**

Los componentes principales del STM incluyen: un cabezal o “scanner” constituido de materiales piezoeléctricos, el cual sirve para el control de la posición (X,Y,Z), donde va colocada la punta o sonda, y la base que contiene los circuitos de control y adquisición de datos y proporciona un soporte para el cabezal.

La base posee un sistema de control "grueso", el cual se acciona de manera manual a través de tornillos micrométricos, para el acercamiento de la sonda a un punto cercano de la superficie de la muestra, y también un sistema de control "fino" que permite el movimiento de la sonda a distancias nanométricas sobre la superficie de la muestra, donde se detecta la  $I_T$ . La utilización de un controlador o interfase analógica/digital sirve para la conexión de estos instrumentos a la computadora y permite realizar el control del microscopio para la recolección y procesamiento de datos [12]. La Figura 2.5 presenta un esquema del funcionamiento de un STM, en el cual se pueden visualizar simplificadaamente ciertos componentes citados previamente. El elemento principal para llevar a cabo las mediciones en el STM es la sonda, que como se describió antes, escanea la superficie a una separación de unos pocos angstroms de la misma, y la resolución de la imagen depende del radio de curvatura de su extremo. Las mismas consisten en un alambre de 0.25 mm de diámetro, de tungsteno o Pt-Ir cortado de manera que la punta sea muy aguda, terminando idealmente en un solo átomo. Las puntas de tungsteno suelen fabricarse mediante la

técnica del "etching" electroquímico, mientras que las de Pt-Ir se fabrican por corte mecánico [11].



**Figura 2.5:** a) Esquema de piezoeléctrico y sonda STM analizando una muestra, b) Diagrama de operación del STM en conexión con computadora.

Defectos en la punta de la sonda pueden conducir a interpretaciones erróneas de la imagen de STM. Entre éstos se encuentra el efecto de doble punta, en el cual la sonda, en lugar de contener una única micropunta, posee dos, aportando ambas al efecto túnel, lo cual lleva a lo que se conoce como "double-tip imaging" [11]. Es por este motivo que se ha hecho importante el desarrollo de procesos que permitan obtener puntas muy agudas.

La mesa donde se apoya la base del STM, debe estar aislada de vibraciones exteriores, dado que éstas pueden afectar la distancia sonda-muestra, generando variaciones en la corriente túnel debido a la alta sensibilidad de esta variable a la separación sonda-muestra. Para tal fin se utilizan resortes mecánicos y/o amortiguadores de gas, en conjunto con un cuerpo rígido, con el fin de minimizar las posibles vibraciones del exterior [9].

Debido a la importancia de la distancia sonda-muestra sobre la  $I_T$ , para la obtención de imágenes de calidad, el STM debe ser capaz de controlar con gran precisión esta variable. Esto puede lograrse por medio de un lazo de control realimentado simple o "feedback" (figura 2.6), el cual sirve para mantener la distancia

entre la sonda y la muestra en el potencial predeterminado o “set point” especificado por el usuario [13]. En ese sentido, la  $I_T$  a través de la sonda es convertida a potencial por el amplificador de corriente y linealizada por un amplificador logarítmico. La salida de este amplificador es diferenciada con el “set point” generando así una señal de error. De esta manera, cuando no existe diferencia entre ellos, el sistema “feedback” no aplica ninguna modificación. En cambio cuando la diferencia es positiva o negativa, cuyo caso implica que la distancia de separación es muy pequeña o demasiado grande respectivamente, el controlador del sistema actúa aplicando una perturbación correctiva a través de una variable de control. Entonces para la corrección de esta diferencia, la señal de error es enviada al controlador del sistema “feedback” el cual aplica una perturbación de potencial al piezo Z para subir o bajar la sonda de modo de anular la diferencia entre la corriente del “set point” y la corriente túnel. Esta señal es muy baja, por lo que debe ser amplificada para luego poder ser enviada al elemento piezoeléctrico [11].

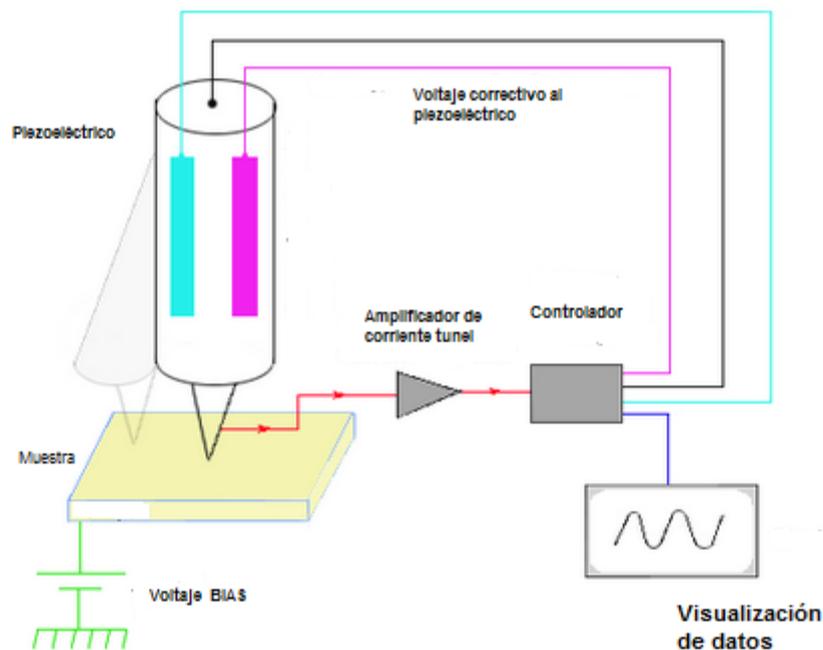


Figura 2.6: Esquema del sistema de control realimentado utilizado para la operación del STM.

Una limitación del STM es que solo es aplicable al análisis de muestras conductoras o semiconductoras, debido a que se basa en la medición de la corriente entre la sonda y la muestra.

#### **2.4.2 Modos de operación del STM.**

El STM puede ser operado de dos modos diferentes: corriente constante y altura constante.

**Modo de operación a corriente constante.** La sonda es mantenida a una distancia cercana a la superficie y el potencial bias se selecciona dentro de intervalo conveniente de operación ( $2 \text{ mV} \leq E_{\text{bias}} \leq 2 \text{ V}$ ) como para que la  $I_T$  sea medible. La sonda barre la superficie registrando  $I_T$  entre la sonda y la muestra. El sistema de control realimentado opera manteniendo la corriente constante para el potencial bias fijado entre sonda y muestra.

En este modo se logra obtener imágenes de la superficie de la muestra adaptando la altura de la sonda sobre la superficie, de manera que la  $I_T$  no varía con la posición lateral. El ajuste de la altura se consigue, como fue descrito anteriormente, por medio del sistema de control realimentado al aplicar un voltaje al sistema piezoeléctrico. Al conocer la sensibilidad del piezoeléctrico en nm/V, la altura topográfica de los elementos presentes en la superficie se obtiene directamente. La aplicación de este modo se realiza por lo general para superficies irregulares que presentan variaciones abruptas en altura, para poder conservar la integridad de la sonda y la muestra.

**Modo de operación a altura constante.** En este modo, la altura y por lo tanto el voltaje en el piezoeléctrico se mantienen constantes, midiendo los cambios en la  $I_T$ , para un potencial bias constante. Como ventaja, este modo de operación permite generar imágenes a velocidades relativamente altas, debido a que la presencia de particularidades en la superficie se detecta solo por respuestas en la densidad

electrónica, y no con los cambios en el movimiento del piezoeléctrico en la dirección perpendicular a la muestra. La desventaja que presenta, es que la muestra debe ser bastante plana, de lo contrario se corre el riesgo de estrellar la sonda. Las imágenes se obtienen de los cambios en la  $I_T$ , siendo ésta mayor en las posiciones donde se encuentran átomos y menor en las regiones interatómicas.

Los relieves de las imágenes producidas por el STM están representados en escala de grises, con la opción de usar una escala de color falso, a fin de enfatizar los rasgos más destacados de la muestra, los cuales son por convención más brillantes para las regiones más elevadas de la topografía y más oscuras para las depresiones.

Otro tipo de mediciones vinculadas con la estructura electrónica sobre la superficie de una muestra es posible a través de STM, variando el voltaje en una dada posición y sensando la corriente resultante [11]. De esta forma es posible obtener la densidad local de estados (LDOS) en función de la energía para esa posición de la muestra. Esta técnica se llama espectroscopía por efecto túnel, STS (**S**canning **T**unneling **S**pectroscopy).

## **2.5 Microscopía por fuerzas atómicas (AFM).**

La microscopía por fuerzas atómicas (AFM, **A**tomical **F**orce **M**icroscopy) es una técnica de medida superficial, desarrollada luego de la microscopía por efecto túnel, cuyo funcionamiento está basado en un mecanismo mecano-óptico, siendo capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. El AFM permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes, sin el requerimiento de una preparación especial de las mismas. La formación de las imágenes se logra barriendo la superficie de la muestra mediante sondas piramidales o cónicas acopladas a una palanca microscópica o cantilever. Esta técnica de microscopía es de extrema utilidad en el campo de la electroquímica especialmente

en la caracterización de partículas soportadas sobre distintos sustratos, dado que permite caracterizar muestras de dimensiones nanométricas.

### 2.5.1 Instrumentación del AFM.

Los distintos elementos de un microscopio por fuerzas atómicas son mostrados en la Figura 2.7. Entre ellos, se encuentra el cantilever o micropalanca, el cual históricamente tenía un tamaño de varios mm fabricados de un metal como tungsteno con un extremo afilado y doblado en ángulo recto para producir la punta. El diseño de los mismos se fue modificando con la utilización de nuevas técnicas provenientes de la industria microelectrónica, como por ejemplo la litografía de superficie y grabados de reactivos de plasma de iones. De esta manera se consiguió mejorar la velocidad de barrido sin perder resolución, debido que los cantilevers tenían masas cada vez menores y simultáneamente frecuencias de resonancia mayores.

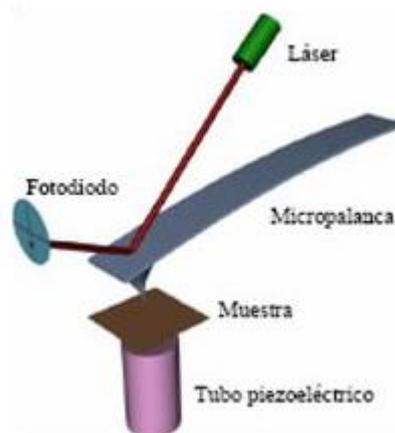


Figura 2.7: Esquema básico de los componentes de un equipo AFM.

En cuanto a las puntas, por lo general se obtienen a partir de deposición desde fase vapor de algún material apropiado sobre el cantilever ya fabricado, método por el cual la forma de la punta obtenida suele ser cónica. También se recurre a técnicas de grabado anisotrópico si se trata de puntas de silicio. En este caso se utiliza una

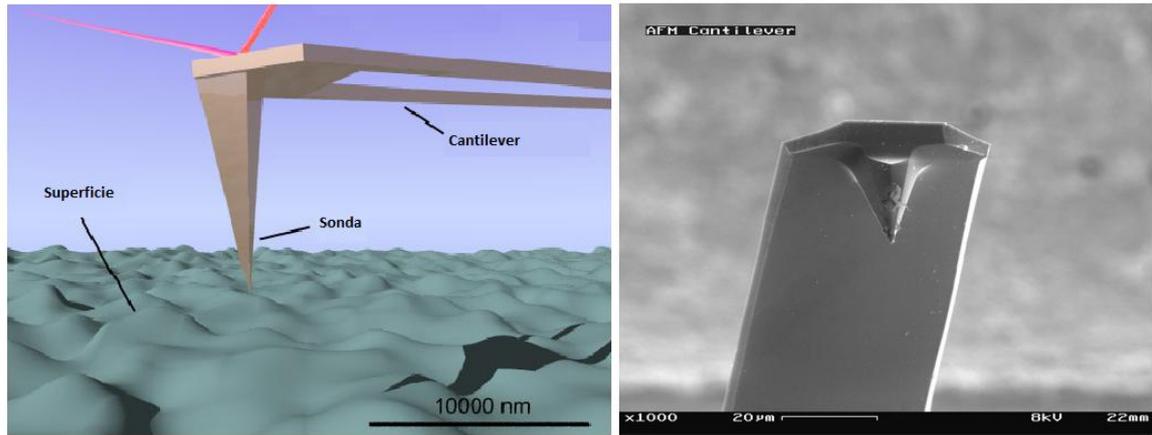
solución grabadora que desgasta el material sólo o preferentemente en ciertas direcciones cristalográficas y produce puntas piramidales limitadas por planos cristalográficos del material.

La fuerza que ejerce el cantilever se determina mediante la ley de Hooke (ecuación 2.3), la cual considera a la fuerza  $F$  ejercida por el mismo es directamente proporcional a la flexión del mismo ( $\Delta x$ ). La constante de proporcionalidad  $k$ , es provista por el fabricante.

$$F = -k\Delta x \quad (2.3)$$

Para medir la flexión del cantilever existen actualmente distintos sistemas de detección, de los cuales los más modernos están basados en la piezoresistividad o en medidas de capacitancia. Sin embargo, ninguno de estos métodos "electrónicos" alcanza los niveles de precisión, tanto espacial como temporal, del método óptico, siendo este último el más común. En el mismo la flexión del cantilever se registra mediante un rayo láser que se refleja en la parte posterior del cantilever para luego alcanzar un fotodetector. Con el objetivo de maximizar este efecto, la mayoría de los cantilevers de AFM se fabrican en la actualidad con una capa de oro de unas decenas de nm de espesor en su parte superior, para aumentar la reflexión del láser.

La agudeza de la sonda es un factor muy importante para conseguir una resolución buena en las imágenes obtenidas por AFM. Se debe tener en cuenta además que la sonda presenta diversos tipos de interacciones con la muestra, las cuales deben tenerse en cuenta a fin de obtener una imagen resultante del barrido de mejor calidad. Estas interacciones son de origen electrostático, de Van der Waals y magnéticas, para el caso de operación en modo de no contacto, y fuerzas de contacto y capilaridad en el modo de operación de contacto. La figura 2.8 muestra una imagen esquemática y también de microscopía electrónica de sondas de AFM, montadas sobre los cantilevers.



**Figura 2.8:** Imágenes esquemática y de microscopía electrónica de una punta usada como sonda en el microscopio AFM.

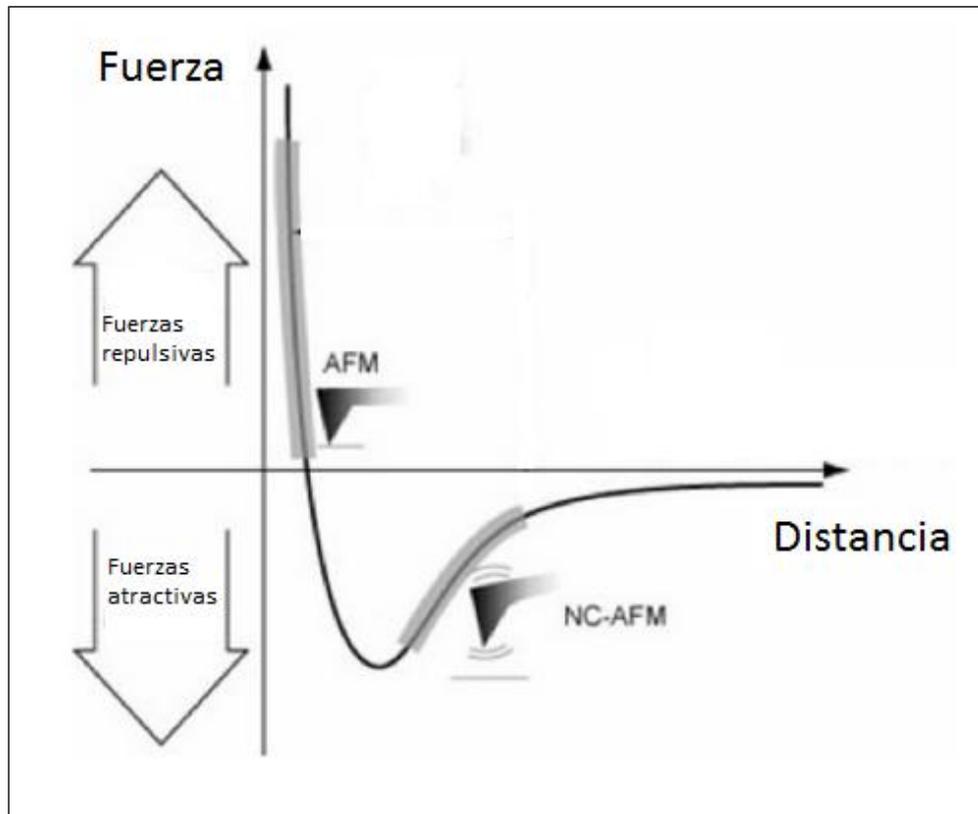
Como el STM, el AFM incluye también: un cabezal o “scanner”, donde va colocado el cantiléver y se encuentra el sistema de medición para la deflexión de este, y una base que proporciona un soporte para el cabezal y contiene los circuitos de control. En la figura 2.9 se muestra una foto de los mismos.



**Figura 2.9:** Fotografía de cabezal y base del AFM.

### 2.5.2 Modos de operación del AFM.

La Fig. 2.10 ilustra una gráfica de la fuerza versus distancia de separación entre sonda y muestra. Cuando la sonda no se encuentra muy cercana a la muestra se encuentra en la zona de no-contacto, donde predominan las fuerzas atractivas, por el contrario al ubicarse cerca de la muestra se tiene una zona de contacto, en la cual predominan las fuerzas repulsivas. De este análisis se desprenden que existen diversas formas de operación del microscopio AFM según las distintas maneras de interacción entre la sonda y la muestra. Una de ellas es el *modo de contacto*, en cual la sonda tiene un contacto físico débil con la muestra y el cantilever empleado posee una baja constante de fuerza,  $k$ . En este caso durante el barrido de la muestra, las fuerzas de contacto entre la punta y la muestra hacen que el cantilever se curve para acomodarse a los cambios de la topografía. Al operar en este modo el inconveniente es, que al estar la sonda en contacto con la muestra, no puede emplearse para muestras blandas porque la punta de la sonda las deformaría. Por otro lado, en el *modo de no-contacto*, el cantilever, que debe poseer un alto valor de  $k$ , vibra en una posición cercana a la superficie, a una distancia promedio de 100 Å, produciéndose solo fuerzas sonda-muestra muy débiles, del orden de  $10^{-12}$  N, pudiéndose así medir topografías de muestras blandas o elásticas. Cuando se realizan medidas “al aire” suele ser un inconveniente la capa de agua que se forma por humedad ambiental, debido a que al no estar en contacto con la muestra, la sonda no atraviesa dicha capa de agua y por lo tanto la toma como parte de la superficie.

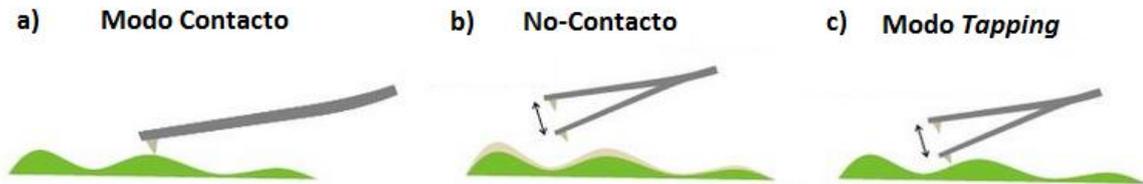


**Figura 2.10:** Curva de fuerza en función de la distancia de separación de la sonda con respecto a la muestra.

A su vez, el AFM puede operar de dos formas, a) a altura constante, o b) a fuerza constante. Para el primer caso se debe anular el sistema de retroalimentación, manteniéndose así fija la distancia entre sonda y muestra. En el segundo caso, consta de un control realimentado simple en donde la señal debida a la flexión del cantilever se utiliza para mantener la fuerza aplicada en un valor constante.

Otro modo de operación del AFM, que es una variante de la técnica de contacto, es el llamado *"tapping mode"* [14]. Éste es utilizado por ejemplo en el caso de caracterización de muestras biológicas, ya que minimiza el deterioro progresivo de las muestras debido al arrastre continuo de la sonda sobre la superficie de éstas. En este último modo de operación del AFM, la sonda puede repiquetear sobre la superficie, entrando en contacto así de forma intermitente con la muestra por un periodo muy corto de tiempo. La variable utilizada como señal para realizar el control es la variación de la amplitud de oscilación de la sonda, debida a la amortiguación

sobre la superficie. Con los parámetros de barrido adecuados, la conformación de moléculas individuales puede permanecer inalterada por horas [15]. La Figura 2.11 muestra los distintos modos de operación.



**Figura 2.11:** Modos de operación del AFM: a) contacto, b) no contacto y c) "tapping" o contacto intermitente.

Las imágenes de AFM se obtuvieron en modo contacto, utilizando un escáner de 15  $\mu\text{m}$  y sondas con un radio de curvatura entre 5-40 nm, y una constante de elasticidad del cantilever de 0,06 N/m. A menos que se indique lo contrario, la fuerza entre la muestra y la sonda fue optimizada para cada imagen a fin de que fuera menor a  $10^{-8}$  N para evitar los efectos de arrastre mencionados anteriormente.

Las mediciones de STM y AFM fueron realizadas con un equipo Nanoscope III Digital Instruments (Santa Barbara, USA) mostrado en la Figura 2.12.



**Figura 2.12:** Fotografía del equipamiento utilizado para la medición con el STM y AFM.

## **2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).**

La técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, es usada extensivamente para determinar la naturaleza química y la estructura electrónica de los elementos presentes en una muestra. En esta tesis se utilizará específicamente para analizar la existencia de una aleación superficial en las nanoestructuras bimetálicas generadas.

La caracterización superficial de las muestras se realizó utilizando un equipo marca PHI modelo 548 ESCA/Auger con una presión base en la cámara de análisis de  $5,0 \times 10^{-9}$  Torr. Este sistema cuenta con un analizador cilíndrico de doble pasada con grilla de retardo y una fuente de rayos-x con ánodo de aluminio operado a 300 Watt con una corriente de emisión de 20 mA. Los espectros presentados fueron tomados con una energía de retardo de 100 eV en el caso de los espectros generales y de 50 eV para los espectros detallados, proporcionando una resolución instrumental de 0,5 eV adecuada para este tipo de caracterización. Como referencia de calibración se tomó la señal de C 1s, para el enlace C-C, a 285 eV de energía de ligadura. La deconvolución de las señales se realizó mediante suma de funciones Gaussianas-Lorentzianas y sustracción de fondo tipo Shirley.

En forma muy resumida, la técnica de XPS consiste en irradiar la muestra de interés con rayos X blandos (típicamente de 1 a 3 keV), produciendo que la misma emita electrones que son analizados en energía para dar un espectro en el que se observan picos discretos correspondientes a la ionización de los orbitales atómicos cercanos al núcleo. De esta manera, los electrones analizados provienen de los átomos más próximos a la superficie (de entre 10 a 50 Å desde la superficie). El análisis de la energía espectral de los picos, su intensidad y su estructura son usados para deducir la composición y el estado químico de las especies superficiales de la muestra bajo análisis.

En la figura 2.13 se esquematiza el proceso donde la incidencia de un rayo X de energía  $h\nu$ , arranca un electrón de un orbital 1s. En la misma,  $E_b$  representa la energía requerida para arranca un electrón del orbital 1s. La energía cinética del electrón (fotoelectrón) emitido está dada por la ecuación 2.4, donde  $w$  representa la función de trabajo del espectrómetro,  $h$  es la constante de Plank y  $\nu$  representa la frecuencia del rayo incidente.

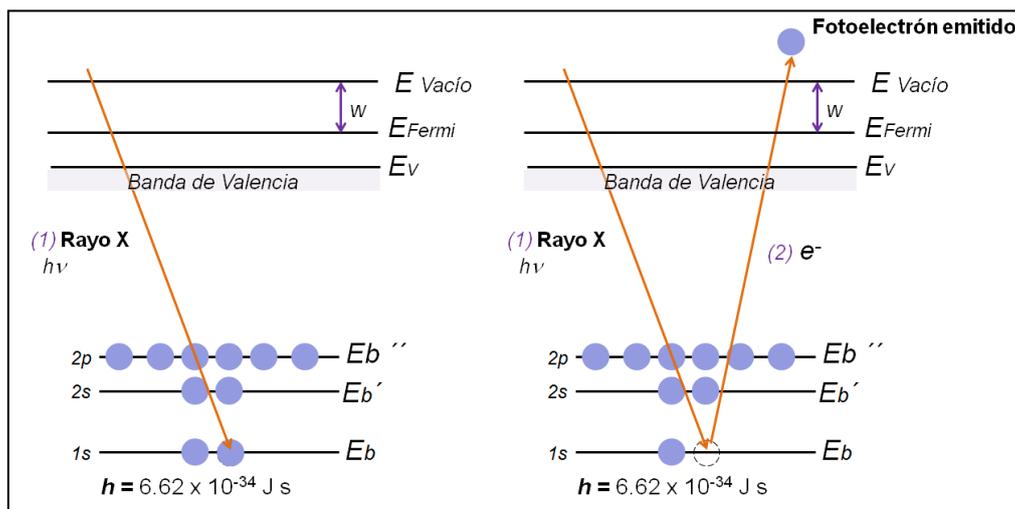
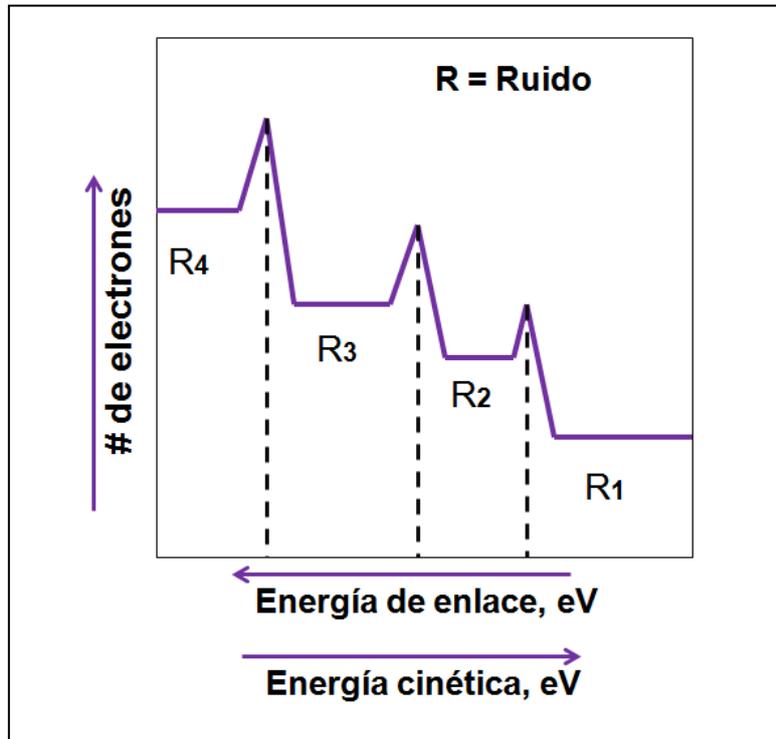


Figura 2.13: Esquema del proceso ocurrido en la técnica XPS.

$$E_c = h\nu - E_b - w \quad (2.4)$$

Un espectrómetro es utilizado para medir las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra, con las que es posible elaborar un espectro donde aparecen picos característicos correspondientes a un conjunto de electrones con una determinada energía cinética. La posición de cada pico corresponde a la energía característica del elemento, y la intensidad está relacionada con la concentración de ese elemento. En la figura 2.14, se muestra esquemáticamente como los electrones de menor energía de enlace poseen una mayor energía cinética. A su vez, se aprecia que a bajas energías cinéticas aumenta el ruido de la medición. Este ruido se debe a que algunos electrones emitidos, colisionan con electrones de capas superiores,

disminuyendo su energía cinética. Por este motivo, esta es distinta que la energía característica del elemento y contribuye al ruido del espectro.



**Figura 2.14:** Esquema de la intensidad de los picos en función de la energía y su relación con el ruido de la medición.

Debido a que la energía de ligadura o enlace de los picos característicos de un determinado elemento depende tanto del entorno químico del átomo (enlaces y estructura del compuesto) como del número de electrones (estado de oxidación del átomo), estos pueden causar corrimientos de la energía de ligadura menores a 5 eV. Por medio de estos corrimientos químicos en los picos característicos, es posible determinar el estado químico de un elemento en la muestra, pudiendo examinar su naturaleza química y hallando si se encuentra puro, aleado u oxidado.

## 2.7 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

### 2.7.1 Introducción a DFT.

En esta sección se realizará una revisión sobre algunas ideas claves de la mecánica cuántica que se encuentran relacionadas con DFT. Llevando a cabo un resumen de los conceptos y ecuaciones principales.

El cálculo de la función de onda de muchos cuerpos o átomos para un sistema de electrones interactuantes es una tarea difícil. Una alternativa es describir las cantidades deseadas u observables como funcionales de la densidad electrónica que es solo función de tres variables que identifican la posición. DFT en ese sentido, permite reemplazar la función de onda de N electrones,  $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , donde las  $x_i$  son vectores que indican la posición de los electrones, por una función densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . El objetivo es calcular la energía electrónica del estado fundamental o basal de un sistema de N electrones únicamente por medio de su densidad, sin necesidad de conocer previamente la función de onda del sistema. De esta forma, un problema de  $3N$  dimensiones se reduce a uno tridimensional que es mucho más simple.

Hohemberg y Kohn (H-K) [16], en 1964, establecieron las bases de la DFT actual, demostrando dos teoremas que dieron un marco teórico a la idea de expresar la energía del sistema en términos de la densidad electrónica. El primer teorema de H-K prueba que existe un único funcional de la densidad electrónica para la energía de estado basal de la ecuación de Schrödinger. Es decir se tiene un mapeo uno a uno entre la función de onda del estado basal y el estado basal de la densidad electrónica. Por lo cual la energía del estado fundamental puede ser expresada como un funcional de la densidad electrónica, esto es  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . El segundo teorema de H-K demuestra que la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía es la verdadera

densidad electrónica correspondiente a la solución total de la ecuación de Schrödinger.

Una forma útil para anotar el funcional descrito por el teorema de H-K es en términos de la función de onda de un solo electrón,  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Estas funciones de onda a su vez definen la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , a través de la ecuación 2.5. El funcional de energía se puede escribir según la ecuación 2.6.

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocido}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.5  $\psi_i(\mathbf{r})$  es la función de onda para un electrón y  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  su complejo conjugado, siendo los términos dentro de la sumatoria la probabilidad de encontrar el electrón de la función de onda individual en la posición  $\mathbf{r}$ . La sumatoria se extiende a todas las funciones de onda de electrones individuales que contiene electrones.

En la ecuación 2.6, se ha dividido el funcional de la energía en dos, correspondiendo la primera parte a una colección de términos que se escriben en una forma analítica simple,  $E_{conocido}[\{\psi_i(\mathbf{r})\}]$ , y una segunda parte que incluye todo lo demás,  $E_{XC}$ . Los términos "conocidos" incluyen cuatro contribuciones:

$$E_{conocido}[\{\psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d^3r d^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{iones} \quad (2.7)$$

Los términos de la derecha son, en orden, las energías cinéticas de electrones, las interacciones coulombianas entre los electrones y los núcleos, las interacciones coulombianas entre pares de electrones, y las interacciones coulombianas entre pares de núcleos. El otro término en el funcional completo de la energía,  $E_{XC}[\{\psi_i(\mathbf{r})\}]$ , es el funcional de intercambio-correlación, que incluye todos los efectos mecánicos-cuánticos que no están considerados en los términos "conocidos".

Kohn y Sham [17], mostraron que la tarea de encontrar la densidad de electrones adecuada puede ser expresada de una manera que implique la resolución de un conjunto de ecuaciones en las que cada ecuación corresponde sólo a un electrón. Las ecuaciones de Kohn - Sham tienen la forma:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

En esta ecuación,  $m$  es la masa del electrón.  $\psi_i(\mathbf{r})$ , son las funciones de onda de un solo electrón, que dependerá de sólo tres variables espaciales. El primer término entre corchetes, está relacionado con la energía cinética del electrón. En el lado izquierdo de las ecuaciones de Kohn -Sham hay tres potenciales,  $V$ ,  $V_H$ , y  $V_{XC}$ . El primero de ellos también aparece antes en el término conocido del funcional de la energía total (Ec. (2.7)) y define la interacción entre un electrón y la colección de los núcleos atómicos. El segundo se llama el potencial Hartree y se define por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (2.9)$$

Este potencial describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en una de las ecuaciones Kohn-Sham (K-S) y la densidad de electrones total definida por todos los electrones del sistema. El potencial Hartree incluye una contribución de la interacción del electrón consigo mismo, porque el electrón que estamos describiendo en la ecuación de Kohn-Sham es también parte de la densidad de electrones total, por lo que parte de  $V_H$  implica una interacción de Coulomb que no tiene sentido físico, y su corrección es uno de los varios efectos que están agrupados en el potencial final en las ecuaciones,  $V_{XC}$ , que define las contribuciones de intercambio y correlación en las ecuaciones para un electrón.  $V_{XC}$  se puede definir formalmente como una "derivada funcional" de la energía de intercambio-correlación:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

La resolución de las ecuaciones expuestas se realizan por métodos iterativos que implican la suposición de una densidad electrónica para resolver las ecuaciones de K-S para encontrar las funciones de onda de un solo electrón  $\psi_i(\mathbf{r})$ , y recalcular la densidad electrónica, que si coincide con la supuesta, la misma corresponde a la densidad electrónica del estado basal y puede ser utilizada para computar la energía total del sistema, sino el proceso iterativo continúa.

### 2.7.2 Funcional de Intercambio y Correlación.

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación. Con este fin, desde el nacimiento de la teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término, siendo las más utilizadas en el área de la física de Materia Condensada la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán a continuación.

#### 2.7.2.1 LDA: Aproximación de la densidad local.

La aproximación LDA fue propuesta por H-K [16] en el año 1964, en la cual se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

donde  $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  representa la energía de correlación e intercambio del gas homogéneo de electrones.  $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  puede ser expresado como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.12)$$

El primer término es la energía de intercambio y se puede dar una expresión explícita del mismo, en cambio el segundo término corresponde a la energía de correlación y no existe una expresión explícita, sin embargo existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método de Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT [18]. El método LDA disminuye su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Sin embargo este método, constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados.

### 2.7.2.2 GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado.

Para considerar como varía la densidad en cada punto, y no solo tener en cuenta la densidad electrónica en el punto en cuestión, se utilizan los métodos GGA, en donde esta información adicional se consigue considerando además del comportamiento de la densidad, el comportamiento del gradiente de la misma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio y otra debida a la correlación, las cuales se tratan de manera separada. Existen varios tipos de aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE [19]) y por otro lado se tienen las que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como es el caso de los funcionales B3LYP [20]). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos con el método LDA.

### 2.7.3 Parámetros principales de la DFT.

Debido a que los cálculos DFT se aplican sobre arreglos de átomos que son periódicos en el espacio, sólo se especifican las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad, la cual representa la unidad de repetición, estableciendo reglas para repetir a esta celda en todo el espacio para recrear el sólido en su totalidad (redes de Bravais). A la celda unidad de menor volumen se la denomina celda primitiva, y dentro de esta categoría entra la llamada celda de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Debido a la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominársele espacio recíproco. Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de red recíproca en el espacio recíproco. La celda primitiva de Wigner-Seitz en el espacio recíproco, es conocida como la primera zona de Brillouin.

Las funciones de onda de un electrón dentro de un potencial periódico pueden expresarse, según el teorema de Bloch, como el producto de una parte periódica, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase:

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

Donde el subíndice  $j$  toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector  $\mathbf{K}$  es el vector de onda; este se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que  $u_j(\mathbf{r})$  tiene la misma periodicidad que la red en el espacio real, éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda  $\mathbf{G}$  que pertenecen al espacio recíproco. Entonces las funciones de onda de un electrón (ec. 2.8) pueden expandirse en una combinación lineal de ondas planas.

El uso de un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente simple de las ecuaciones de K-S. Pero para realizar un cálculo exacto de la formulación de las ecuaciones de K-S utilizando el teorema de Bloch y la expresión de las funciones de onda electrónicas en términos de ondas planas, se necesita en principio un número infinito de ondas planas. Afortunadamente en la mayoría de los casos solo las ondas planas con menor energía son las más relevantes, lo que permite acotar el número de ondas planas utilizando un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. De esta forma se define la Energía de Corte ( $E_{cut}$ ), la cual viene dada por:

$$\frac{1}{2}|G + K| < E_{cut} \quad (2.15)$$

El valor de este parámetro se determina mediante tests de convergencia que conduzcan a energías del sistema convergentes a un valor y no varíen sustancialmente al seguir incrementando este parámetro.

Un inconveniente surge en la representación de los electrones más ligados al núcleo, debido a que las funciones de onda de estos electrones tienen muchas oscilaciones y se utilizan muchas ondas planas, por lo que se requiere una energía de corte muy alta para representarlas. Esto hace que los cálculos sean pesados y poco eficientes, por lo que se utiliza la aproximación de pseudo-potencial. Para ello se reemplaza la función de onda real por una pseudo-función de onda más suave, la cual requiere una cantidad de ondas planas menor para representarlas. De esta manera se ajusta con estas pseudo-funciones de onda la densidad electrónica de los electrones cercanos al núcleo de manera de ajustar las propiedades más importantes de los verdaderos núcleos de los iones del material, congelando para los cálculos subsiguientes estos electrones pertenecientes al núcleo. Esto es factible debido a que las mayorías de las propiedades de los sólidos dependen principalmente de los enlaces formados por los electrones de valencia. Los pseudo-potenciales más

utilizados son los pseudo-potenciales ultra suaves (USPP por sus siglas en ingles) y el método *projector augmented-wave* (PAW).

A través del uso del teorema de Bloch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, la cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por aproximaciones numéricas que consisten en sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso, se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin deber ser cuidadosamente seleccionada, dado que una selección criteriosa de la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones para obtener el conjunto óptimo de puntos K, una de ellas es aplicando el método de Monkhorst-Pack [21] en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente, se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal (se llama así a las operaciones de simetría como por ejemplo rotaciones que no alteren la estructura del cristal) para reducir aún más el número de puntos K, limitándose así a aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreducible de Brillouin.

Al resolver estas integrales por métodos numéricos se debe considerar el caso en que las funciones a integrar son discontinuas. Un especial caso importante de esta observación es para los metales, en los cuales la zona de Brillouin puede dividirse en

regiones que están ocupadas y desocupadas por los electrones. La superficie en el espacio  $k$  que separa estas dos regiones se llama superficie de Fermi. Desde el punto de vista del cálculo de integrales en el espacio  $k$ , esto es una complicación importante porque las funciones que se integran cambian discontinuamente de valores distintos de cero, a cero en la superficie de Fermi. Si no se realizan esfuerzos especiales para el cálculo de estas integrales, se necesitaría una gran cantidad de puntos  $k$  para obtener resultados que realmente converjan. Uno de los algoritmos utilizados para resolver este problema se llama el método del tetraedro. Este método consiste en utilizar el conjunto discreto de puntos  $k$  para definir un conjunto de tetraedros que llenan el espacio recíproco y de esta manera definir la función a integrarse en todos los puntos de un tetraedro mediante interpolación (por ejemplo interpolación lineal). Una vez que esta interpolación se ha completado, la función a integrar tiene una forma sencilla en todas las posiciones en el espacio  $k$  y la integral puede ser evaluada utilizando todo el espacio, no sólo los puntos discretos originales. Un enfoque diferente para resolver las integrales discontinuas que aparecen para los metales son los métodos de *smearing*. La idea de estos métodos es forzar a la función que se integra a ser continua en el entorno de la discontinuidad. Un ejemplo de una función de *smearing* es la función de Fermi-Dirac:

$$f\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) = \left[\exp\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) + 1\right]^{-1} \quad (2.16)$$

El método de *smearing* para evaluar integrales consiste en reemplazar cualquier función escalón por una función suave tal como la de Fermi-Dirac ya que ésta define una función continua que puede ser integrada utilizando métodos estándar. Idealmente, el resultado del cálculo debe obtenerse utilizando algún método que extrapola el resultado final hasta el límite donde la curva suave (el ancho de *smearing*) se elimina (es decir,  $\sigma$  tiende a 0 para la función de Fermi-Dirac). Un método de *smearing* ampliamente utilizado, fue desarrollado por Methfessel y Paxton, el cual

utiliza expresiones para las funciones de *smearing* más complicadas, pero todavía caracterizadas por un solo parámetro,  $\sigma$ .

Si el objetivo en la presente tesis es el estudio de una superficie, se necesita un modelo que sea infinito en dos dimensiones, pero finito lo largo de la dirección perpendicular a la superficie. En este enfoque se utiliza un código que aplica las condiciones de contorno en las tres dimensiones espaciales. El concepto básico se ilustra en la Fig. 2.15, donde la supercelda contiene átomos a lo largo de una fracción en la dirección vertical. Los átomos en la parte inferior de la supercelda llenan la misma en las direcciones paralelas a la superficie (dirección  $x$  e  $y$ ), pero un espacio vacío se ha dejado encima de los átomos en la parte superior de la supercelda. Este modelo se denomina modelo de *slab*, ya que, cuando la supercelda se repite en las tres dimensiones, se define una serie de apilado de rebanadas de material sólido separado por espacios vacíos, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.16.

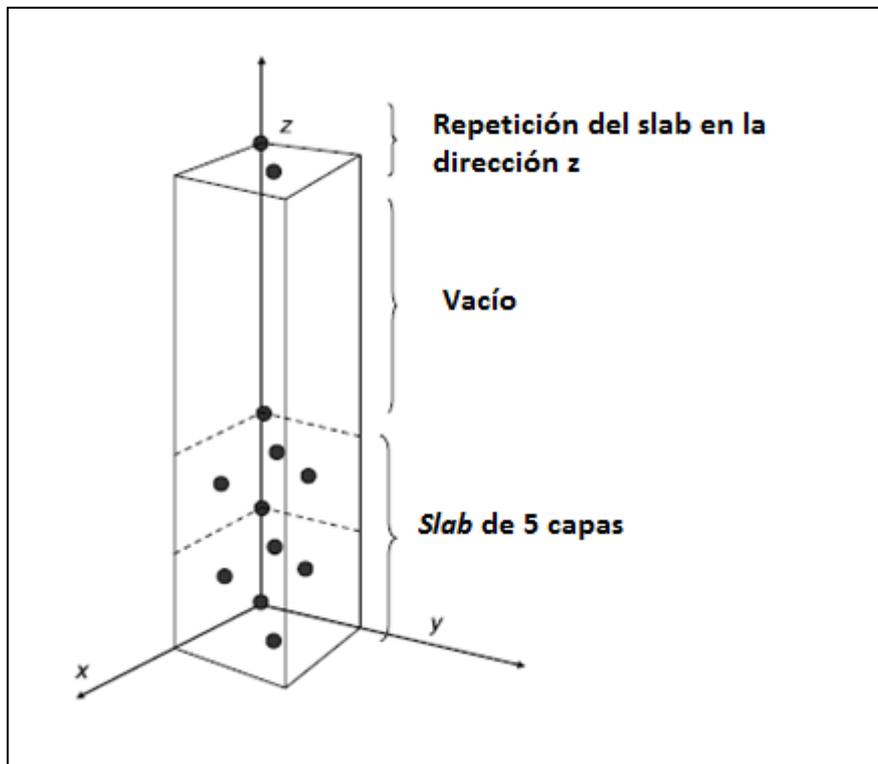
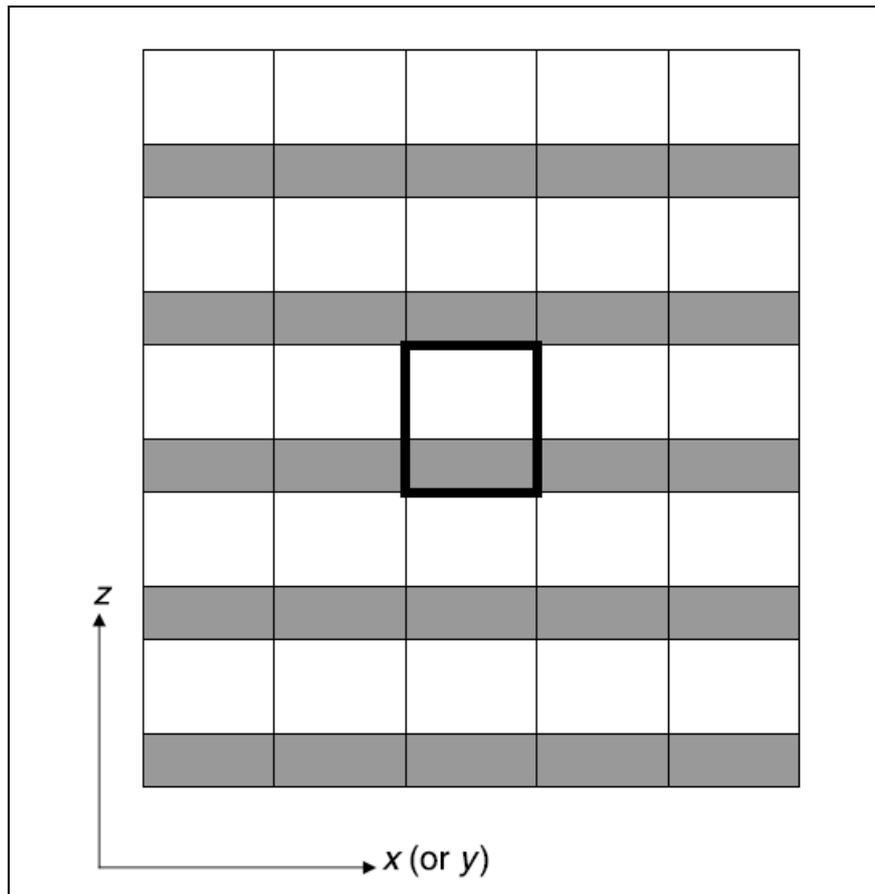


Figura 2.15: Esquema de supercelda utilizada para modelo de slab.

Es importante cuando se utiliza este tipo de modelo que haya suficiente espacio vacío de modo que la densidad de electrones del material tienda a cero en el vacío y que la parte superior de un *slab* no tenga ningún efecto en la parte inferior del siguiente. Se debe tener en cuenta que la supercelda realmente define dos superficies, una superior y otra inferior.



**Figura 2.16:** Esquema de la repetición de una supercelda en el espacio al utilizar un modelo de slab.

## 2.8 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] A. Despic, B.E. Conway, J.O'M Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, White R.E.(Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7, Plenum, New York (1983), p. 451.
- [4] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 377.
- [5] G. Binning, H. Roher, Ch Gerber, H. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*,49 (1982) 57.
- [6] G. Binning, H. Roher, Ch Gerber, H. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*,40(1982)178.
- [7] P. Atkins, *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edition (2000) New York, Oxford University Press.
- [8] A. Beiser, *Conceptos de Física Moderna*, McGraw-Hill, 2da. Edición, México (1973).
- [9] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (1993) Oxford University Press, Oxford, ISBN 0195071506.
- [10] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Hungary (2008).
- [11] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, (2000) Springer Verlag, New York, ISBN 3540657150.
- [12] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science: an introduction* (2003) Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3540005455.
- [13] DI Multimode SPM Instruction Manual, Nanoscope Software Version 5. Veeco Instruments Inc. (2004).
- [14] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings, *Surf. Sci. Lett.* 290 (1993) L688.
- [15] Y. Roiter, S. Minko, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 15688.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136(3B) (1964) B864-B871.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140(4A) (1965) A1133-A1138.

[18] J. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45(1992)13244-13249.

[19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.

[20] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B*, (1988) 785-789.

[21] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188-5192.

# *CAPÍTULO 3*

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Caracterización de los sustratos de base carbono.

Debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas únicas, los materiales carbonosos han tenido una extensa aplicación en procesos electroquímicos industriales, presentando una buena estabilidad estructural tanto en medio ácido como alcalino, así como una buena conductividad eléctrica y en algunos casos una elevada área específica [1]. Por ejemplo, estos materiales carbonosos son utilizados en procesos industriales importantes tales como la producción electroquímica de cloruro de sodio en las celdas de mercurio, como cátodo en el descomponedor de amalgama, para incrementar el área de contacto sobre el cual el agua se reduce para formar el hidrógeno gaseoso. También se utilizan como electrodos sólidos, tanto en el ánodo como en cátodo, en la obtención de aluminio por electrólisis de la alúmina mediante el proceso Hall. Además, el bajo costo del carbono representa una ventaja para su uso extendido como soporte para metales electrocatalizadores de diversas reacciones. Un ejemplo de esta última aplicación es el caso de las celdas de combustible, en las que dichos materiales han sido ampliamente utilizados como soporte para los depósitos metálicos [2]. Diversos tipos de carbono son usados como material soporte, conteniendo diferentes cantidades de poros por unidad de volumen o áreas superficiales. Los mismos poseen una elevada influencia sobre la distribución de tamaños, morfología, estabilidad y dispersión de las partículas de catalizador soportado [3,4]. Aparte de su uso tradicional, nuevos materiales basados en carbono son aplicados en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos como superconductores y baterías [2].

Dependiendo de las condiciones de formación, el carbono puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas aparte del carbono amorfo, como el grafito, el diamante, los fullerenos y los nanotubos (fig. 3.1), las cuales se diferencian entre sí por su celda cristalográfica y tipo de hibridación de los orbitales atómicos del

carbono ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) en los enlaces [1,5-7]. Otra forma alotrópica del carbono es el grafeno, el cual consiste en una capa aislada de átomos de carbono con estructura hexagonal e hibridación  $sp^2$ , y puede ser sintetizado por diferentes métodos como clivaje de cristales de grafito, exfoliación y deposición química de vapor [8]. Existen también estructuras artificiales del carbono, tales como el negro de carbón, grafito pirolítico, carbón vítreo y fibras de grafito. [5,7,9] con propiedades físicas y químicas muy diferentes entre sí como consecuencia de su estructura.

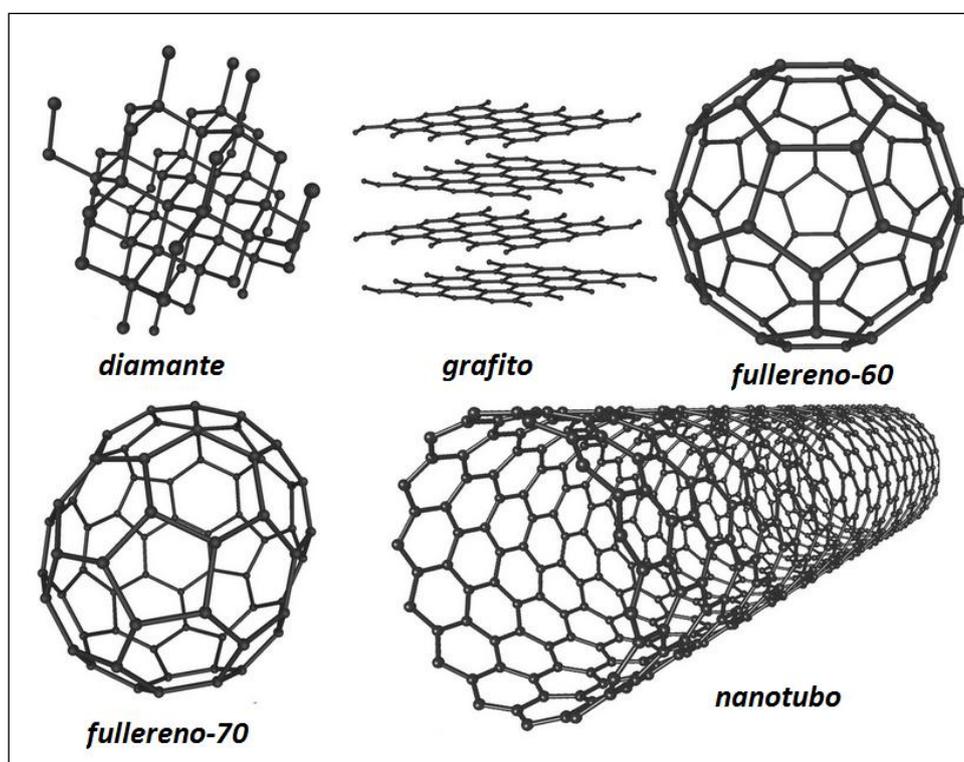


Figura 3.1: Estructura cristalina de los alótropos del carbono.

Durante el transcurso de la presente tesis se utilizó el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y el carbono vítreo (CV) como sustratos carbonosos de los sistemas metálicos estudiados.

### 3.1.1 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).

El HOPG es un carbono de alta pureza, cuya superficie relativamente plana está formada por terrazas y escalones de altura mono- o bi-atómica, siendo los bordes

de escalón sus principales defectos superficiales. El HOPG, posee una estructura atómica hexagonal altamente ordenada que lo hace adecuado para caracterizar los depósitos superficiales que se generen sobre el mismo. Para su preparación, inicialmente se obtiene el grafito pirolítico, por descomposición a alta temperatura de hidrocarburos gaseosos, como metano o propano, sobre una superficie caliente. Luego, este material es recocido en hornos a altas temperaturas y presiones para obtener el grafito pirolítico altamente orientado, resultando un material con alta anisotropía [10]. La elección del plano basal o de borde altera la respuesta electroquímica debido a la diferente estructura de la superficie expuesta [11].

Otra propiedad interesante del HOPG radica en el hecho de que es un material formado por láminas (grafenos) que presentan un ordenamiento atómico en forma de “panal de abejas”, constituido por anillos hexagonales de átomos de carbono. Los átomos de carbono de estas capas se encuentran unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes que ocurren por hibridación  $sp^2$ , dando lugar a las matrices hexagonales que constituyen el plano basal, como se observa en la Figura 3.2. El enlace de las capas en la dirección del eje z, ocurre mediante atracciones físicas débiles, que tienen lugar principalmente por fuerzas de dispersión de Van der Waals, así como también uniones químicas secundarias debido a algún solapamiento débil entre de los orbitales atómicos “p”, de manera que pueden deslizarse unas sobre otras fácilmente [12].

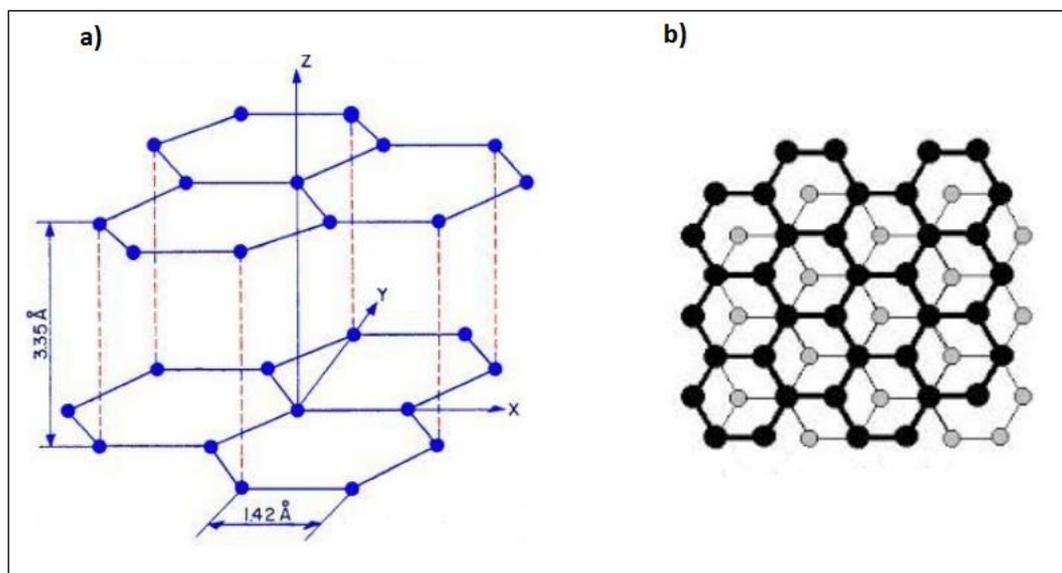
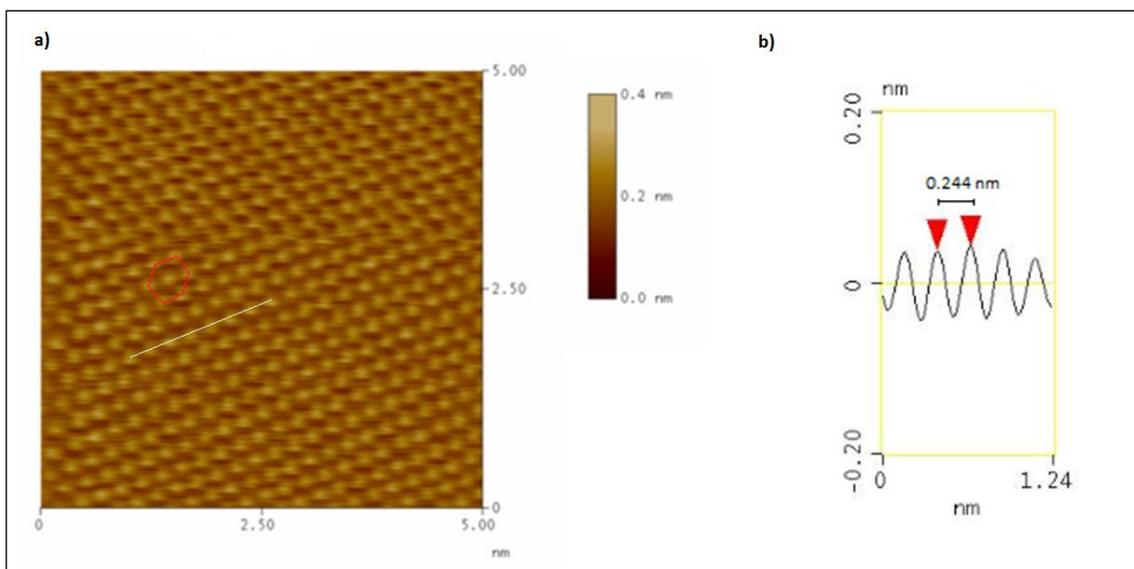


Figura 3.2: Representación esquemática del grafito: a) vista lateral, b) vista superior.

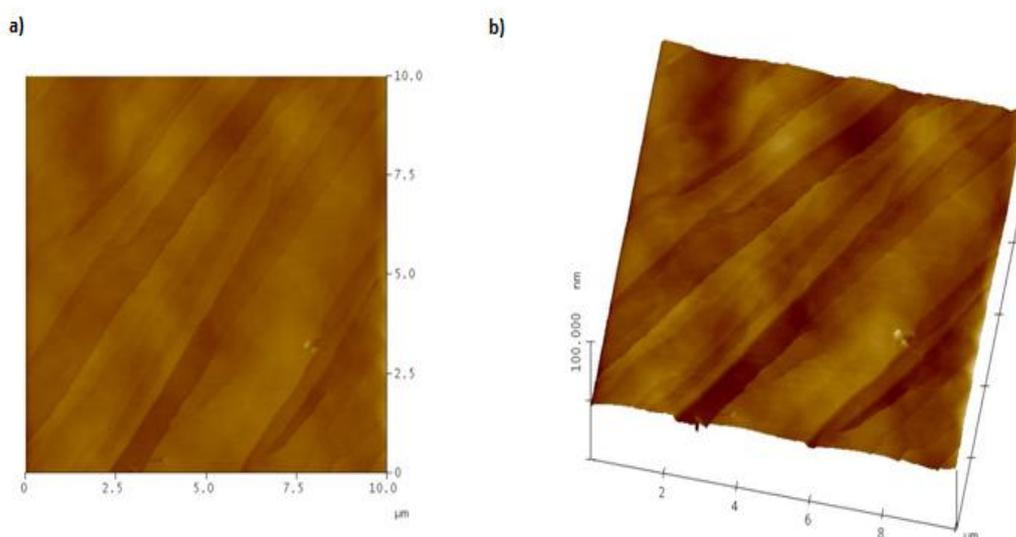
### 3.1.2 Caracterización del sustrato HOPG.

Las imágenes de la superficie de HOPG con resolución atómica obtenidas por microscopía de efecto túnel, muestran dos posibles arreglos o estructuras superficiales típicas, triangular y en “panal de abeja”. La primera, más favorecida por razones de densidad electrónica, muestra solo aquellos átomos de carbono que no tienen otro justamente debajo (en el siguiente grafeno), sino que están situados sobre el centro de un hexágono. En este arreglo cada átomo se rodea por seis átomos vecinos. La distancia entre cualquiera de ellos es 0,246 nm. La segunda imagen aparece menos frecuentemente, y es la estructura que se esperaría si no existiesen estos efectos electrónicos. Se ha sugerido [13] que la aparición de la estructura en “panal de abejas” en imágenes STM, bajo determinadas condiciones de operación, puede estar asociada con la presencia de defectos que favorezcan un deslizamiento del grafeno más superficial como consecuencia de la fuerza ejercida por la sonda del STM. La Figura 3.3 muestra una imagen STM ex-situ con resolución atómica correspondiente a la estructura superficial triangular del HOPG.



**Figura 3.3:** a) Imagen STM ex-situ con resolución atómica del sustrato de HOPG, mostrando estructura triangular. b) Análisis de la sección transversal filtrada y promediada de la imagen, con medición de la distancia interatómica.

El grafito en general, y particularmente el HOPG, como se mencionó anteriormente, está constituido por una estructura laminar que se compone de planos comprimidos. Debido a que las fuerzas entre átomos de carbono pertenecientes a un mismo plano, son mucho mayores que entre los átomos de carbono ubicados en planos sucesivos, se explica la propiedad de “descamado” característica de estos materiales. Considerando esta característica, una forma de preparar la superficie del HOPG para su posterior uso en distintos estudios es por clivaje cristalográfico. El procedimiento más usual es tomar cinta adhesiva, presionar sobre la superficie plana y retirarla. La cinta invariablemente arrastra las capas delgadas superficiales de HOPG, quedando la superficie recién descamada apta para utilizarla como sustrato.



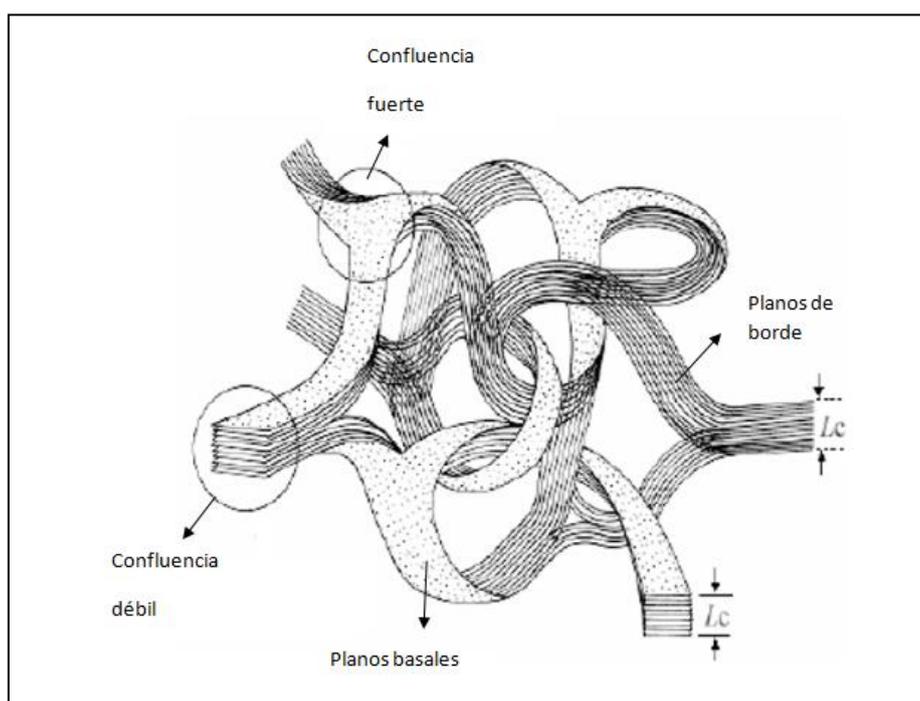
**Figura 3.4:** Imágenes AFM de HOPG: a) vista superior, b) vista tridimensional.

En la figura 3.4 se observan imágenes AFM ex-situ obtenidas de la superficie del HOPG, luego de realizado el procedimiento de clivaje. En las mismas se puede observar una estructura constituida por terrazas con una determinada densidad de escalones, producto del tipo de grafito utilizado.

### 3.1.3 Carbono vítreo (CV).

El CV ha sido muy utilizado debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, resistencia química a los solventes y su relativamente buena reproducibilidad [14]. Estos materiales son estables en varios medios agresivos, tales como sales y álcalis fundidos, ácidos concentrados y agentes oxidantes, aunque la mezcla sulfonítrica puede descomponerlo [5]. Estas propiedades lo hacen adecuado para su aplicación en la investigación electroquímica, siendo los electrodos de CV posiblemente los electrodos compuestos de carbono con orbitales  $sp^2$  hibridizados más utilizados [11,15]. La obtención del CV se logra por descomposición mediante calentamiento, de polímeros como por ejemplo, resinas de polifenol-formaldehído o poliacrilonitrilo, sometidos a presión utilizando temperaturas entre 1000°C y 3000°C [10,11,16].

El CV presenta algunas características amorfas siendo su estructura compuesta por cintas lamelares en forma de "listones" entrelazados, completamente enmarañadas y desordenadas [11,16]. La misma posee una unidad estructural básica de dimensiones nanométricas, con estructuras aromáticas planares con planos basales y de borde [11,15,16]. La figura 3.5 muestra una representación esquemática de la estructura del CV.



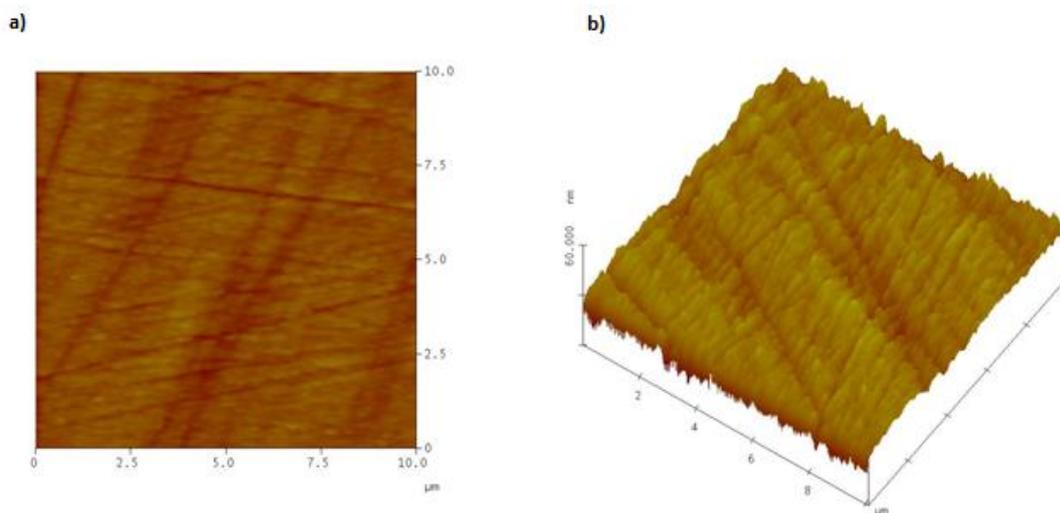
**Figura 3.5:** Representación esquemática de la estructura del carbón vítreo. Lc: espesor de la estructura lamelar.

Estudios de espectros de fotoemisión de rayos X [5] describen a los cristales de CV como formados por dos tipos de carbono: uno con estructura tetraédrica modificada (estructura de diamante) y otro con estructura trigonal modificada (estructura del grafito). La estructura tetragonal es responsable de la alta dureza del CV. La densidad del mismo es de  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  y posee estructuras más o menos porosas con un tamaño de poro promedio de 2 nm, siendo su permeabilidad a los gases muy baja [5,16]. Su resistividad eléctrica se encuentra entre 45 y  $65 \mu\Omega \text{ m}$ . Además, los electrodos compuestos de CV poseen un área superficial elevada, la cual puede ser incrementada a través de tratamientos electroquímicos de la superficie aumentando su

capacitancia, lo que los hace adecuados para su utilización como capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés) [17].

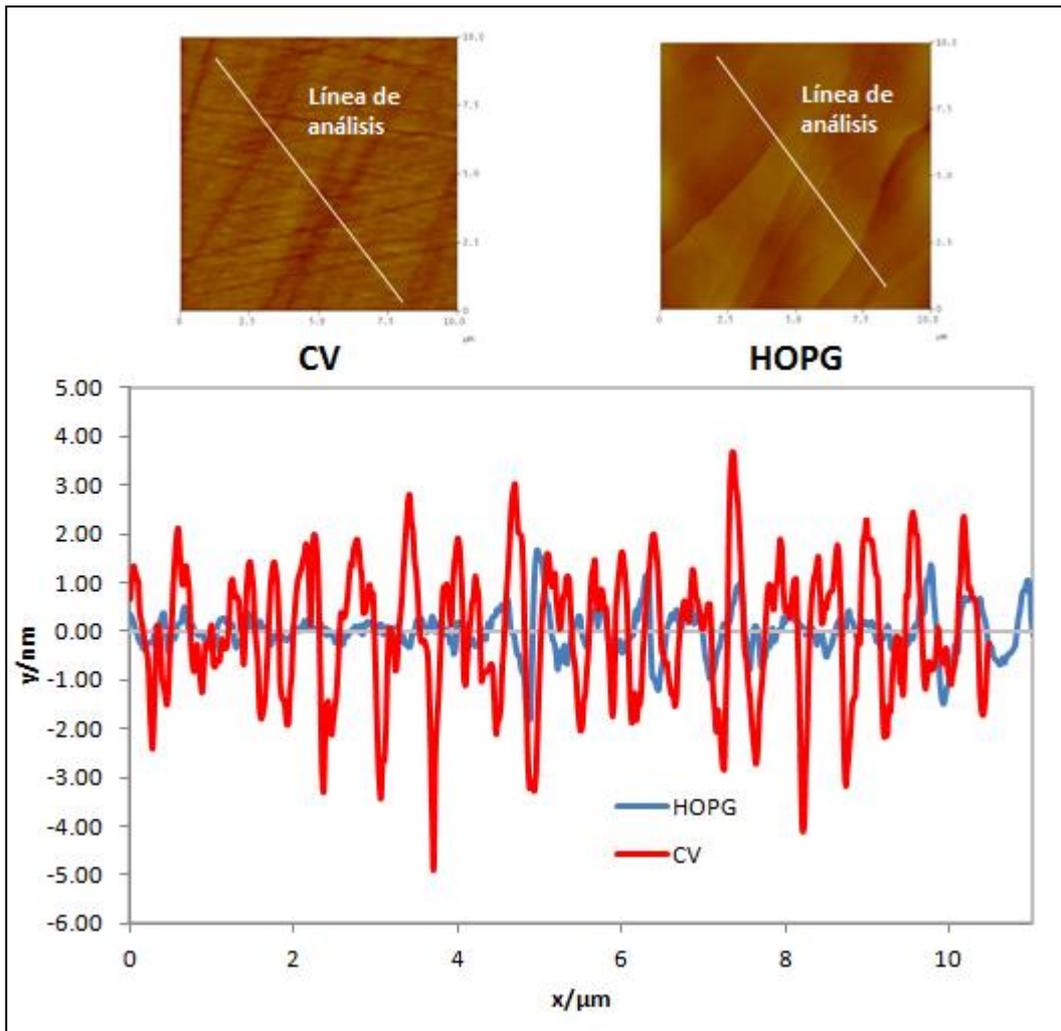
### 3.1.4 Caracterización del sustrato de CV.

La figura 3.6 muestra una imagen de AFM ex-situ de un sustrato de CV pulido mecánicamente, sin activación electroquímica, utilizado en las mediciones. La figura muestra la rugosidad típica de la superficie resultante evidenciándose también las líneas de pulido formadas sobre la superficie.



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

Se analizaron los perfiles de rugosidad de las superficie del CV, así como también del HOPG a efectos comparativos, con el objetivo de tener una apreciación cuantitativa del comportamiento de la superficie. Los perfiles fueron obtenidos según el camino trazado por una línea recta sobre el sustrato. En la figura 3.7 se observa la gráfica de la altura de la superficie a lo largo de un eje x que cruza diagonalmente la superficie.



**Figura 3.7:** Perfiles de rugosidad del CV luego del pulido mecánico. Se agregó los resultados obtenidos para el HOPG luego del clivaje, con propósito de comparación.

En la tabla 3.1 se indican los parámetros calculados en base a estos perfiles de rugosidad, en donde se puede comparar numéricamente las diferencias entre ambos electrodos. Una definición de estos parámetros se encuentra en el apéndice en la sección 5.4.

Tabla 3.1: Parámetros de rugosidad.

Parámetro de rugosidad/nm	HOPG	CV
Rugosidad promedio ( $R_a$ )	0,32	1,13
Raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio ( $R_q$ )	0,46	1,38
Altura máxima de la rugosidad ( $R_t$ )	3,5	8,53
Valor máximo de profundidad de valle ( $R_v$ )	1,82	4,86
Altura máxima de pico ( $R_p$ )	1,68	3,67
Altura máxima promedio ( $R_{tm}$ )	2,42	6,12
Profundidad de valle promedio ( $R_{vm}$ )	1,26	3,37
Altura de pico promedio ( $R_{pm}$ )	1,16	2,74

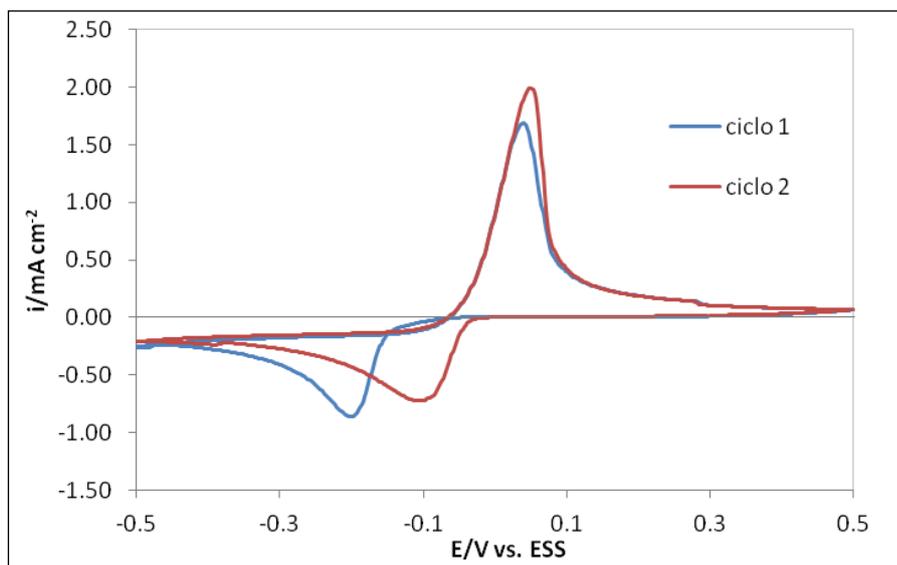
Estos resultados muestran que el CV posee una superficie de considerable mayor rugosidad frente al HOPG, estando este último constituido principalmente por terrazas planas y bordes de escalones como defectos principales. Por el contrario, el CV presenta una superficie más irregular con variaciones de perfil continuas y oscilantes, y de mayor amplitud. En la tabla 3.1 se observa que la rugosidad promedio es tres veces mayor para el CV. Esta tendencia también se encuentra en mayor o menor medida para el resto de los parámetros calculados.

### 3.2 Sistema Ag/HOPG.

#### 3.2.1 Estudios Voltamétricos.

El proceso de electrodeposición de Ag sobre HOPG a partir de una solución conteniendo 5 mM  $Ag_2SO_4$  + 0,1 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $Na_2SO_4$ , fue evaluado inicialmente por voltametría cíclica. En la figura 3.8, se aprecian los voltamogramas correspondientes a los dos primeros ciclos obtenidos en la región de potenciales  $-0,5 \leq E/V \leq 0,5$ . Durante el barrido catódico se observa, en el primer ciclo, un pico ancho de densidad de corriente a  $E = -0,20$  V asociado a la deposición de Ag mientras que en el barrido anódico se observa el pico ( $E = 0,04$  V) correspondiente a la oxidación de las

partículas formadas, no evidenciándose otros picos de adsorción en la región de potenciales considerada.



**Figura 3.8:** Voltametría cíclica del sistema HOPG/ 5 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $dE/dt=10$  mV/s.

La respuesta voltamétrica observada es típica de un proceso de nucleación 3D de Ag y crecimiento controlado por difusión. La evaluación de la carga circulada durante el barrido catódico y anódico muestra una relación de carga anódica/carga catódica inferior a 1 lo cual sugiere que el proceso de deposición de Ag no es totalmente reversible. Durante el segundo ciclo, se aprecia que la deposición de las partículas de Ag ocurre a valores de potencial más positivos (menor sobrepotencial) que en el primer ciclo, y a su vez la deposición es mayor en el segundo ciclo, originando picos de densidades de corrientes más pronunciados tanto en el sentido catódico como anódico. Según Lorenz y coautores [18], que trabajaron sobre la superficie (0001) de electrodos de HOPG en soluciones de perclorato de Ag, este comportamiento se debe a la presencia de un depósito metálico residual sobre la superficie del HOPG después del primer ciclo. Estas partículas actúan como sitios activos de menor energía para la subsecuente deposición metálica. Este depósito residual también fue observado por Itaya y Tomita [19] y Sonnenfeld y Schardt [20], quienes caracterizaron por STM in-situ la superficie de HOPG libre de depósitos, y

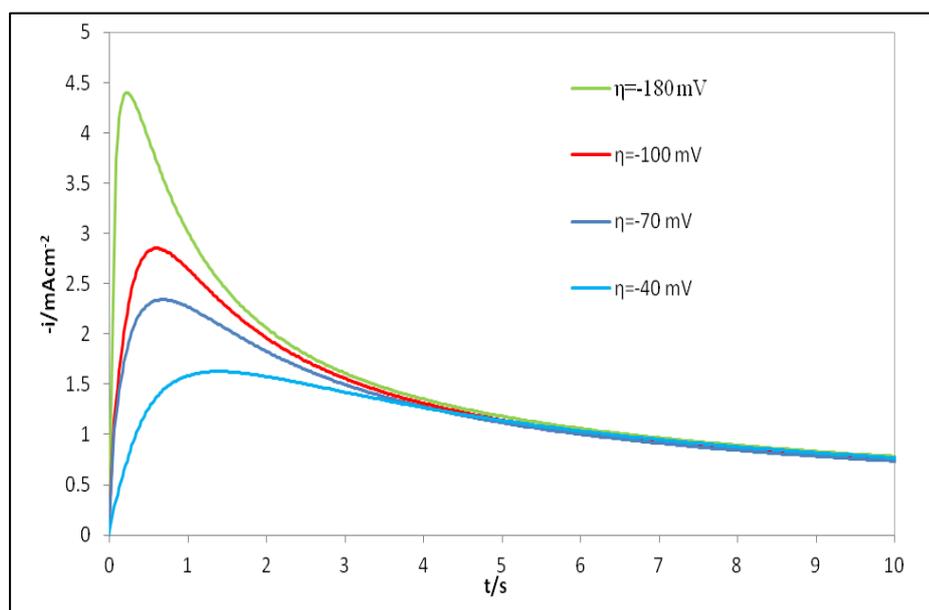
luego de disolverlos anódicamente en la misma solución. En un trabajo más reciente al respecto, llevado a cabo por Penner y coautores [21] usando soluciones tanto de perclorato como de nitrato de Ag, se detectó luego de la disolución anódica de la Ag la presencia de clusters de Ag metaestables, de escala subnanométrica (0,3-0,6 nm), los cuales requieren la utilización de potenciales bastantes positivos y con largos períodos de polarización para lograr disolverlos. Estos autores demostraron que el proceso de disolución anódica de la Ag, mediante un pulso de potencial de 500 mV, ocurre inicialmente con la disolución de partículas de Ag de diámetro mayor a 20 nm, las cuales, según las imágenes obtenidas por SEM, se reducen en número y tamaño pasando de una densidad de  $1 \times 10^9$  a  $0 \text{ cm}^{-2}$  en el lapso de 10 min. Las mismas partículas observadas por AFM y TEM a tiempos más largos, siguen disminuyendo de tamaño hasta alcanzar a formar clusters subnanométricos dentro de los 30 min manteniendo aproximadamente el mismo orden en la densidad, la cual se reduce a cero luego de aproximadamente una hora. Estas partículas son las responsables de la disminución en la sobretensión obtenida en el segundo ciclo, debido a que la Ag nuclea sobre los cristallitos de Ag no disueltos en el primer ciclo.

### **3.2.2 Cinética de Nucleación y Crecimiento de Ag sobre HOPG.**

#### **3.2.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento.**

El fenómeno de nucleación de Ag sobre HOPG fue estudiado usando la técnica de pulsos potencioestáticos. En la figura 3.9, se muestra la familia de transitorios de corriente para el sistema HOPG/5 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  obtenidos desde un potencial inicial  $E = 0 \text{ V}$  a distintos valores de sobrepotencial. La forma de los mismos es característica de un proceso de nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión, en el que se observa inicialmente un aumento de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos de Ag discretos. Posteriormente, se produce el solapamiento de las zonas de difusión entre los núcleos adyacentes y la corriente alcanza un máximo, disminuyendo luego en forma inversamente proporcional

a la raíz cuadrada del tiempo según la ecuación de Cottrell [22]. El pico de corriente inicial, relacionado con la reorganización de la doble capa eléctrica, no pudo ser observado en los transientes realizados por lo que se cree que ésta ocurre muy rápidamente.

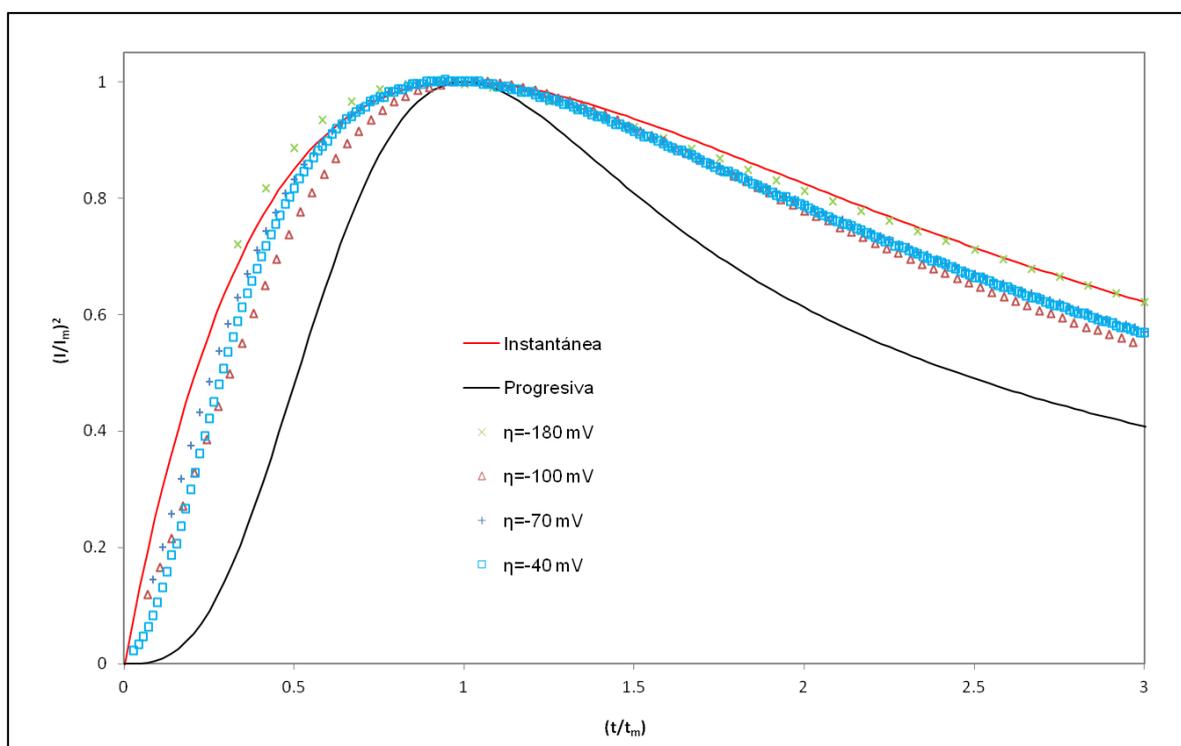


**Figura 3.9:** Familia de transientes de corriente potencioestáticos para la nucleación de Ag sobre HOPG, en solución 5 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a distintos sobrepotenciales.

El proceso de nucleación involucra dos casos límite, dependiendo del sistema sustrato/solución. Uno de ellos es la nucleación instantánea donde todos los núcleos se forman en forma inmediata después de la aplicación de un escalón potencioestático. El otro caso extremo es la nucleación progresiva, donde el número de núcleos se incrementa en forma gradual a lo largo del tiempo de deposición. Las mediciones de los transitorios de corriente potencioestáticos pueden ser utilizadas para predecir el comportamiento de nucleación seguido por el sistema sustrato/electrolito dado, a través de la aplicación del modelo teórico propuesto por Sharifker y Hills [23]. Este modelo consiste en adimensionalizar la densidad de corriente y el tiempo de los transientes dividiendo a estas variables por los valores de densidad de corriente máxima ( $i_m$ ), y del tiempo correspondiente a la máxima densidad de corriente ( $t_m$ ),

respectivamente. Las curvas teóricas adimensionales para los casos límite de nucleación progresiva e instantánea se construyeron a partir de las ecuaciones 1.5 y 1.6, enunciadas en el capítulo 1, respectivamente.

En la figura 3.10, se observan las curvas adimensionales correspondientes a los transientes potencioestáticos, junto a las curvas teóricas derivadas del modelo de Sharifker y Hills. Del análisis de las mismas se concluye que el proceso de deposición de Ag sobre HOPG tiende a un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento 3D controlado por difusión en la región de sobrepotenciales analizada.



**Figura 3.10:** Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea y progresiva, con los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente.

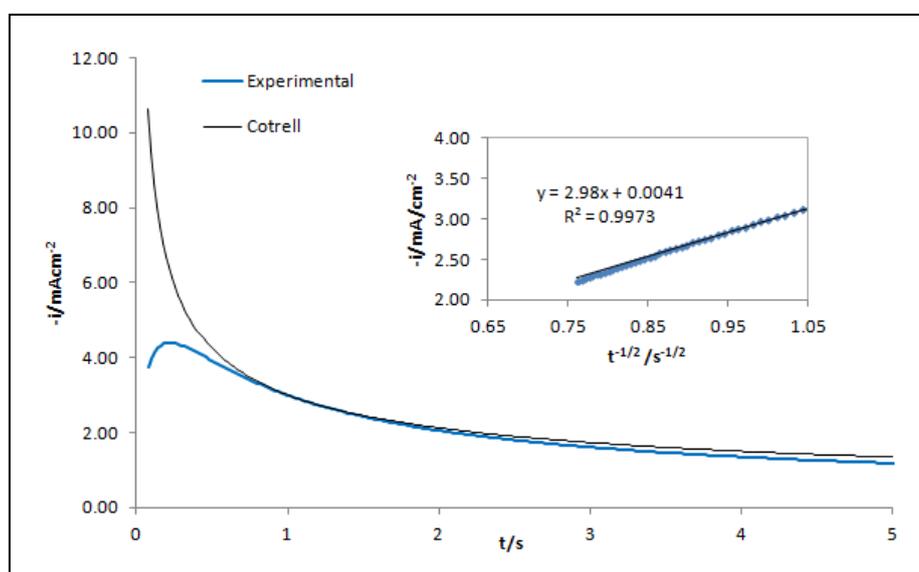
### 3.2.2.2 Cálculo del coeficiente de difusión de Ag en solución acuosa.

Como se indicó en la sección 3.2.2.1, los transientes de corriente potencioestáticos presentan un máximo de densidad de corriente, y luego decae con una dependencia con  $t^{-1/2}$  según la ecuación de Cottrell para difusión planar semiinfinita:

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D_{Ag}}{\pi t}} \quad (3.1)$$

donde  $z$  son los moles de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $c$  es la concentración del ion metálico en el seno de la solución y  $D$  el coeficiente de difusión de la Ag en solución. Por lo tanto, si se grafica  $i$  vs  $t^{1/2}$ , se puede obtener una recta de cuya pendiente se calcula el coeficiente de difusión.

La Figura 3.11 muestra el transiente experimental a mayor sobretensión,  $\eta = -180$  mV, el cual fue utilizado para determinar el coeficiente de difusión de Ag en solución, usando la ecuación de Cottrell para difusión planar semiinfinita. De los datos  $i$  vs  $t^{1/2}$ , se obtuvo una gráfica lineal que pudo ser ajustada por el método de cuadrados mínimos (interior de Fig. 3.11) y de cuya pendiente se calculó un valor de  $D_{Ag} = 3 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s, en concordancia con valores obtenidos por otros autores [24,25] para la Ag en condiciones similares. El error fue calculado a través de la distribución  $t$  de Student, con un nivel de confianza del 95%.



**Figura 3.11:** Transiente experimental a  $\eta = -180$  mV y ajuste de la ecuación de Cottrell para la determinación del coeficiente de difusión en la fase líquida.

### 3.2.2.3 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Ag sobre HOPG.

Como se demostró en el punto anterior, las curvas cronoamperométricas resultantes para la deposición de Ag sobre HOPG se corresponden con un mecanismo de nucleación y crecimiento del tipo 3D, las cuales pueden ser ajustadas mediante el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [26] descrito por las ecuaciones 1.8 a 1.11 del capítulo 1. La contribución de la carga aportada por la reorganización de la doble capa eléctrica, no fue necesario modelarla dado que la misma ocurre rápidamente y no es observada en los transientes.

Una regresión de cuadrados mínimos no lineales fue aplicada para ajustar el modelo mencionado anteriormente a los datos experimentales. El ajuste fue implementado en M.S. Excel a través de un cálculo de optimización utilizando el Solver en conjunto con Maple13. Este último programa se usó en cada iteración para la obtención de los valores de la integral de Dawson. La definición de esta integral está dada por la ecuación 5.1 del apéndice. El parámetro  $\phi$ , el cual representa el retardo en la corriente debido a la nucleación lenta por el solapamiento de las zonas de difusión, puede ser estimado a través de la ecuación 1.9 del capítulo 1. Esta estimación debe hacerse numéricamente, debido a que este parámetro se encuentra directamente relacionado con la integral de Dawson. Muchos autores recomiendan también una aproximación polinómica del parámetro  $\phi$ , de todas maneras igualmente se escogió resolver la integral de Dawson en Maple para obtener resultados más precisos al usar los algoritmos de integración contenidos en este programa. M.S. Excel posee complementos que pueden crear una interfaz con Maple 13, pudiendo utilizar este último para el cálculo de la integral de Dawson durante las optimizaciones aplicadas en el Solver de M.S.Excel para realizar los ajustes.

En la tabla 3.2 se indican los parámetros cinéticos del proceso obtenidos del ajuste de la familia de transientes potencioestáticos, esto es la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) y la densidad de sitios activos ( $N_0$ ).

**Tabla 3.2:** Parámetros cinéticos extraídos de ajustes de transientes de corriente para la nucleación de Ag sobre HOPG.

$\eta/\text{mV}$	$A/\text{s}^{-1}$	$N_0/\text{cm}^{-2}$
-180	140,70	1134537,45
-100	58,30	437129,82
-70	36,78	450516,12
-40	12,92	214378,02

A partir de estos resultados se puede concluir que ambos parámetros aumentan a medida que se incrementa el sobrepotencial aplicado. Lo cual significa que una mayor cantidad de sitios se vuelven favorables energéticamente al aumentar la sobretensión, y a su vez la tasa a la que estos sitios son ocupados por núcleos del metal aumenta.

### 3.2.2.4 Determinación del número de átomos de Ag en el núcleo crítico para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable.

La dependencia del parámetro cinético  $A$  con el sobrepotencial,  $\eta$ , puede ser interpretada en base a la teoría atomística de la nucleación [27-29]. De acuerdo a esta teoría, la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) está dada por la siguiente ecuación:

$$A = k^+ \exp\left(\frac{-\varphi(n_k)}{kT}\right) \exp\left(\frac{(n_k - \beta)ze\eta}{kT}\right) \quad (3.2)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de transición,  $\varphi(n_k)$  es una función que tiene en cuenta la interacción núcleo-substrato,  $k^+$  es el factor de frecuencia y  $n_k$  el número de átomos en

el núcleo crítico. Los demás parámetros tienen su significado usual. El parámetro  $n_k$  puede ser obtenido entonces por medio de la ecuación:

$$n_k = \left( \frac{2.303RT}{zF} \right) \left( \frac{d \log A}{d \eta} \right) \quad (3.3)$$

Por lo tanto, a través del valor de la pendiente de la línea recta obtenida del ajuste de los datos presentados en la figura 3.12, fue posible estimar el número de átomos del núcleo crítico ( $n_k$ ), dando un valor cercano a cero. Esto significa que, según la teoría atomística de la nucleación, un átomo de Ag adsorbido sobre la superficie, es un centro de nucleación termodinámicamente estable para la formación de los cristales de Ag. Este número de átomos difiere del calculado por W. J. Lorenz y colaboradores [18], quienes obtuvieron un valor de  $n_k \sim 4$ , debido probablemente a que el mismo se obtuvo en la región de bajos sobrepotenciales donde además, el mecanismo de nucleación era prácticamente progresivo. Esto refleja la dependencia de este parámetro con la sobretensión [30].

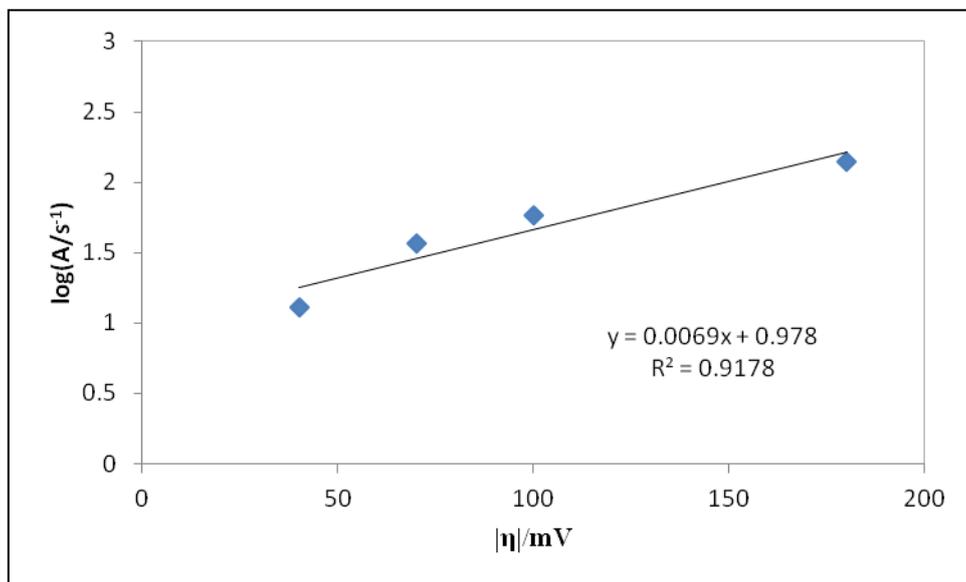


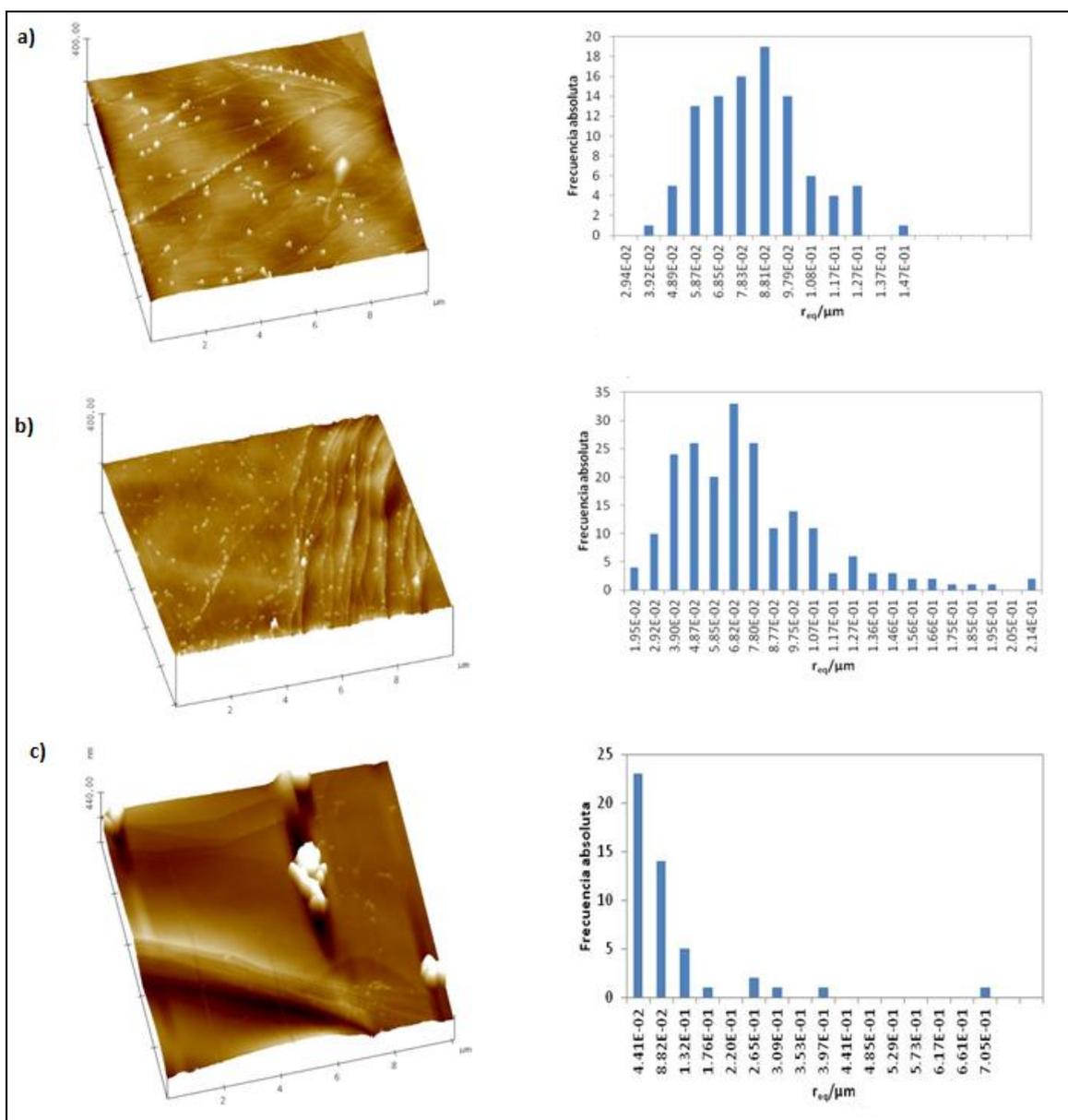
Figura 3.12: Ajuste utilizado para calcular  $n_k$  aplicando la teoría atomística de la nucleación.

### 3.2.3 Estudio de la morfología de los depósitos de Ag sobre HOPG, mediante AFM.

La formación de partículas de Ag sobre sustratos de HOPG se realizó a partir de una solución 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2), mediante la técnica de simple pulso de potencial desde un valor inicial  $E_i=0,1$  V a distintos potenciales durante un tiempo de deposición de 10 s. Los depósitos obtenidos en las distintas condiciones fueron caracterizados por AFM ex-situ, determinando los histogramas con la distribución de tamaños de nanopartículas correspondiente a través del programa Gwyddion [31]. Los depósitos se contabilizaron mediante la técnica de “threshold”, la cual se explica en el apéndice, sección 5.2. El parámetro a cuantificar es el radio equivalente,  $R_{eq}$ , que corresponde al radio de un círculo con la misma área que el área superficial proyectada del grano medido.

La Figura 3.13 muestra las imágenes de AFM de los depósitos de Ag sobre HOPG obtenidos en distintos estadios de la deposición y para un mismo tiempo de deposición de 10 s, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. En todos los casos analizados se corrobora la formación de nanocristales 3D predicha por los modelos teóricos utilizados.

La Figura 3.13.a) muestra una imagen de AFM del depósito de Ag obtenido a  $E= -0,150$  V. Los nanocristales de Ag se ubican preferentemente sobre los bordes de escalón del HOPG y defectos superficiales del sustrato. La distribución de tamaño de partículas resultante tiene la forma de una distribución aproximadamente normal, con un tamaño medio de grano (media aritmética) de aproximadamente 0,084  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.13:** Imágenes AFM de depósitos de Ag sobre HOPG obtenidos a: a)  $E = -0,150$  V, b)  $E = -0,214$  V y c)  $E = -0,320$  V;  $t_{depos} = 10$  s, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula.

En la figura 3.13.b) se observan las partículas de Ag formadas a un potencial más negativo que en el caso anterior,  $E = -0,214$  V. En esta imagen de AFM, se aprecia una mayor densidad de núcleos propia de un depósito formado a mayor sobretensión. En el correspondiente histograma obtenido para esta condición, se observa la aparición de algunas nanopartículas de mayor tamaño.

La imagen AFM de la figura 3.13.c) muestra un depósito obtenido a un potencial aún más negativo que en el caso anterior, dando lugar a un depósito en condiciones de corriente límite. La formación de depósitos de tamaño considerablemente mayor es evidente, lo cual se ve reflejado en la aparición de radios equivalentes superiores a los 200 nm, en el respectivo histograma. Estos depósitos de mayor tamaño se encuentran en una proporción pequeña, tanto sobre la terrazas como escalones, en conjunto con partículas hemisféricas de menor tamaño bastantes más probables.

En la tabla 3.3 se resumen los estadísticos principales calculados para las tres condiciones mencionadas.

**Tabla 3.3:** Estadísticos descriptivos de las distribuciones detalladas en la figura 3.12.

Potencial	-0,150 V vs. SSE	-0,214 V vs. SSE	-0,320 V vs. SSE
<b>Media Aritmética (<math>R_{eq}/\mu\text{m}</math>)</b>	0,084	0,074	0,104
<b>Varianza (<math>\sigma^2/\mu\text{m}^2</math>)</b>	$4,58 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-3}$	0,013
<b>Coef. de variac. (<math>\sigma/\mu</math>)</b>	0,256	0,484	1,111
<b>Moda (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,088	0,068	0,044
<b>Curtosis</b>	-0,102	2,232	13,678
<b>Asimetría</b>	0,406	1,321	3,460

De estos resultados se puede concluir que, en base a la media aritmética, los depósitos a sobrepotenciales intermedios presentan un menor tamaño como es de esperar del hecho general que una mayor sobretensión favorece la disminución del radio crítico para la formación de un núcleo estable, a partir del cual el crecimiento es espontáneo. A potenciales de deposición de Ag más negativos, esta ley no se cumple debido a la aparición de grandes depósitos de Ag de formas irregulares, dando lugar a una media aritmética mayor. Debido a este comportamiento una media armónica sería

más conveniente para cuantificar el tamaño medio de los cristales formados, la cual arroja un valor de 65 nm, siendo menor que el tamaño medio observado a menores sobretensiones, cumpliéndose así lo esperado en teoría. Esta tendencia también se ve reflejada en la moda, es decir, el valor más probable de la distribución es de un radio equivalente menor al utilizar mayor sobretensión.

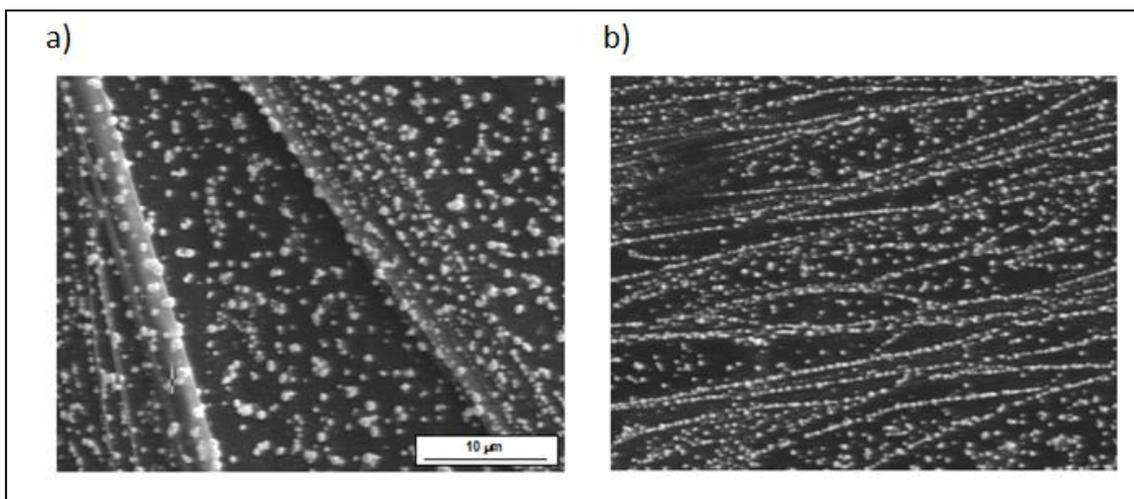
A fines de comparar la uniformidad de las distintas distribuciones se utilizó el coeficiente de variación de Pearson, el cual nos permite obtener información acerca de cuan dispersos se encuentran los datos con respecto a la media aritmética. En base a este parámetro se induce que el depósito a menor sobretensión presenta mayor uniformidad en los tamaños, contrariamente a lo que ocurre cuando la sobretensión es muy alta. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta el solapamiento de las zonas de difusión, el cual es proporcional a la sobretensión aplicada. El aumento de estas zonas solapadas da lugar a una mayor obstrucción para la transferencia de masa por difusión generando un crecimiento anisotrópico de los núcleos formados con su consecuente efecto en la formación de nanopartículas de distinto tamaño.

Por último, el bajo valor de curtosis observado para la muestra obtenida a menor sobretensión ratifica el comportamiento aproximadamente normal apreciado en la gráfica del histograma, y en base al valor del coeficiente de asimetría, esta muestra no exhibe prácticamente sesgo. A medida que se incrementa la sobretensión, la distribución de tamaño de partículas se aleja cada vez más de este comportamiento normal. Para el caso de sobretensiones intermedias el aumento de la curtosis demuestra un mayor apuntamiento en torno a la media, y el coeficiente de asimetría positivo verifica el sesgo hacia la derecha de la distribución, es decir valores de mayor tamaño se vuelven más probables. Para la muestra a mayor sobretensión la distribución dista de ser normal, dando lugar a un valor bastante elevado de curtosis, y el coeficiente de asimetría positivo casi triplica al valor obtenido a sobretensiones

intermedias. Del análisis estadístico se desprende que los depósitos a sobretensiones intermedias producen un tamaño medio de las partículas de 74 nm con ausencia de formación de depósitos indeseados. Aunque las mismas presentan una distribución menos uniforme de tamaños comparada con la obtenida para un potencial más cercano al de equilibrio, la magnitud de esta diferencia no es apreciable en base al coeficiente de variación, y además se consiguen depósitos con mayor densidad de núcleos, lo cual es importante para la utilización de estos electrodos modificados como electrocatalizadores, debido al aumento de su área activa. Por ende, en el siguiente trabajo se continuará realizando el análisis utilizando sobretensiones intermedias.

### **3.2.4 Formación de Nanoalambres de Ag sobre HOPG.**

Luego del análisis previo del sistema Ag/HOPG, se procedió a la formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres) de Ag sobre el mismo sustrato. Para ello, se usó la técnica de doble escalón de potencial y los depósitos obtenidos fueron caracterizados por SEM. Como se observó anteriormente, la aplicación de un escalón simple de potencial condujo a la formación de nanocristales ubicados preferentemente sobre los bordes de escalón del HOPG y defectos superficiales del sustrato, así como también sobre las terrazas (Fig. 3.14.a)). La nucleación de Ag en forma selectiva sobre esos bordes se pudo lograr aplicando un primer escalón de potencial a valores suficientemente positivos con el objeto de activar dichas zonas del sustrato, seguido de un escalón de potencial que favorece la nucleación de Ag y el crecimiento de los cristales generados en esa zona específica. La imagen SEM de los depósitos de Ag obtenidos mediante el doble escalón de potencial (Figura 3.14.b)), muestra que los mismos se encuentran alineados en los bordes de escalón del HOPG, tendiendo a la formación de nanoalambres, aunque también se observan depósitos sobre las terrazas.

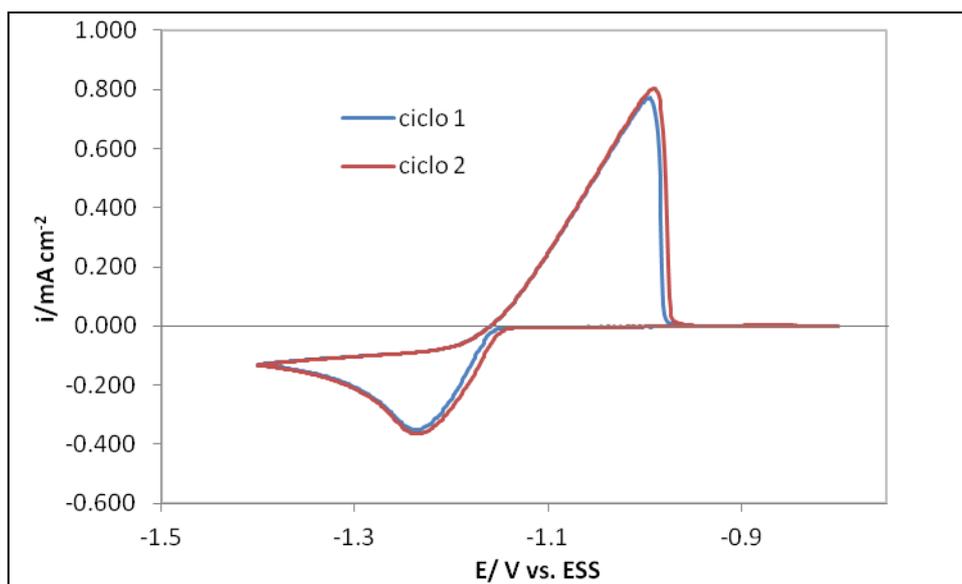


**Figura 3.14:** Imágenes SEM de los depósitos de Ag sobre HOPG aplicando: a) escalón simple de potencial ( $E = -0,150$  V,  $t = 120$  s); b) doble escalón de potencial ( $E_1 = 1$  V,  $t_1 = 5$  s,  $E_2 = -0,150$  V,  $t_2 = 120$  s).

### 3.3 Sistema Cd/HOPG.

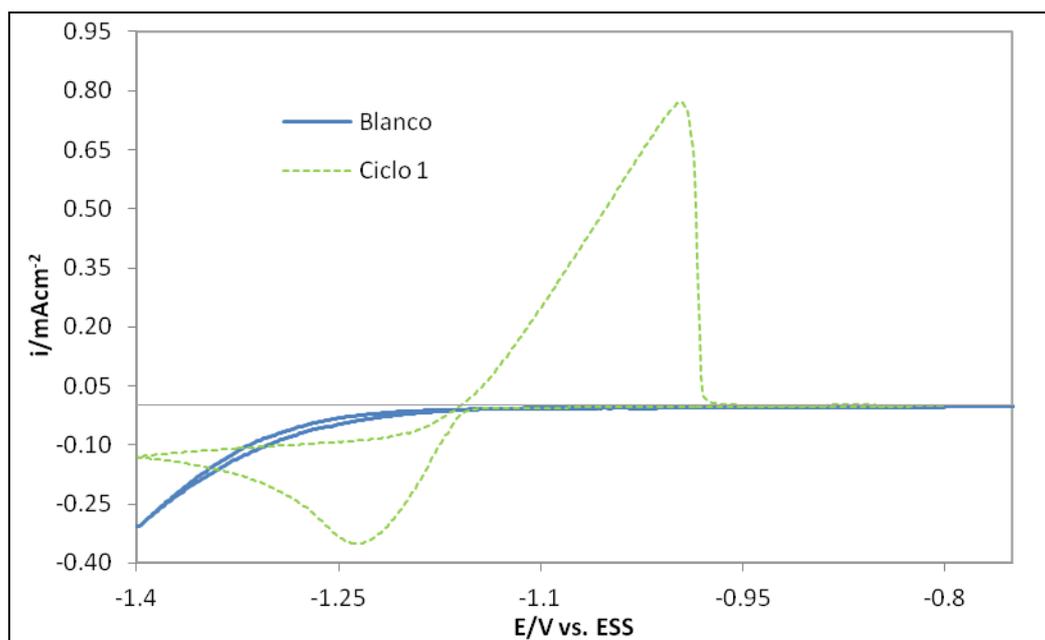
#### 3.3.1 Estudios voltamétricos.

La electrodeposición de Cd sobre HOPG fue evaluada en una forma cualitativa mediante voltametría cíclica, a partir de una solución 2 mM  $\text{Cd}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,42). La respuesta voltamétrica resultante es típica de un proceso de nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión, como se aprecia en la figura 3.15, al igual que para el sistema Ag/HOPG.



**Figura 3.15:** Voltametría cíclica del sistema HOPG/ 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), dE/dt=10 mV/s.

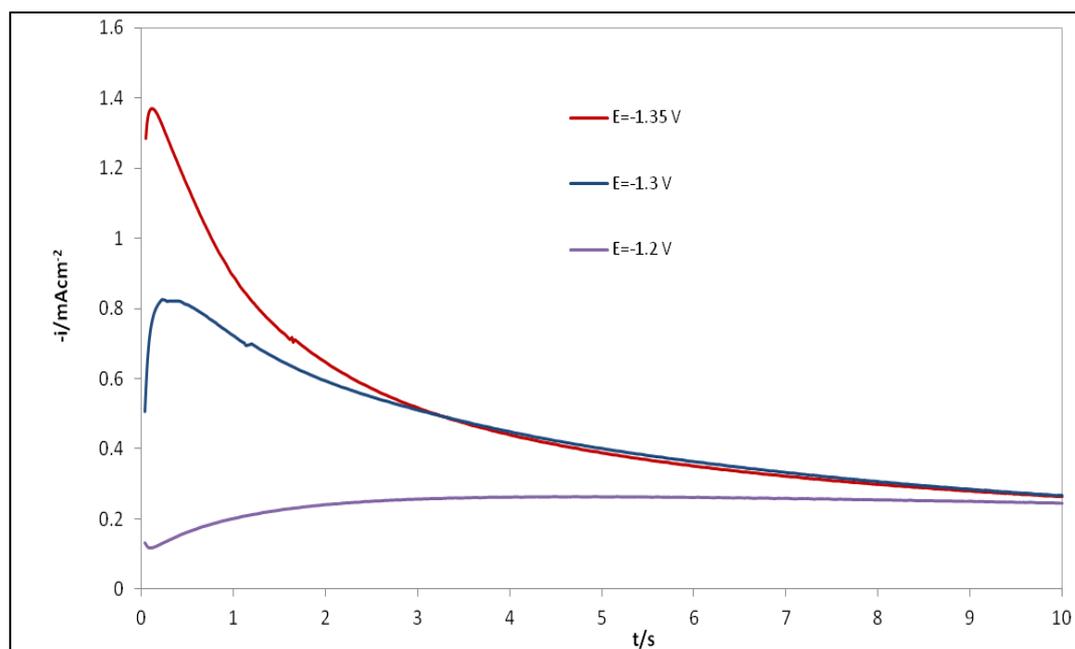
Dado que la deposición de Cd comienza a valores de potencial bastante negativos ( $E = -1,14$  V), se compararon estos resultados voltamétricos con los obtenidos para el sustrato de HOPG en la solución libre de iones Cd<sup>2+</sup>, 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH= 2,28), para discernir si la electrodeposición de Cd ocurre con una eficiencia unitaria o existe el desprendimiento simultáneo de H<sub>2</sub> por la reacción de reducción de protones, como reacción secundaria. La figura 3.16 muestra el voltamograma en la solución blanco del sustrato de HOPG y el correspondiente al primer ciclo del sistema HOPG/Cd<sup>2+</sup>. En el primero, se aprecia que a partir de un valor de potencial  $E = -1,1$  V, la corriente comienza a volverse cada vez más negativa, indicando que la reacción de reducción de iones H<sup>+</sup> tiene lugar en esa región de potenciales. Por lo tanto, se puede inferir que la nucleación y crecimiento de Cd ocurre de manera simultánea con el desprendimiento de H<sub>2</sub> en la solución de cadmio empleada.



**Figura 3.16:** Voltagrama de los sistemas HOPG/0,1 M  $Na_2SO_4$  (pH=2,46) y HOPG/2 mM  $CdSO_4$  + 0,1 M  $Na_2SO_4$  (pH=2,42),  $dE/dt=10$  mV/s.

### 3.3.2 Estudios cronoamperométricos.

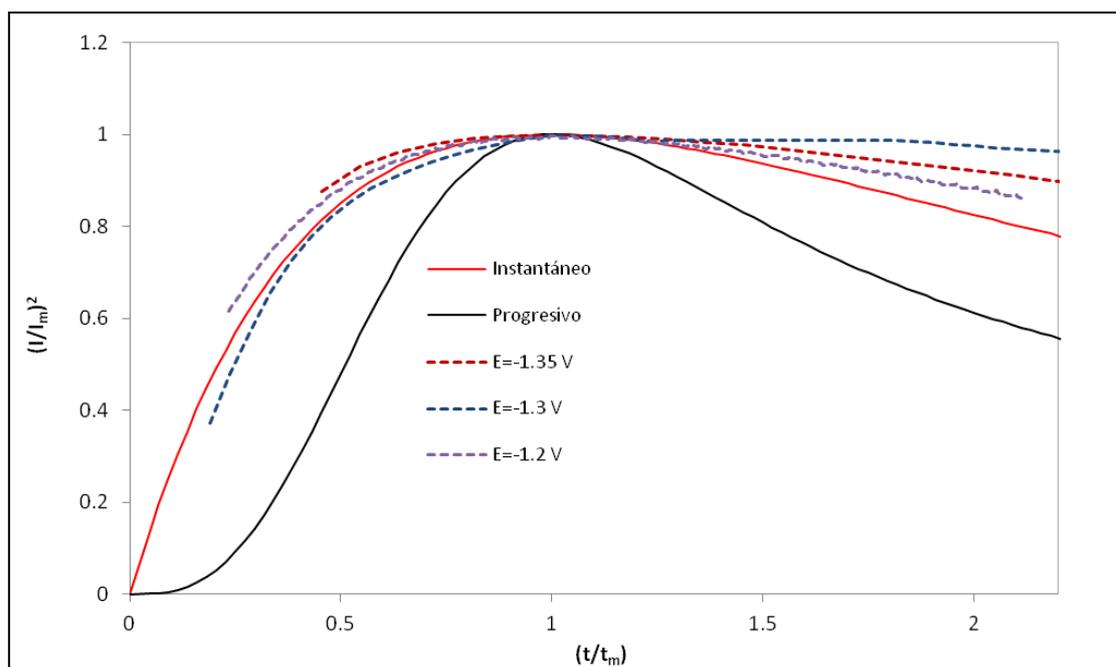
En la figura 3.17, se muestra algunos de los transitorios de corriente para el sistema HOPG/2 mM  $CdSO_4$  + 0,5 M  $Na_2SO_4$  (pH=2,42) obtenidos desde un potencial inicial  $E = -1$  V a distintos valores de potencial más negativos que el potencial de equilibrio calculado según Nernst para la concentración de solución utilizada, cuyo valor es de -1,122 V. Cada potencial seleccionado, se encuentra en una región diferente del voltagrama (c.f. Fig.3.15).



**Figura 3.17:** Transientes de corriente potenciostáticos para la nucleación de Cd sobre HOPG, en solución 1 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,42), a distintos potenciales.

En la figura 3.18, se observan las curvas adimensionales correspondientes a los transientes de la Figura 3.17, junto a las curvas teóricas derivadas del modelo de Sharifker y Hills [23]. En las mismas se observa que el proceso de deposición de Cd sobre HOPG tiende a un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento 3D controlado por difusión para tiempos cortos de polarización en la región de sobrepotenciales analizada, mientras que a tiempos más largos se aleja de la curva teórica para la nucleación instantánea. Sin embargo, no se debe obviar el hecho de que existe codesprendimiento de hidrógeno en la región de potenciales donde se deposita el Cd, como se muestra en la sección 3.3.1. Por lo tanto, el comportamiento potenciostático está influenciado por la presencia de esta reacción secundaria, razón por la cual los transientes adimensionales se encuentran fuera de los casos teóricos, debido a que el modelo de Sharifker y Hills, solo tiene en cuenta la nucleación y crecimiento del metal. Con el objetivo de apreciar el efecto de la reacción de hidrógeno, también, se realizó un simple pulso potenciostático a  $E=-1,25$  V, utilizando el mismo de tiempo de polarización aplicado en los transientes mostrados, pero

llevado a cabo en la solución libre de iones  $\text{Cd}^{2+}$ , 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,46). En este transiente, se observó que la densidad de corriente luego de alcanzar un pequeño máximo de  $0,29 \text{ mA/cm}^2$  a los 0,46 s desciende monótonamente hasta un valor de  $0,16 \text{ mA/cm}^2$  a los 10 s, siendo esta corriente probablemente debida a la reducción de protones sobre el sustrato.



**Figura 3.18:** Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea y progresiva, con los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente para Cd/HOPG.

El estudio cuantitativo de la cinética de nucleación y crecimiento para la electrodeposición de Cd se ha omitido debido a la complejidad del sistema en donde ocurre la electrodeposición del metal acoplada al deprendimiento del  $\text{H}_2$  sobre el sustrato. Aunque se han desarrollado modelos para describir transientes de corriente en donde tiene lugar la nucleación y crecimiento 3D del metal controlado por difusión, en simultáneo con la reducción de protones sobre las superficies de los núcleos en crecimiento [32], en este caso particular la reacción de hidrógeno probablemente ocurra sobre el sustrato debido a que el Cd es mal catalizador para esta reacción. Por lo cual, no se dispone de un modelo fehaciente para utilizar en este sistema. De todas maneras, para los objetivos de la presente tesis, esta limitación no representa una

importancia fundamental. Esto se debe a que, como se tratará más adelante, el Cd no se deposita preferentemente sobre el sustrato, sino sobre los núcleos de Ag formados previamente sobre éste, como resultado de la fuerte interacción entre ambos metales (fenómeno de deposición a supotencial).

### 3.4 Sistema Cd/Ag/HOPG.

#### 3.4.1 Estudios voltamétricos.

En esta sección se investigó la formación por vía electroquímica del sistema bimetalico Cd/Ag sobre HOPG por deposición secuencial de ambos metales.

Comparando los voltamogramas de los sistemas Ag/HOPG (cf. Fig. 3.8) y Cd/HOPG (cf. Fig. 3.15), se observa que los potenciales a los cuales se inicia la electrodeposición de Ag y Cd están suficientemente separados, de modo que resulta factible la deposición inicial de Ag sobre el HOPG y posteriormente la de Cd, sin provocar la disolución del primero.

Primeramente se procedió a la generación de nanopartículas de Ag, sumergiendo el sustrato carbonoso en la solución conteniendo iones  $\text{Ag}^+$  y aplicando un escalón de potencial a  $E = -0,214 \text{ V}$  durante  $t = 10 \text{ s}$ . Luego, este sustrato modificado se sumergió en la solución conteniendo iones  $\text{Cd}^{2+}$ . La figura 3.19 muestra la respuesta voltamétrica de la deposición de Cd sobre el sustrato de HOPG modificado mostrando que la misma ocurre con menor sobretensión que la necesaria para el depósito de Cd sobre HOPG solo. Como es conocido [33,34], el Cd presenta *deposición a subpotencial* (UPD) sobre la Ag, esto es, la deposición metálica ocurre a potenciales más positivos que el potencial de equilibrio de la fase tridimensional (3D) debido a una fuerte interacción entre ambos metales, por lo que, adecuando la condiciones experimentales, es factible lograr la deposición en forma selectiva sobre los nanocristales de Ag preexistentes.

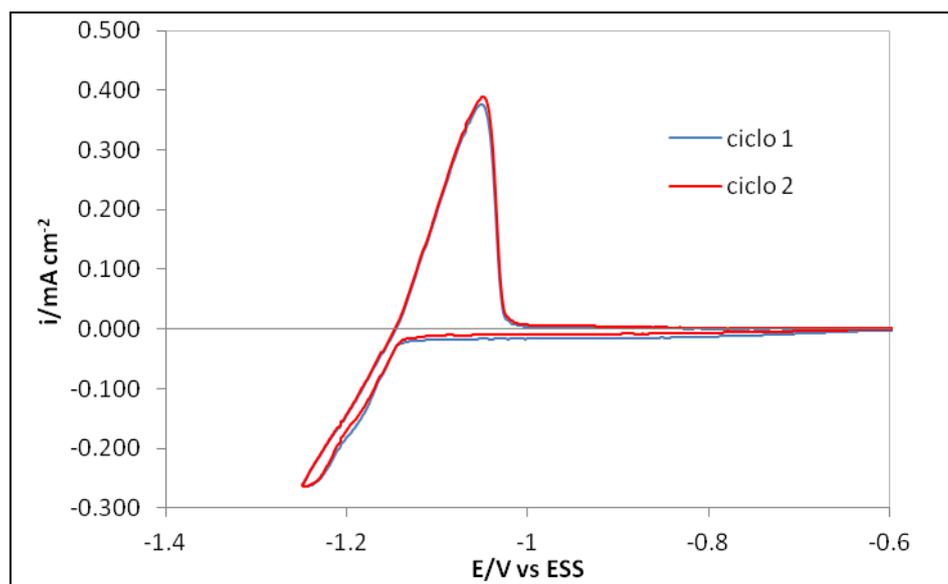


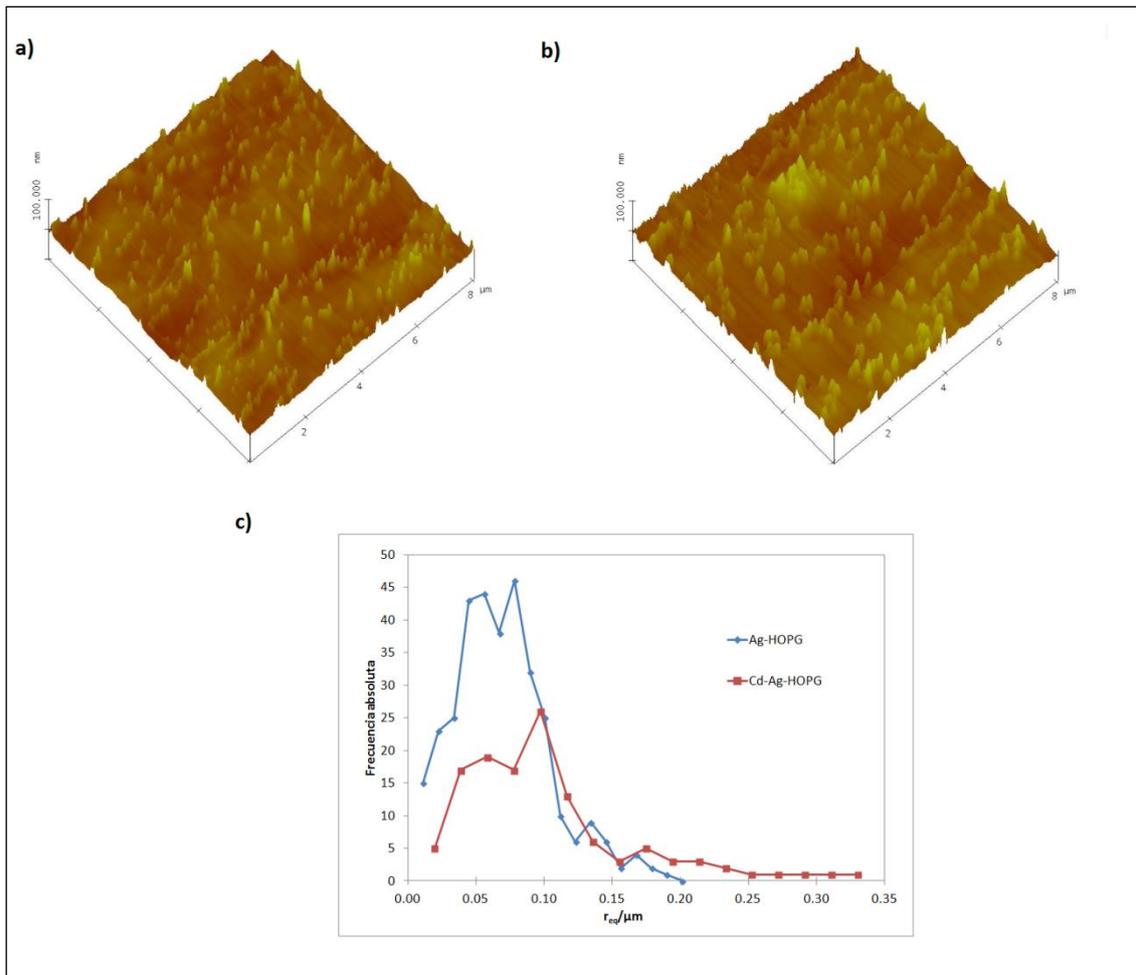
Figura 3.19: Voltametría cíclica del sistema HOPG/Ag/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), dE/dt=10 mV/s.

### 3.4.2 Estudio por AFM de los depósitos bimetálicos.

En la presente sección se llevo a cabo el estudio por AFM ex-situ de los depósitos bimetálicos Cd-Ag sobre HOPG. Para ello se llevó a cabo la deposición de Ag sobre HOPG, en la condiciones utilizadas en la sección anterior, y luego el sustrato modificado fue introducido en la solución conteniendo iones Cd<sup>2+</sup>, generando cristales de Cd sobre el electrodo mediante un pulso potenciostático a E= -1,14 V durante t= 500 s. El potencial seleccionado en este pulso, fue elegido de manera de evitar la electrodeposición del Cd sobre el HOPG, lo cual es posible debido a la alta afinidad existente entre los metales, traduciéndose la misma en una menor sobretensión del Cd para depositarse sobre las nanopartículas de Ag.

Con el fin de analizar el tamaño de las partículas bimetálicas de Cd-Ag sobre HOPG, se caracterizó mediante AFM ex-situ la superficie del sustrato con el depósito de Ag y posteriormente, esta superficie modificada, Ag(nanopartículas)/HOPG, con los depósitos de Cd, realizando una comparación de las imágenes AFM y distribuciones de tamaños de partículas obtenidas en ambos casos. La figura 3.20 (a) y (b) muestra las imágenes de AFM de las nanopartículas de Ag y de Cd-Ag sobre el electrodo de

HOPG, respectivamente. Se observa que las partículas existentes aumentan de tamaño corroborando que el depósito de Cd ocurre sobre los cristalitas de Ag previamente formados y no sobre el sustrato libre de depósitos. La correspondiente distribución de tamaños (Fig. 3.20 (c)), muestra un corrimiento de las distribuciones hacia radios equivalentes de mayores tamaños, con el subsecuente aumento en la media aritmética de la distribución mostrado en la Tabla 3.4, denotando que la deposición del Cd ocurre selectivamente sobre el depósito previo de Ag sobre el HOPG. La forma de la distribución no cambia en gran medida, aunque como es de esperar la distribución de las partículas bimetálicas se sesga hacia la derecha, y este sesgo la aparta del comportamiento de una distribución normal. Esto se ve reflejado en los estadísticos de curtosis y asimetría calculados que también se detallan en la misma tabla. El coeficiente de variación no presenta variaciones apreciables y por lo tanto tampoco aparecen modificaciones notables en la uniformidad de la distribución, aunque el depósito de Ag presenta partículas algo más uniformes.



**Figura 3.20:** Imágenes AFM ex-situ de las partículas de Ag (a) y Cd-Ag (b) sobre HOPG. (c) Comparación de la distribución de tamaños de partículas correspondientes a ambos sistemas.

**Tabla 3.4:** Estadísticos descriptivos de las distribuciones detalladas en la figura 3.16.

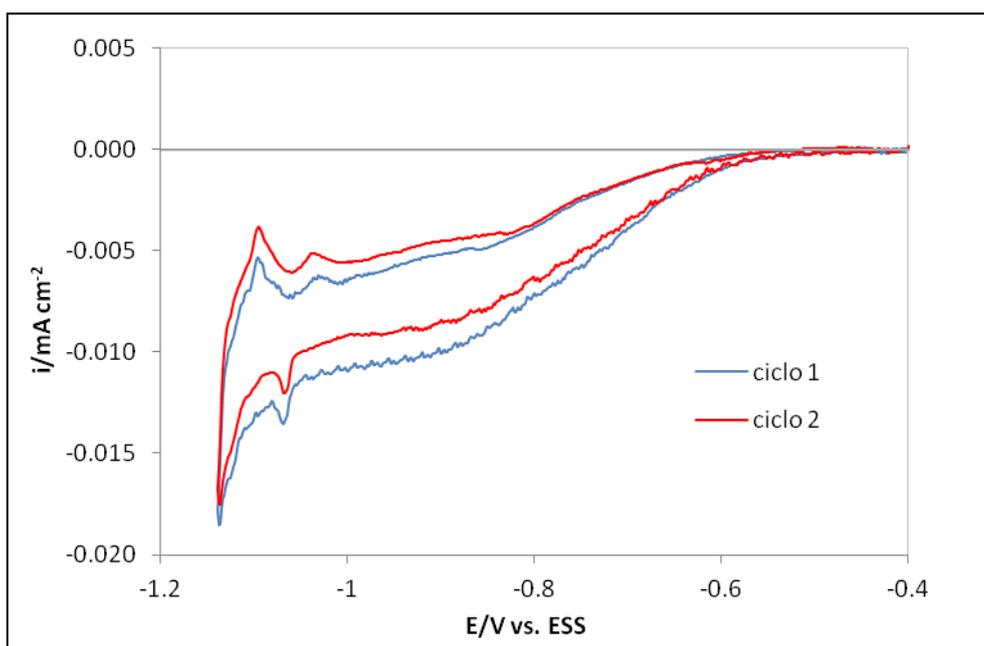
Sistema	Ag-HOPG	Cd-Ag-HOPG
<b>Media Aritmética (<math>R_{eq}/\mu\text{m}</math>)</b>	0,069	0,101
<b>Varianza (<math>\sigma^2/\mu\text{m}^2</math>)</b>	$1,20 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$
<b>Coef. de variac. (<math>\sigma/\mu</math>)</b>	0,509	0,614
<b>Moda(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,078	0,100
<b>Curtosis</b>	0,571	2,196
<b>Asimetría</b>	0,717	1,438

Cabe aclarar que la metodología empleada para llevar a cabo la caracterización mediante AFM, es solo un estudio que intenta apreciar si existe cambios en la morfología de los depósitos o si se aprecia algún cambio en el tamaño

de las nanopartículas formadas, lo cual sería una evidencia a favor de la formación de un depósito bimetálico, pero esto debe hacerse con recaudo debido a que no se está llevando a cabo en una misma zona. Para ello lo más adecuado es la utilización de AFM in-situ que se realizará en un trabajo futuro.

### 3.4.3 Análisis voltamétrico del depósito de Cd sobre HOPG modificado en la región de UPD.

Para analizar con más detalle el proceso de UPD de Cd sobre las nanopartículas de Ag se analizó la zona de potenciales  $-1,14 \leq E/V \leq -0,4$ . La figura 3.21 muestra el voltamograma correspondiente al sistema HOPG-Ag/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), en el cual se puede distinguir con mayor precisión la aparición de un pico de adsorción a aproximadamente  $E = -1,07$  V previo al pico correspondiente a la deposición masiva del metal, el cual está asociado al UPD de Cd sobre la Ag previamente depositada sobre el HOPG.

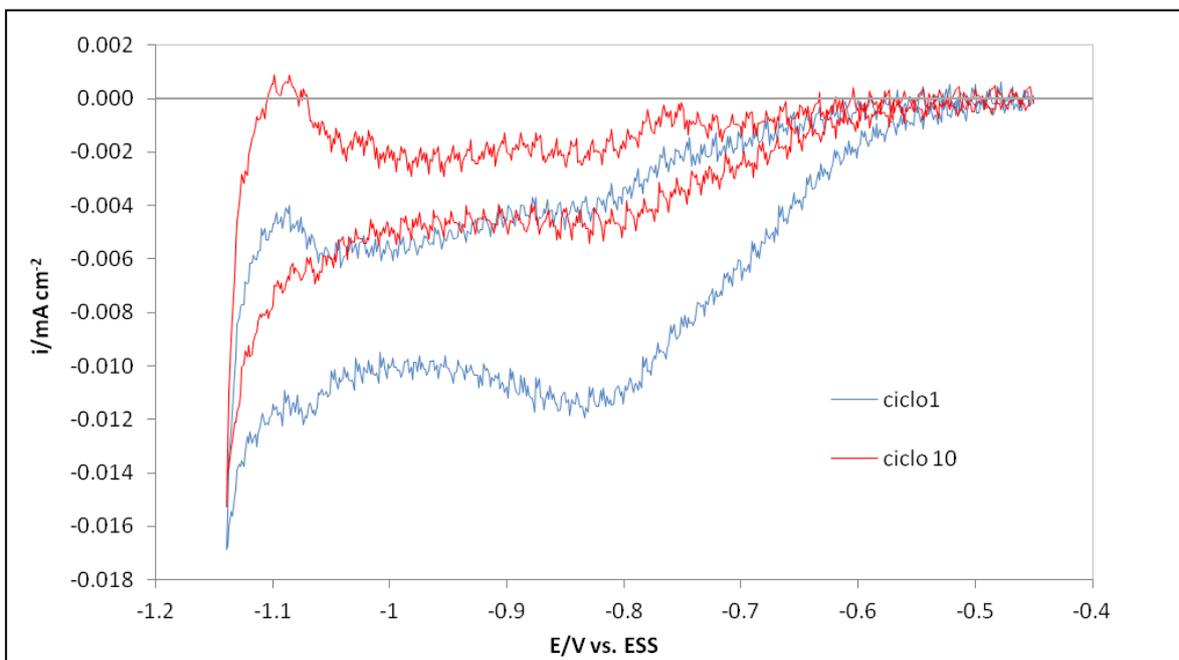


**Figura 3.21:** Voltametría cíclica en zona de UPD del sustrato modificado Ag-HOPG, en solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42),  $dE/dt = 10$  mV/s.

Este primer pico de adsorción puede ser atribuido al UPD de Cd sobre Ag porque está localizado en la región de potenciales donde tiene lugar el UPD de Cd sobre los macroelectrodos de Ag(111) y Ag(100), i.e.  $-1,150 \leq E \leq -0,750$  [33,35]. En estos sistemas, se evidencian cuatro y tres pares de picos de adsorción/desorción respectivamente, indicando que las nanopartículas de Ag muestran cualitativamente un comportamiento de adsorción diferente en relación con los monocristales de Ag, sin embargo características más similares fueron observadas cuando se utiliza un electrodo de Ag policristalino. Mech et al. [36] investigó el UPD de Cd sobre un electrodo de Ag policristalina obtenido por evaporación de Ag sobre sustratos de vidrio, y los resultados de voltametría cíclica realizados en la misma solución que en esta tesis revelaron que el proceso de UPD de Cd es evidenciado por un pequeño hombro que comienza a  $E = -0,859$  V y un pico muy pequeño alrededor de  $E = -1,109$  V.

Durante el barrido anódico se evidencian en el voltamograma (Fig. 3.21) los correspondientes picos de disolución de los depósitos generados en OPD y UPD respectivamente. Cabe destacar en este gráfico que, al revertir el barrido de potenciales en dirección anódica, debería observarse una corriente neta positiva producida por la disolución del Cd adsorbido previamente, si existiese solo un proceso de adsorción y desorción. Por el contrario, si bien se observan los dos picos de disolución de los depósitos relacionados con el OPD y UPD de Cd respectivamente, la densidad de corriente continúa siendo negativa. Esto se debe a la influencia de la reacción de hidrógeno que ocurre simultáneamente con la electrodeposición de Cd, como se verá más adelante. Por otro lado, en el segundo ciclo (incluido también en la Figura 3.21), el voltamograma se desplaza hacia valores de corrientes más positivos. Las variaciones en la respuesta voltamétrica resultan más evidentes con el aumento del número de ciclos, e incluso es posible observar una pequeña corriente anódica neta durante la desorción en el barrido inverso, como se muestra en la figura 3.22. Estos hechos demuestran que, durante el proceso de deposición se producen cambios

en la superficie, probablemente debido a la posible formación de una aleación superficial entre el Cd y el Ag, esto es, la capa de Cd formada sobre el depósito de Ag no es estable y sufre transformaciones que involucran un intercambio de lugar entre átomos de Cd y átomos superficiales de Ag.

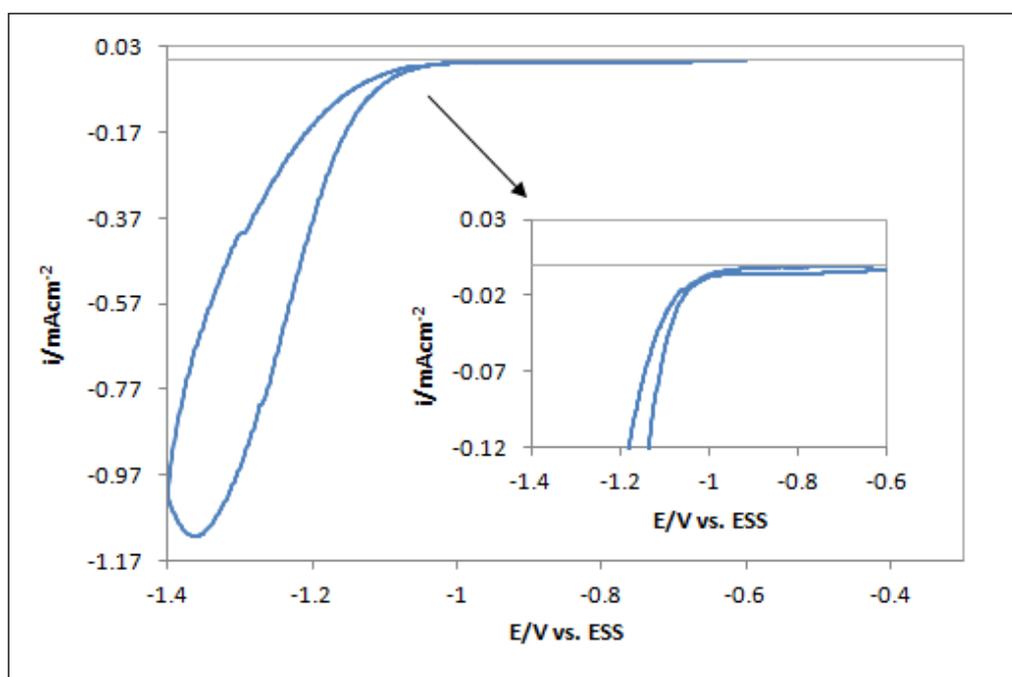


**Figura 3.22:** Influencia del ciclado en la voltametría cíclica en zona de UPD del sustrato modificado Ag-HOPG, en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,42),  $dE/dt = 10$  mV/s.

Esta última hipótesis se halla respaldada por varias publicaciones encontradas en la literatura [35,37,38], las cuales predicen la formación de aleación entre estos metales.

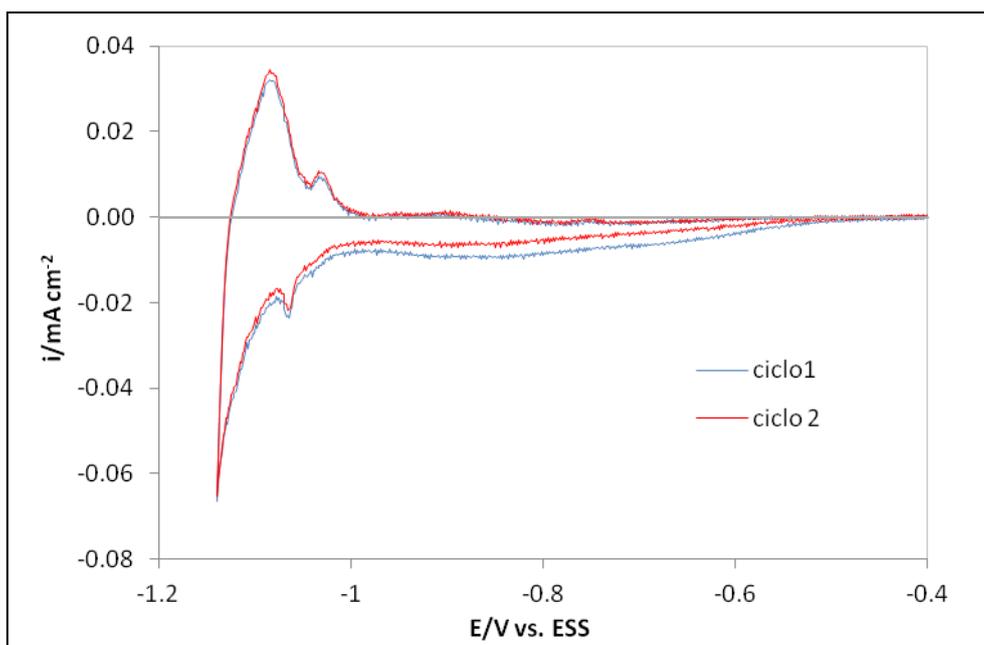
La figura 3.23 muestra el voltamograma del electrodo de HOPG modificado con nanopartículas de Ag en la solución blanco 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,46). Se puede observar que el desprendimiento de hidrógeno comienza antes que cuando se tiene HOPG limpio, por ende el hidrógeno en la región de potenciales donde se deposita el Cd puede estar reduciéndose tanto sobre el sustrato como sobre las nanopartículas de Ag. Sin embargo, debido a que la densidad de corriente en el voltamograma del electrodo de Ag/HOPG en la solución conteniendo iones  $\text{Cd}^{2+}$  es menor que la

observada en la figura 3.23, es indicativo de que las partículas de Ag se recubren con Cd en la región de potenciales analizada, el cual es mal catalizador de la reacción de hidrógeno, inhibiendo este proceso sobre las nanopartículas y por lo tanto ocurriendo principalmente sobre el sustrato.



**Figura 3.23:** Voltamograma del sistema Ag/HOPG, en solución 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,46),  $dE/dt=10$  mV/s.

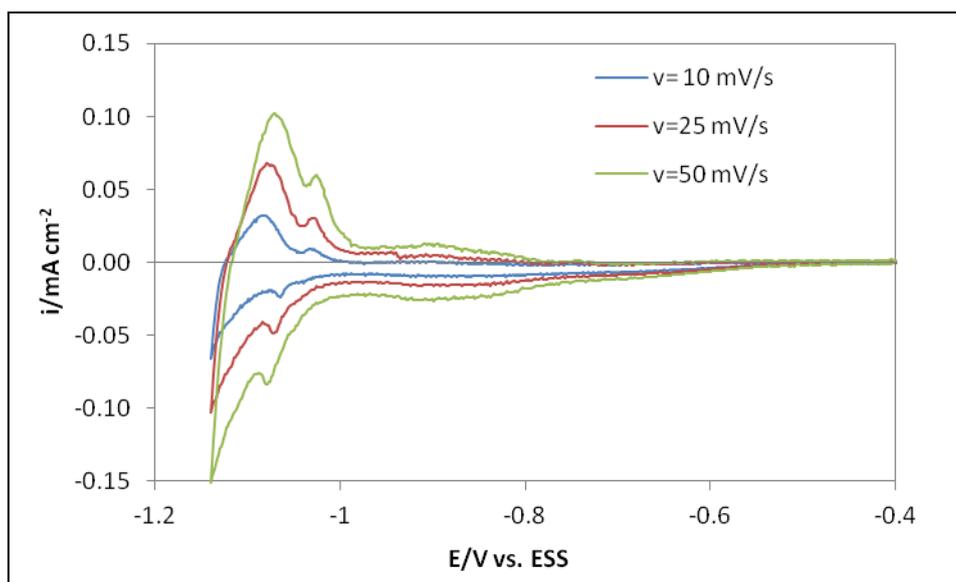
Con el objeto de comparar el comportamiento voltamétrico observado para el sistema HOPG-Ag/ $\text{Cd}^{2+}$  (c.f. 3.21), con respecto a los estudios previos obtenidos para el sistema Ag/ $\text{Cd}^{2+}$  [33-36], se procedió a formar un film de Ag sobre HOPG, con la intención de reproducir la superficie de un electrodo de Ag masivo, sobre el cual se llevó a cabo la deposición de Cd. El film de Ag se obtuvo mediante un barrido catódico en solución 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2), en la región de potenciales  $-0,45 \leq E/V \leq 0,2$ ,  $dE/dt = 10$  mV/s, seguido de un escalón de potencial a  $E = -0,214$  V durante 5 min. Posteriormente, se sumergió este sustrato modificado en la solución conteniendo los iones  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 3.24:** Voltametría cíclica en zona UPD del sustrato de HOPG modificado con un film de Ag, solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $dE/dt=10$  mV/s.

En la Figura 3.24 se observa la respuesta voltamétrica del UPD de Cd sobre el sustrato de HOPG modificado con un film de Ag, la cual es semejante a la obtenida con sustratos de Ag masiva [36], este resultado indica que la adsorción de Cd ocurre sobre un electrodo de HOPG prácticamente recubierto con Ag, lo cual fue corroborado a través de imágenes de AFM. También, se puede apreciar gráficamente que existen diferencias entre los ciclos 1 y 2, los cuales pueden estar asociados a cambios superficiales.

La comparación de las respuestas voltamétricas del UPD de Cd sobre el film de Ag formado, obtenidas a distintas velocidades de barrido, se muestra en la Figura 3.25. Al aumentar la velocidad de barrido, se logra incrementar la densidad de corriente de los tres picos de adsorción/desorción de Cd existentes, debido a que dichos procesos ocurren con mayor rapidez, y de esta manera se pueden distinguir con mayor precisión. Cabe señalar que en este caso se observa con mayor claridad un primer pico, relativamente ancho, de adsorción a aproximadamente  $E = -0,89$  V.



**Figura 3.25:** Voltametría cíclica en zona UPD del sustrato de HOPG modificado con un film de Ag, en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , variando la velocidad de barrido.

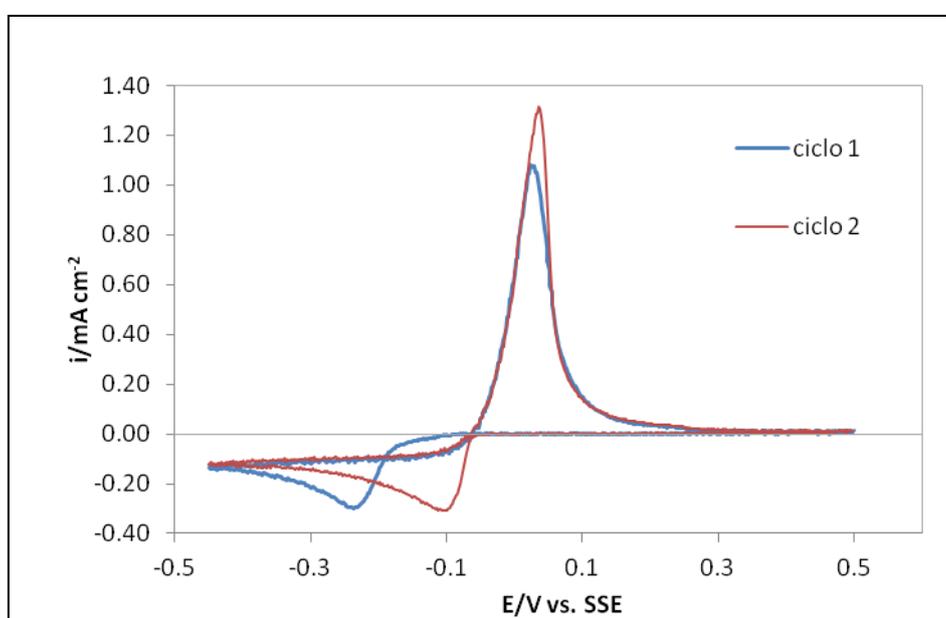
Por lo tanto, del análisis previo, es posible sugerir que el comportamiento voltamétrico de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre cristales de Ag soportados en HOPG se asemeja, al menos en cuanto a la forma general, al observado sobre electrodos de Ag masiva. A su vez, se espera que la electrodeposición de Cd sobre cristales de Ag previamente depositados sobre HOPG, forme una aleación superficial entre ambos metales durante dicho proceso, en lugar de estructuras bimetalicas Ag-Cd de tipo “core-shell”. De todas formas este último proceso será estudiado en mayor detalle en secciones siguientes mediante la implementación de otras rutinas de polarización.

### 3.5 Sistema Ag/CV.

#### 3.5.1 Estudios voltamétricos.

La voltametría cíclica fue utilizada para evaluar inicialmente la electrodeposición de Ag sobre CV a partir de una solución conteniendo 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2). Los resultados voltamétricos se muestran en la Figura 3.26, evidenciando nuevamente la respuesta típica de un proceso de nucleación 3D de Ag y crecimiento controlado por difusión, en concordancia con lo reportado por otros

autores [39]. Durante el barrido catódico se observa un pico de densidad de corriente a un valor de potencial  $E = -0,24$  V, asociado a la deposición de Ag, mientras que en el barrido inverso se registra el pico correspondiente a la disolución de las partículas de Ag previamente formadas, a  $E = 0,02$  V, no evidenciándose otros procesos faradaicos en la región de potenciales considerada. El comportamiento voltamétrico observado es similar al reportado por Gunawardena y coautores [39], quienes también evidenciaron los picos correspondientes a la electrodeposición y disolución anódica de la Ag sobre CV empleando una solución acuosa de  $\text{NaClO}_4 + 0,01$  M  $\text{AgClO}_4$ , y verificando el proceso de nucleación 3D de Ag con crecimiento controlado por difusión.



**Figura 3.26:** Voltametría cíclica del sistema CV/1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0,1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2) ,  $dE/dt = 10$  mV/s.

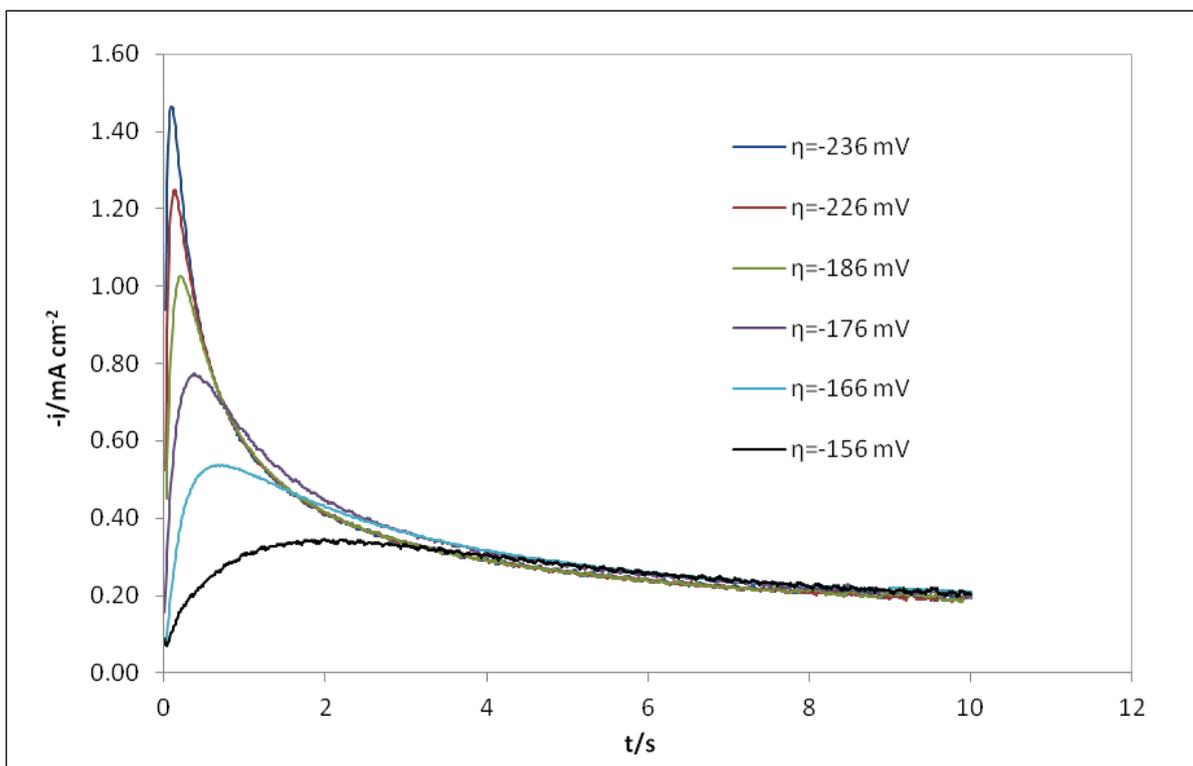
La menor sobretensión requerida para la formación de cristales de Ag en el segundo ciclo, tal como se muestra en la misma figura, se debe a que la disolución de los depósitos durante el barrido anódico no es completa y los mismos sirven como sitios activos para la posterior deposición metálica. Gunawardena y coautores [39], sugirieron que la Ag depositada se intercala dentro del carbón, no siendo totalmente disuelta en el barrido anódico y entonces promueve la nucleación y la deposición en los siguientes ciclos catódicos. Estos autores demostraron que cuando el potencial del

electrodo es mantenido en el límite anódico del voltograma por largos periodos, este efecto disminuye, pero aún después de 1 h hay evidencia de núcleos de Ag preformados. Monitoreando la corriente de un pulso potencioestático anódico para la disolución de la Ag corroboraron que es una función lineal de  $t^{-1/2}$ , siendo la corriente de muy pequeña magnitud, indicativo de que los átomos de Ag difunden lentamente fuera de la matriz de grafito. Este comportamiento es similar al observado para el caso de la electrodeposición de Ag sobre HOPG, solo que la Ag en ese caso no se intercala en la red sino que forma clusters subnanométricos.

### **3.5.2 Cinética de Nucleación y Crecimiento de Ag sobre CV.**

#### **3.5.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento.**

El fenómeno de nucleación de los nanocristales de Ag sobre CV fue estudiado a través de los transitorios de corriente obtenidos a distintos valores de potencial. La figura 3.27 muestra la familia de transientes potencioestáticos para la electrodeposición de Ag sobre CV, utilizando una solución 1 mM  $Ag_2SO_4$  + 0,1 M  $Na_2SO_4$  (pH=2). Las características de estos registros indican que la electrodeposición de Ag ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento 3D, controlado por difusión. Esto es, luego de un pico inicial de corriente relacionado a la doble capa (que no se observa en la figura), la corriente aumenta debido a la formación y crecimiento de núcleos discretos. En etapas posteriores del proceso de nucleación, las zonas de difusión de los núcleos adyacentes se solapan y la corriente llega a un máximo que luego decae siguiendo la dependencia usual de  $t^{-1/2}$  según Cottrell. A partir de estos transitorios de corriente se puede evaluar el tipo de nucleación del proceso, siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema Ag/HOPG.



**Figura 3.27:** Familia de transientes de corriente potenciostáticos para la nucleación de Ag sobre CV en 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2).

Por lo tanto, se construyeron para tal fin las curvas adimensionales según el modelo teórico de Sharifker y Hills, mostradas en la Figura 3.28. En esta misma figura también se incluyen las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva derivadas de dicho modelo teórico [23]. De este análisis se puede inferir que el comportamiento observado es intermedio entre los casos límite pero tendiente a un proceso de nucleación instantáneo para el rango de potenciales analizado. Por ende, aproximadamente en la misma región, la electrodeposición de Ag sobre CV sigue el mismo mecanismo que sobre el HOPG.

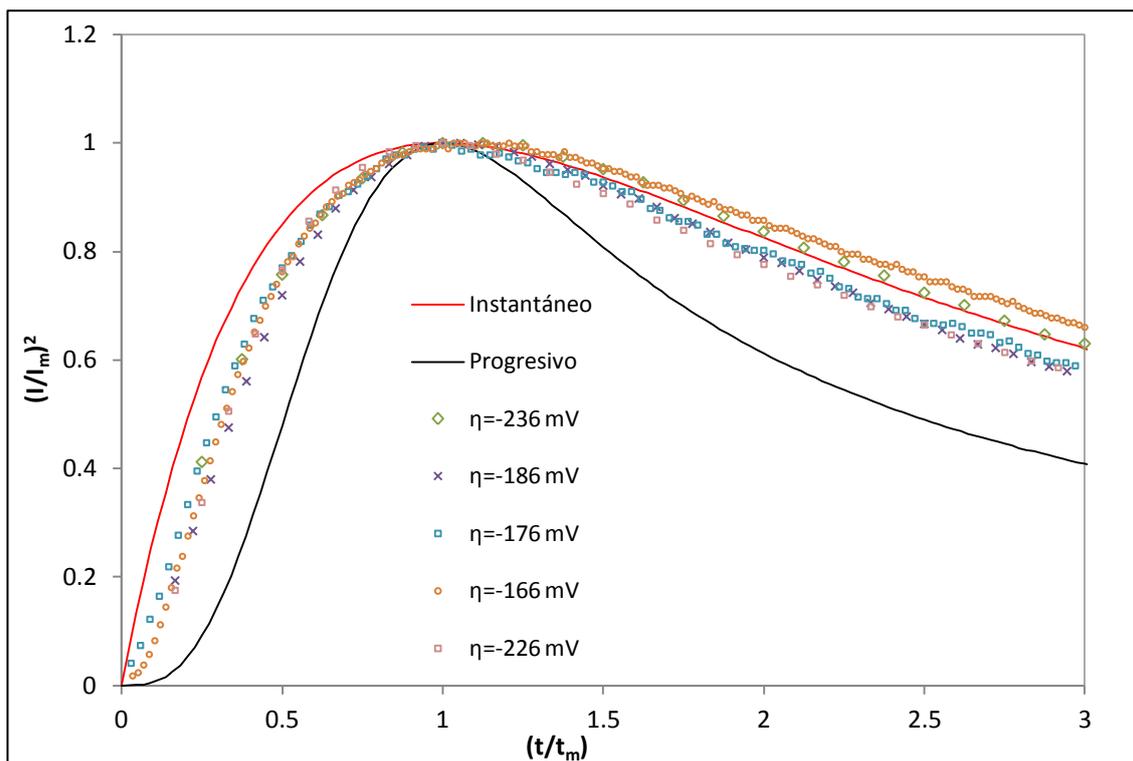
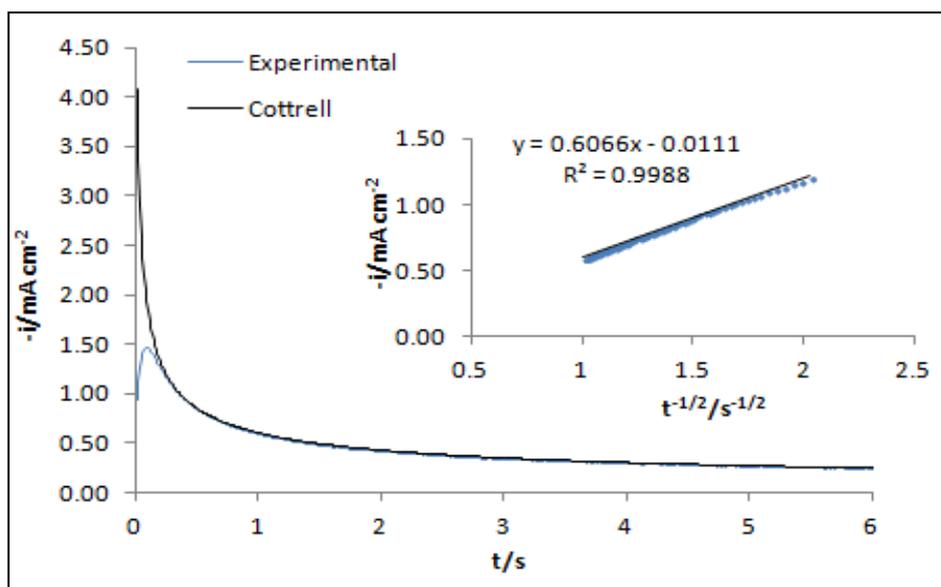


Figura 3.28: Comparación de los gráficos adimensionales teóricos y experimentales.

### 3.5.2.2 Cálculo del coeficiente de difusión de Ag en solución acuosa.

En la figura 3.29 se muestra el transiente experimental obtenido a  $E = -300$  mV usado para determinar el coeficiente de difusión de los iones  $\text{Ag}^+$  en solución. Aplicando la ecuación de Cottrell [40], ecuación 3.1, para difusión planar semiinfinita, se obtuvo un diagrama de dispersión lineal de los datos experimentales que pudo ser ajustado por regresión (interior de Fig. 3.29) y de cuya pendiente se calculó un valor de  $D = 3,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , en concordancia con valores reportados por otros autores para la Ag en condiciones similares [24,25]. Este valor, como era de esperar, es prácticamente el mismo que el calculado anteriormente para el ión  $\text{Ag}^+$ , dado que la solución utilizada es la misma y solo cambia el sustrato.



**Figura 3.29:** Transiente experimental a  $\eta = -236$  mV y ajuste a través de la ecuación de Cottrell para el cálculo del coeficiente de difusión.

### 3.5.2.3 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Ag sobre CV.

Debido a que los resultados cronoamperométricos obtenidos para la electrodeposición de Ag sobre CV corresponden a un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo 3D, se empleó el modelo de Heerman y Tarallo [26] para determinar los parámetros cinéticos del proceso, esto es la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) y la densidad de sitios activos ( $N_0$ ). En la Tabla 3.5 se muestran los valores de  $A$  y  $N_0$  obtenidos, concluyendo que ambos parámetros aumentan a medida que se modifica el potencial a valores más negativos. Este comportamiento indica que una fracción mayor de sitios resultan activos sobre la superficie al incrementarse el sobrepotencial.

**Tabla 3.5:** Parámetros cinéticos extraídos de los transientes de corriente para la nucleación de Ag sobre CV.

$\eta/\text{mV}$	$A/\text{s}^{-1}$	$N_0 \times 10^3/\text{cm}^{-2}$
<b>-236</b>	158,0	6400
<b>-226</b>	76,4	4600
<b>-186</b>	48,9	3080
<b>-176</b>	29,2	1800
<b>-166</b>	15,3	885
<b>-156</b>	12,3	339

Los valores de sobrepotencial utilizados en este caso fueron superiores a los aplicados para HOPG, sin embargo, corresponden a las mismas zonas del voltagrama. Por lo tanto, se puede apreciar que los valores obtenidos de  $N_0$  para el sustrato de CV, son un orden de magnitud mayores que para el HOPG (cf. Tabla 3.2). En consecuencia, se puede inferir que el CV contiene una mayor cantidad de sitios activos distribuidos sobre la superficie, debido probablemente a una mayor densidad de defectos superficiales.

#### **3.5.2.4 Determinación del número de átomos de Ag en el núcleo crítico para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable sobre CV.**

Por medio de los valores del parámetro A (constante de velocidad de nucleación) ajustado a distintos sobrepotenciales  $\eta$  (Figura 3.30), fue posible calcular estimativamente, aplicando la teoría atomística de la nucleación [27-29], el número de átomos del núcleo crítico ( $n_k$ ), obteniéndose un valor aproximado de cero. Esto significa que se consigue un centro de nucleación termodinámicamente estable para la formación de los cristales de Ag con solo un átomo de Ag que se adsorbe en la superficie, el cual funciona como un núcleo que puede crecer irreversiblemente. El mismo resultado fue obtenido para la electrodeposición de Ag sobre HOPG.

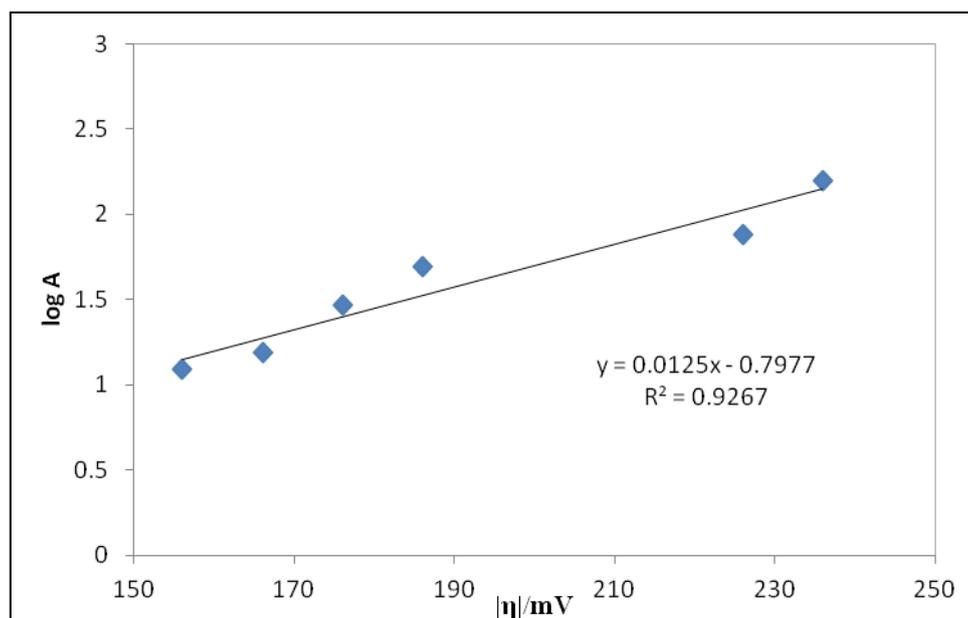
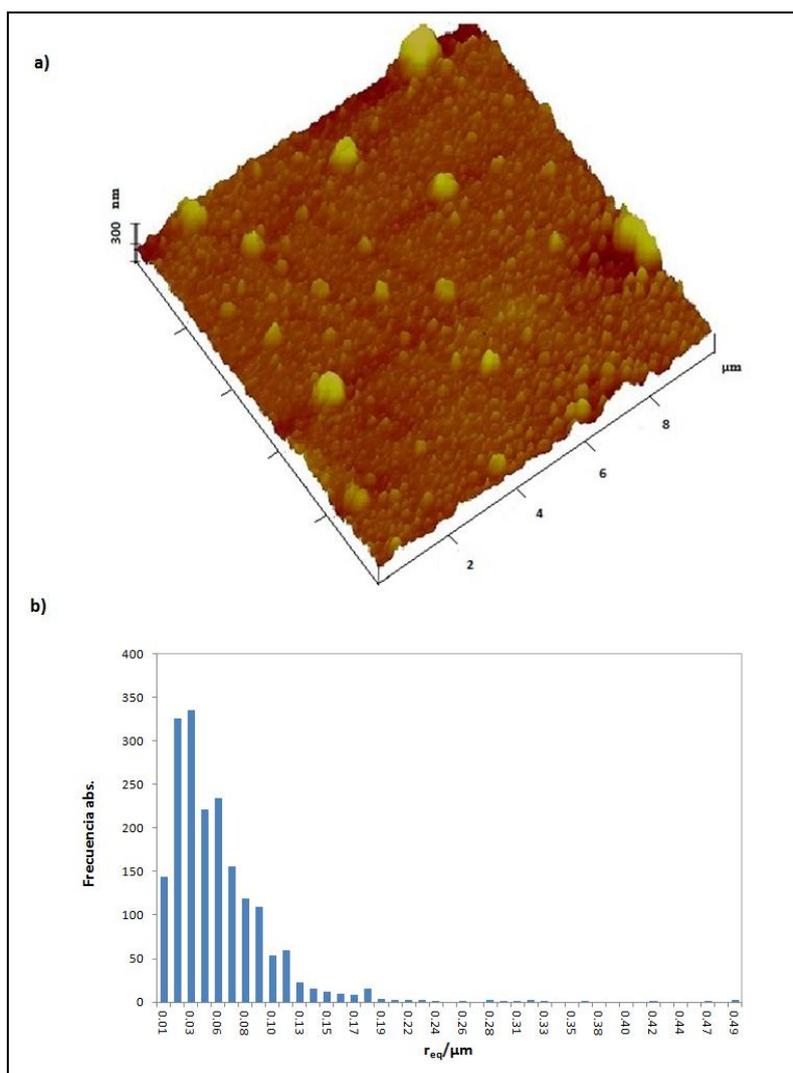


Figura 3.30: Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A, con el sobrepotencial.

### 3.5.3 Estudio de la morfología de los depósitos de Ag sobre CV mediante AFM.

En esta sección se procedió a estudiar la morfología de los depósitos de Ag sobre CV, los cuales se obtuvieron a partir de una solución 1 mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2), empleando las técnicas de simple y doble pulso de potencial. Inicialmente, se aplicó al electrodo un pulso de potencial desde un valor inicial  $E_i = 0,05$  V a  $E = -0,230$  V, durante 1 s. En la figura 3.31, se aprecia la imagen AFM de los depósitos obtenidos en estas condiciones y el correspondiente histograma de la distribución de tamaños.



**Figura 3.31:** Imagen AFM y distribución de tamaños con simple pulso potenciostático.

Se puede observar la formación de gran cantidad de núcleos hemisféricos de pequeño tamaño, con la inclusión de partículas más grandes (aprox. de 320 nm de radio), corroborando el mecanismo propuesto según el análisis cronoamperométrico realizado previamente. Este tipo de morfología también fue reportada por otros autores para depósitos de Ag sobre sustratos carbonosos [41]. Además, se evidencia una mayor densidad de núcleos sobre el sustrato de CV, que la obtenida para la deposición realizada aproximadamente a la misma sobretensión sobre el HOPG, lo cual es esperable debido a la existencia de una mayor cantidad de sitios activos corroborado por los valores de los parámetros cinéticos calculados a través del modelo de Herman y Tarallo para el caso de CV. Con el objeto de mantener nanocristales de

tamaño pequeño, pero lograr una distribución más uniforme, se procedió a realizar la deposición de Ag mediante un doble pulso usando como potencial de nucleación ( $E_1$ ) el valor aplicado en el simple pulso, y como potencial de crecimiento, un valor cercano al potencial de equilibrio de la fase 3D de Ag. Por consiguiente, las condiciones utilizadas fueron,  $E_1 = -230$  mV,  $t_1 = 100$  ms, y  $E_2 = -0,070$  V, con  $t_2 = 1$  s. En la figura 3.32 se aprecia una imagen AFM ex-situ de los depósitos de Ag formados y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partículas.

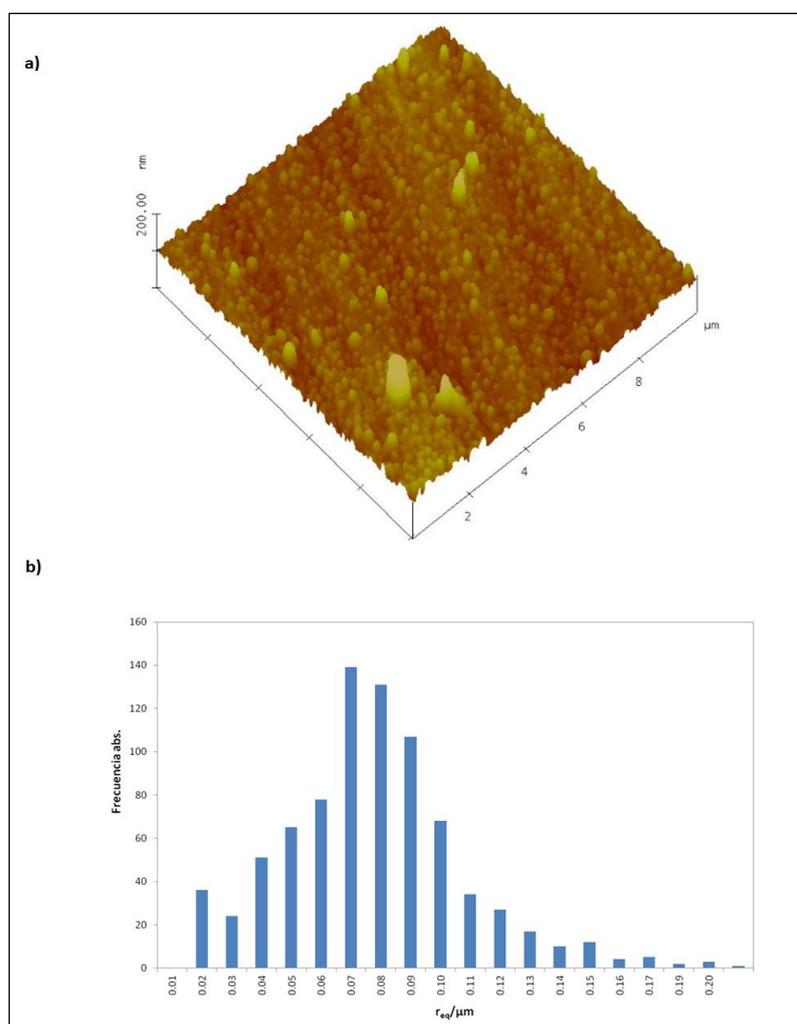


Figura 3.32: Imagen AFM y distribución de tamaños con doble pulso potenciostático.

Como se distingue en la imagen AFM así como en su distribución, fue posible reducir la dimensión de los depósitos de mayor tamaño, lo que genera una distribución no tan sesgada hacia a la derecha, y por lo tanto más uniforme. Estos depósitos son

generados debido a la coalescencia de cristales próximos entre sí. En base a estas condiciones, se consiguió una población de núcleos relativamente elevada, aunque menor que la hallada a través del simple pulso, pero en ausencia de depósitos de tamaño considerable.

**Tabla 3.6:** Estadísticos de las distribuciones de tamaños indicadas en las figuras 3.26 y 3.27.

<b>Técnica</b>	<b>Simple Pulso</b>	<b>Doble Pulso</b>
<b>Media Aritmética (<math>R_{eq}/\mu\text{m}</math>)</b>	0,057	0,070
<b>Varianza (<math>\sigma^2/\mu\text{m}^2</math>)</b>	0,002	0,001
<b>Coef. de variac. (<math>\sigma/\mu</math>)</b>	0,787	0,474
<b>Moda(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,045	0,062
<b>Curtosis</b>	20,485	5,668
<b>Asimetría</b>	3,315	1,228

En la Tabla 3.6, se detallan los estadísticos calculados para ambas distribuciones de tamaño de partículas. En la misma se observa que la media aritmética y también la moda (el valor más frecuente de los radios equivalentes de las nanopartículas formadas) son mayores para el caso del doble pulso, pero aún se sigue manteniendo una distribución de partículas pequeñas. Además, los valores de varianza de ambas distribuciones son pequeños, lo cual puede ser interpretado como una baja dispersión con respecto a la media aritmética. Debido a que el tamaño de las partículas analizadas es muy pequeño, se optó por utilizar otro parámetro para cuantificar la dispersión de los valores y que a su vez permita la comparación de ambas muestras. En este sentido, se calculó el coeficiente de variación de Pearson ( $\sigma^2/\mu$ ), el cual se puede apreciar que es bastante menor para los depósitos obtenidos utilizando la técnica del doble pulso, indicando una menor dispersión de núcleos con respecto a la media aritmética para este caso. Por otro lado, los estadísticos de curtosis muestran que con ambas técnicas este parámetro es positivo, lo que se conoce como distribución leptocúrtica. Esto significa que ambas distribuciones

presentan una alta concentración de valores en torno a la media, aunque comparando los valores es claramente observable que la distribución obtenida a través del simple pulso presenta este comportamiento de manera bastante más acentuada, mientras que la distribución obtenida a través del doble pulso permitió conseguir una morfología con tamaños más repartidos y no tan acumulados en torno a los valores centrales del histograma. Adicionalmente, debido a que una distribución normal presenta una curtosis nula, lo cual representaría un grado de acumulación medio alrededor de los datos centrales del histograma (i.e. una distribución mesocúrtica) se puede interpretar que la distribución obtenida a través de un doble pulso presenta un comportamiento más cercano al de una distribución Gaussiana. Por último, el coeficiente de simetría de Fisher nos permite confirmar el sesgo hacia la derecha de ambas distribuciones, siendo éste cuantitativamente más marcado al aplicar un simple pulso, probablemente debido a la aparición de los depósitos de mayor tamaño mencionados anteriormente.

Como conclusión de esta sección se puede mencionar que la utilización de la técnica del doble pulso permitió obtener nanopartículas de Ag sobre CV de tamaño promedio pequeño y más uniformes, evitando la producción de depósitos indeseados de considerable mayor dimensión. A su vez, a pesar de observarse una menor densidad de núcleos para las condiciones aplicadas, el empleo de tiempos de nucleación mayores posiblemente permitirá la formación una cantidad más elevada de sitios activos ocupados, ya que el mecanismo de nucleación determinado previamente no reveló un comportamiento totalmente instantáneo. Consecuentemente, el incremento del tiempo de nucleación podría ser aplicado para la obtención de una mayor área activa.

### 3.6 Sistema Cd/CV.

#### 3.6.1 Estudios voltamétricos.

Previo al análisis del sistema bimetálico Cd-Ag/CV, fue evaluado en forma cualitativa el proceso de electrodeposición de Cd sobre CV, empleando voltametría cíclica.

En la figura 3.33, se muestra el voltamograma para el sistema CV/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), presentando un comportamiento típico de un proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión, como se obtuvo para el sistema Ag/CV. Durante el barrido de potencial en sentido negativo se observa un incremento de la corriente catódica y la aparición de un pico con el máximo de densidad de corriente a E = -1,22 V, el cual está asociado a la deposición de Cd sobre CV. Durante el barrido en sentido anódico, se registra un pico bien definido a E = -1,04 V, correspondiente a la oxidación de los depósitos de Cd formados previamente. En el segundo ciclo de potencial, la respuesta voltamétrica es prácticamente la misma, por lo tanto, se puede inferir que el proceso es reversible, sin embargo la relación carga anódica/carga catódica es inferior a 1, indicando la existencia de un proceso catódico adicional. Del mismo modo que para el sistema Cd/HOPG, se comparó estos resultados voltamétricos con los obtenidos en la solución blanco 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,46) para el mismo sustrato (Figura 3.34), corroborando tal como era de esperarse, que también sobre el CV la electrodeposición de Cd ocurre simultáneamente con el desprendimiento de hidrógeno.

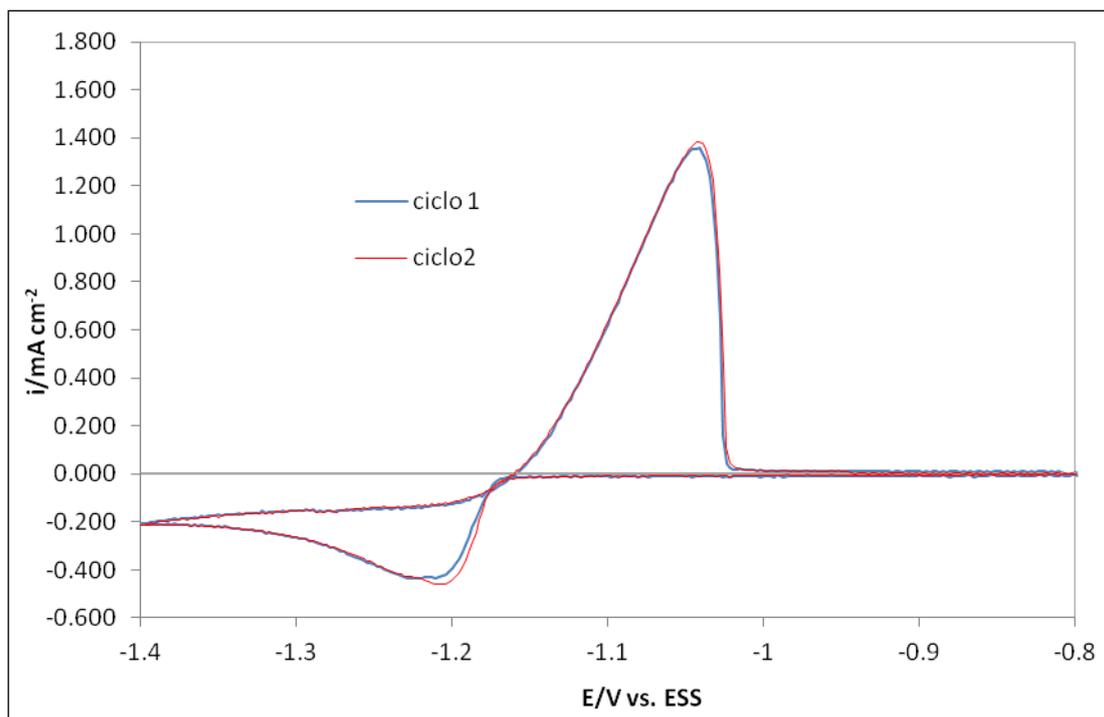


Figura 3.33: Voltametría cíclica del sistema CV/Cd<sup>2+</sup>, dE/dt=10 mV/s.

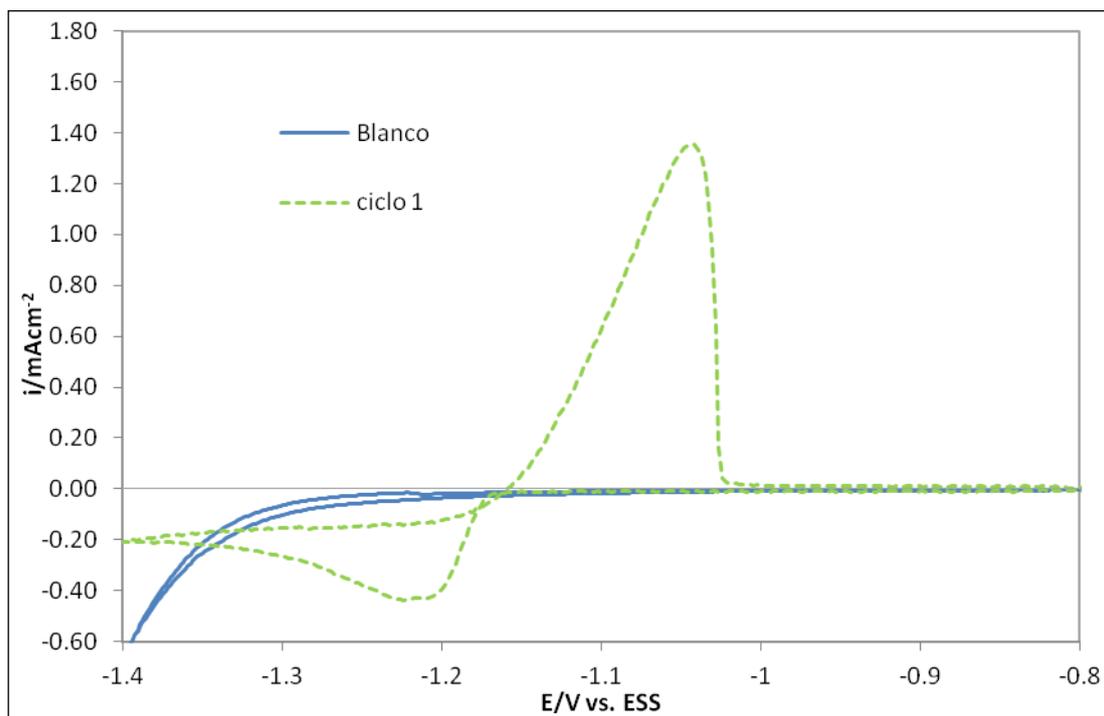
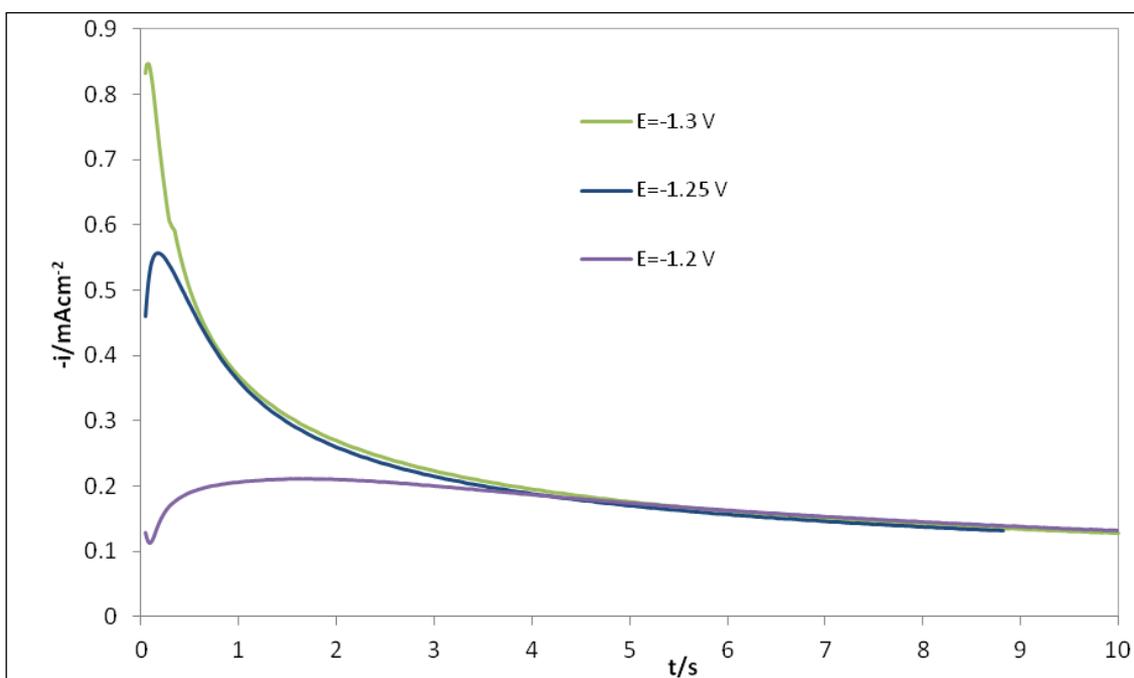


Figura 3.34: Voltagrama de los sistemas CV/0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.46) y CV/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), dE/dt=10 mV/s.

### 3.6.2 Estudios cronoamperométricos.

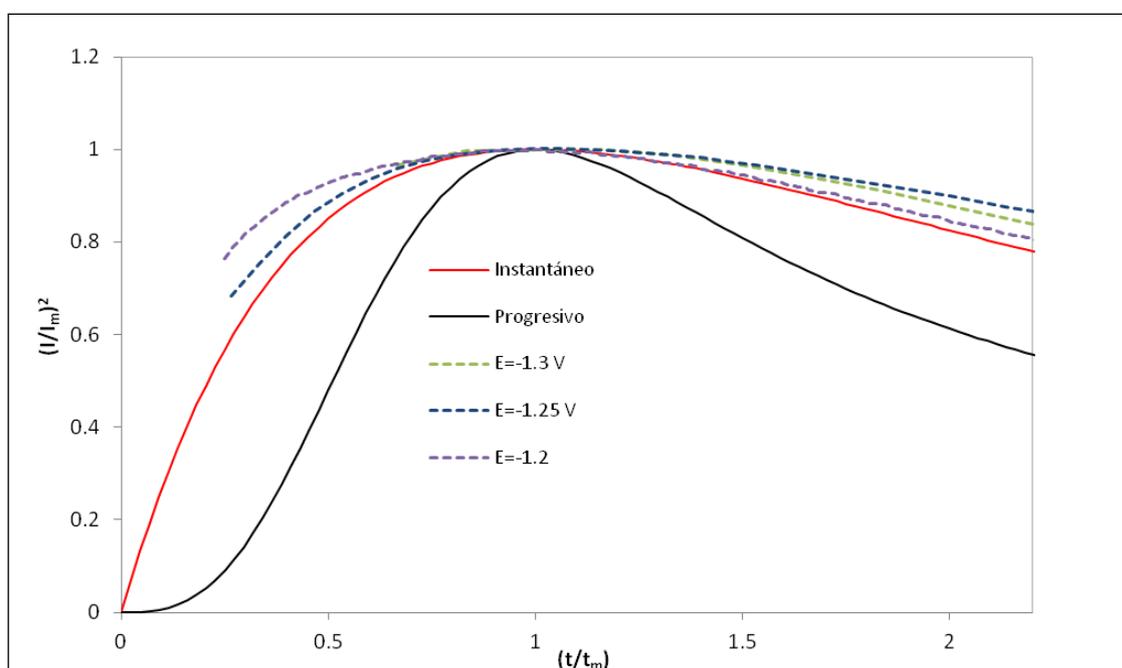
En la figura 3.35, se muestra algunos de los transitorios de corriente para el sistema CV/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42) obtenidos desde un potencial inicial E = -1 V a distintos valores de potencial más negativos que el potencial de equilibrio según la ecuación de Nernst (-1,122 V). Se seleccionaron potenciales correspondientes a diferentes regiones del voltagrama (c.f. Fig.3.33).



**Figura 3.35:** Transientes de corriente potencioestáticos para la nucleación de Cd sobre CV, en solución 1 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2,42), a distintos potenciales.

Los transitorios de corriente exhiben la forma típica de un proceso de nucleación con crecimiento 3D de los núcleos limitado por difusión de las especies electroactivas. Las curvas adimensionales correspondientes a los transientes de la Figura 3.35, se encuentran graficadas junto a las curvas teóricas derivadas del modelo de Sharifker y Hills [23] en la Figura 3.36. La comparación de las mismas indica que el proceso de deposición de Cd sobre CV se encuentra por encima de la curva teórica correspondiente a un proceso de nucleación instantánea. Debido a que el comportamiento voltamétrico analizado en la sección anterior muestra un proceso de

nucleación y crecimiento controlado por difusión del Cd sobre CV y además este comportamiento es corroborado por la forma que presentan los transientes de corriente, es de esperar que este resultado se deba a alguna otra reacción que está teniendo lugar en la región de potenciales estudiada. Como se demostró anteriormente, en el intervalo de potenciales donde ocurre la electrodeposición del Cd, tiene lugar la reacción de reducción de protones sobre el sustrato, por lo tanto, se induce que esta última reacción es la responsable del apartamiento de los casos teóricos observado en las curvas adimensionales, como se observó para la electrodeposición de Cd sobre HOPG.



**Figura 3.36:** Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea y progresiva, con los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente.

### 3.7 Sistema Cd/Ag/CV.

#### 3.7.1 Estudios voltamétricos.

En esta sección se investigó la formación por vía electroquímica de nanopartículas bimetálicas Cd-Ag sobre CV por deposición secuencial de ambos metales.

Inicialmente, se procedió a analizar los resultados voltamétricos de los sistemas individuales Ag/CV (cf. Fig. 3.26) y Cd/CV (cf. Fig. 3.33), los cuales indican que resulta factible la deposición inicial de Ag sobre el CV y posteriormente la de Cd sobre los núcleos de Ag previamente formados, sin provocar la disolución del primero, debido a que la electrodeposición de Ag sobre CV ocurre a potenciales suficientemente más positivos que la de Cd.

Los depósitos de Ag sobre el sustrato de CV fueron obtenidos mediante un escalón de potencial a  $E_{\text{dep}} = -0,230$  V durante  $t_{\text{dep}} = 1$  seg. Luego, este sustrato modificado se sumergió en la solución conteniendo iones  $\text{Cd}^{2+}$ . La respuesta voltamétrica de la deposición de Cd sobre el electrodo modificado Ag(nanopartículas)/CV, se muestra en la figura 3.37. En la misma se aprecia que el Cd se deposita con menor sobretensión, que la necesaria para el depósito de Cd sobre el electrodo de CV libre de Ag, no detectándose picos de adsorción/desorción en la región de UPD. Este comportamiento es similar al que se observó para Cd/Ag/HOPG, y se debe a que la nucleación de Cd se ve favorecida sobre los cristalitas de Ag ya que el Cd presenta el fenómeno de UPD sobre sustratos de Ag [33,34]. Por lo tanto, ajustando las condiciones experimentales, resulta factible producir la deposición de Cd sobre los nanocristales de Ag preexistentes evitando la nucleación del metal sobre el CV.

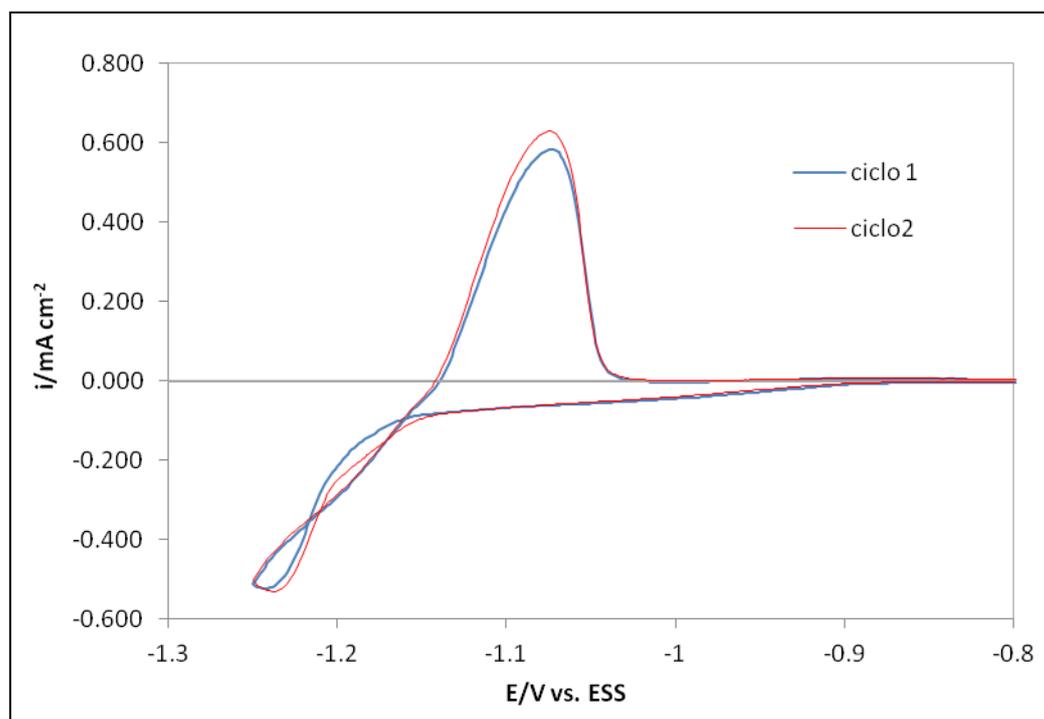
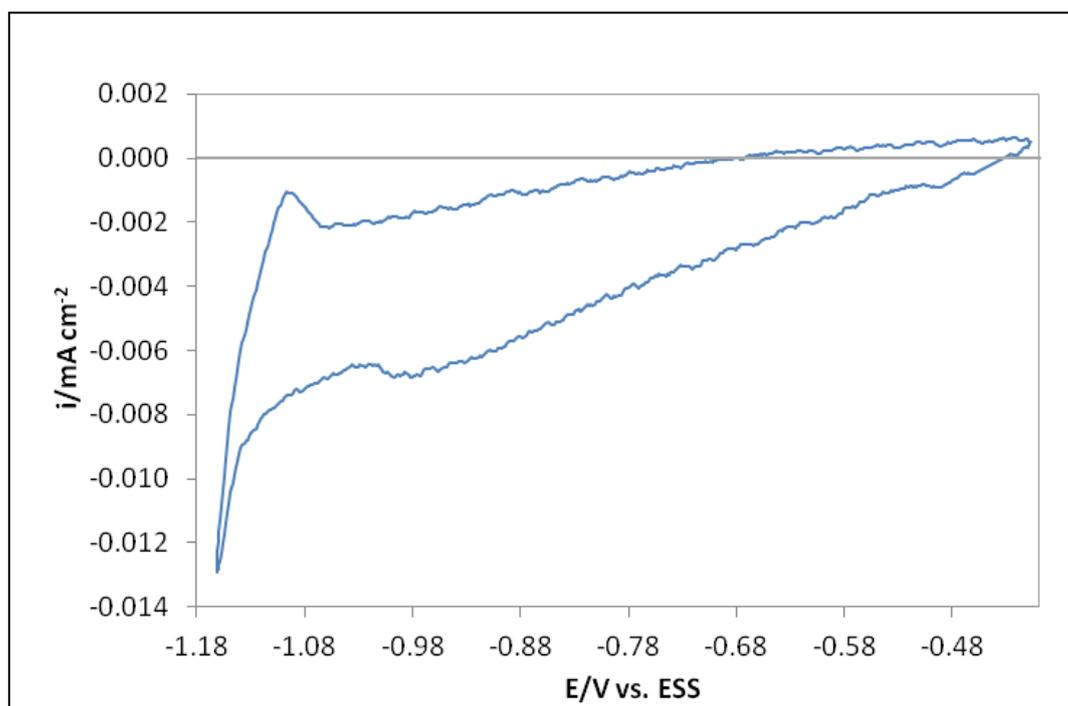


Figura 3.37: Voltametría cíclica del sistema  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopart.})/\text{CV}$  en la región de UPD-OPD,  $dE/dt=10 \text{ mV/s}$ .

### 3.7.2 Análisis voltamétrico del depósito de Cd sobre CV modificado en el rango de UPD.

Análogamente a la metodología empleada para el sistema  $\text{Cd}/\text{Ag}/\text{HOPG}$ , la figura 3.38 presenta la respuesta voltamétrica del sistema  $\text{CV}/\text{Ag}/2 \text{ mM CdSO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=2,42$ ), considerando un límite catódico más positivo (c.f. fig. 3.37) para poder distinguir mejor el proceso de UPD. El voltagrama, muestra dos picos catódicos, el primero a  $E \sim -0,98\text{V}$ , no muy pronunciado, y el segundo pico correspondiente al comienzo de la deposición masiva de Cd, a aproximadamente  $E=-1,13 \text{ V}$ . Durante el barrido en sentido inverso, se observa el pico de disolución de la deposición masiva de Cd. Nuevamente, el primer pico de adsorción puede ser atribuido al UPD de Cd sobre Ag debido a que se encuentra en la misma región de potenciales donde se produce el UPD de Cd sobre macroelectrodos de  $\text{Ag}(111)$  y  $\text{Ag}(100)$ , i.e.  $-1,150 \leq E/\text{V} \leq -0,750$  [33,35]. Aunque, como se mencionó anteriormente, el comportamiento de adsorción sobre monocristales de Ag es cualitativamente diferente en comparación con las

nanopartículas de Ag. Contrariamente, características más similares se observan cuando se utiliza un electrodo de Ag policristalino [36].



**Figura 3.38:** Voltametría del sistema CV/Ag (nanopartículas)/Cd<sup>2+</sup> en el rango de UPD, dE/dt=10 mV/s.

Como fue mencionado en secciones anteriores para el mismo sistema metálico pero soportado en HOPG, esperaríamos observar al revertir el barrido de potenciales en dirección anódica, una corriente neta positiva producida por la disolución del Cd adsorbido previamente, sin embargo las densidades de corriente permanecen debajo del eje x revelando un proceso catódico neto. Puede ser factible que este hecho se deba principalmente a algún proceso catódico sobre las nanopartículas de Ag y/o sobre el sustrato, compitiendo con la desorción de Cd. Por lo tanto, puede inferirse que en esa zona de potenciales, tiene lugar la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno sobre las nanopartículas de Ag y/o sobre el sustrato, lo cual fue corroborado mediante voltametría en una solución blanco libre de iones Cd<sup>2+</sup> tanto para el sustrato de CV (c.f. Figura 3.34) como así también para el electrodo modificado Ag/CV (figura 3.39). En este caso, nuevamente se observa que los cristales de Ag favorecen la evolución de la reacción de hidrógeno que comienza a E = - 0.9 V. A su vez, se puede

verificar que la presencia del ión  $\text{Cd}^{2+}$  inhibe esta reacción, debido a que las densidades de corriente según el blanco sobre Ag/CV, se esperaría que fueran más negativas en la región donde se deposita el Cd, lo cual permite inferir que las nanopartículas de Ag se encuentran recubiertas por dicho metal.

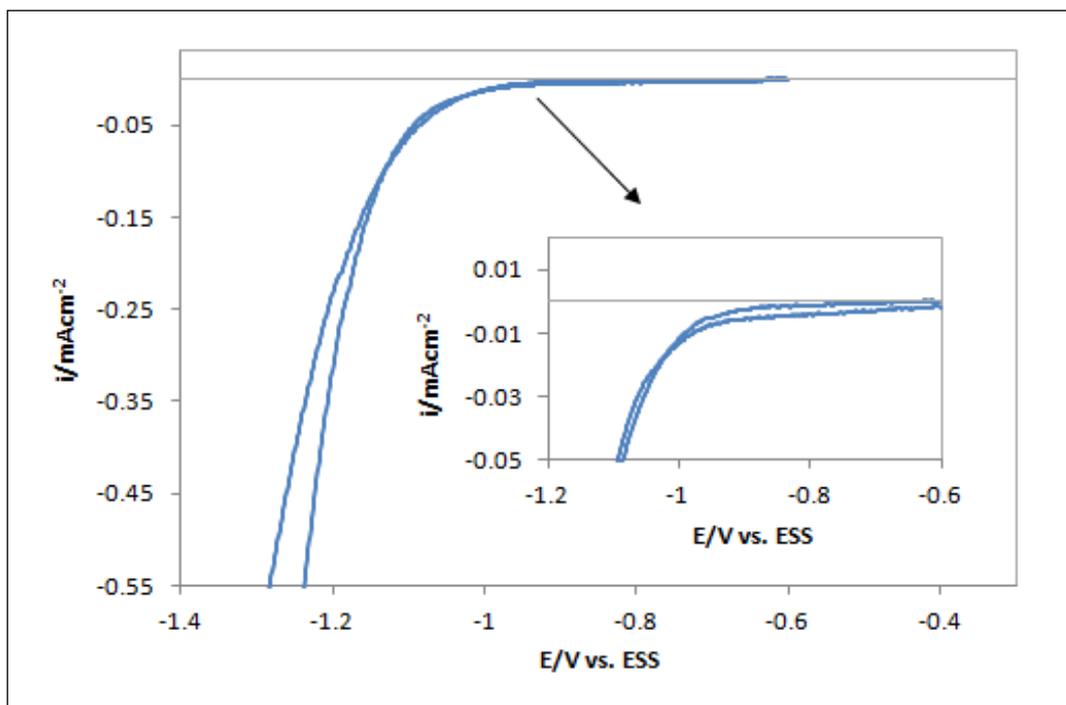


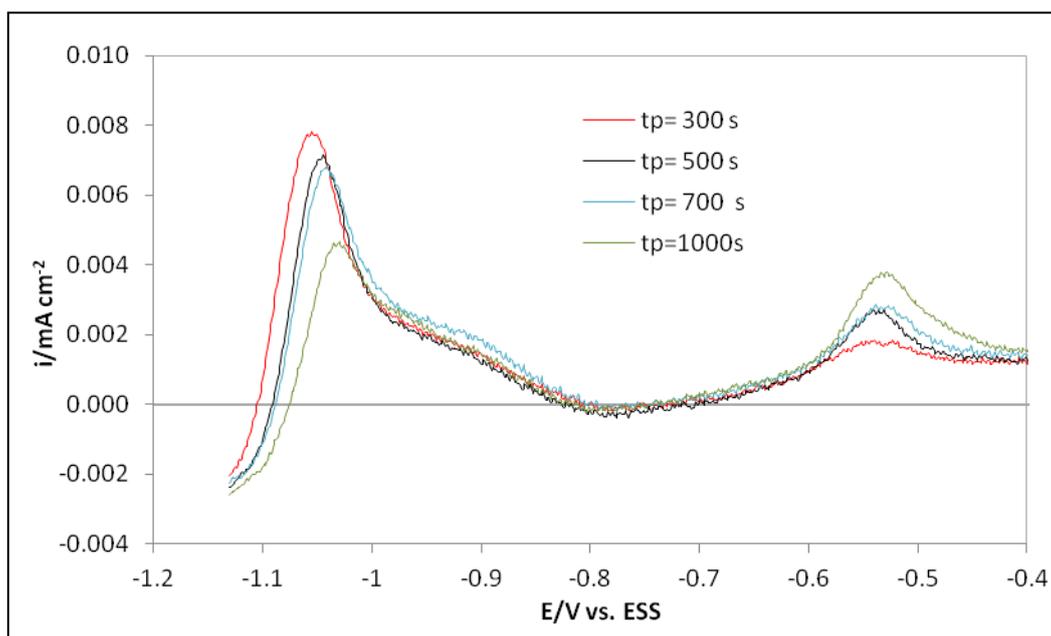
Figura 3.39: Voltograma del sistema CV/Ag/0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,46),  $dE/dt=10$  mV/s.

### 3.8. Análisis de formación de aleación en las partículas bimetálicas Ag-Cd.

#### 3.8.1 Espectros de desorción de Cd sobre Ag/CV.

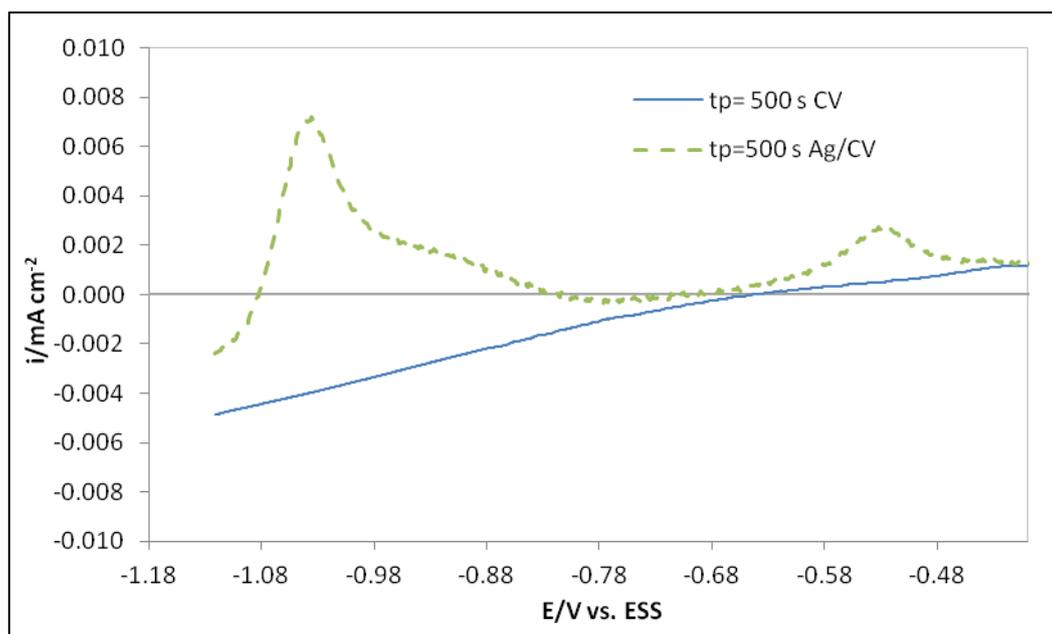
Con el objetivo de analizar la electrodeposición de Cd sobre las nanopartículas de Ag soportadas sobre CV y la posible formación de aleación entre los metales, el sustrato modificado fue sumergido en la solución conteniendo iones  $\text{Cd}^{2+}$ , y se le aplicó un pulso potencioestático de  $E=-1,14$  V para diferentes tiempos de polarización ( $t_p$ ). Luego de cada pulso, el potencial fue barrido anódicamente registrando la variación  $i$ - $E$ , obteniéndose los correspondientes espectros de desorción mostrados en la figura 3.40. Cabe aclarar que el depósito de Ag sobre CV se mantuvo constante

durante todos los experimentos de desorción de Cd para asegurar la misma cantidad de nanopartículas de Ag.



**Figura 3.40:** Espectros de desorción del sistema  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopartículas})/\text{CV}$  obtenidos a diferentes tiempos de polarización,  $t_p$ . Solución: 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,42),  $dE/dt= 10$  mV/s.

El espectro de desorción del sistema  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}$  (nanopartículas)/CV exhibe tres picos anódicos y una densidad de corriente neta de disolución, para  $t_p \geq 300$ s. Este último resultado es esperable debido a que el Cd no es un buen electrocatalizador para la reacción de hidrógeno, y en estas experiencias tiene lugar la deposición de grandes cantidades de Cd. El primer pico de desorción observado en la figura, considerablemente mayor y más agudo que los otros (localizado entre  $E = -1,14$  V y  $E = -1$  V), y el segundo pico, más ancho (entre  $E = -1$  V y  $E = -0,81$  V), están principalmente relacionados a la disolución del depósito de Cd sobre las nanopartículas de Ag, debido a que estos picos no aparecieron cuando esta experiencia fue llevada a cabo sobre un sustrato de CV sin depósito previo de Ag usando  $t_p = 500$  s, como se indica en la figura 3.41.

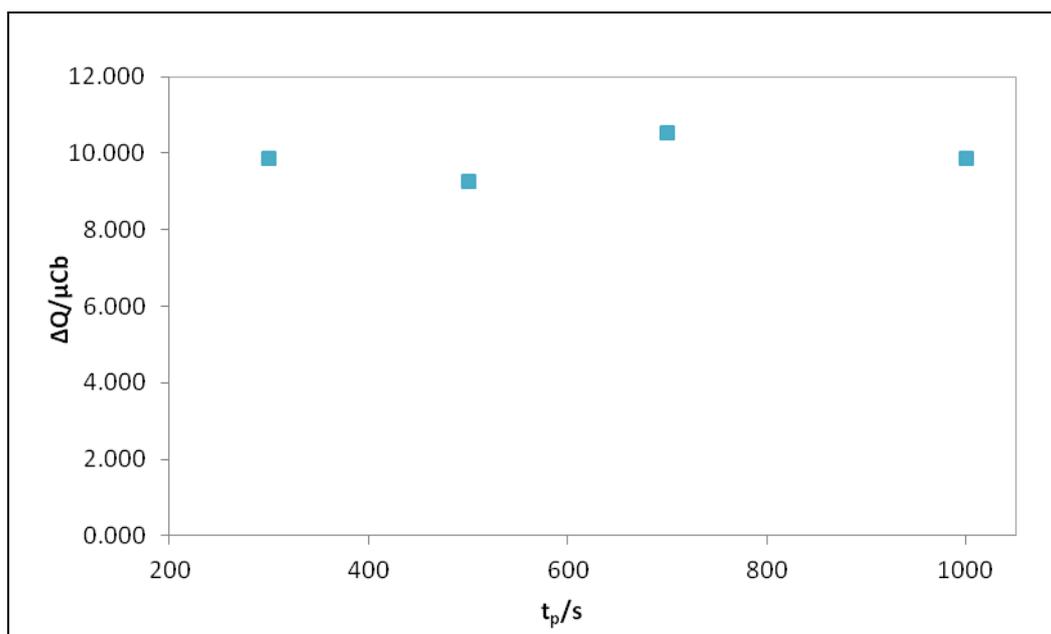


**Figura 3.41:** Espectro de desorción de los sistemas  $\text{Cd}^{2+}/\text{CV}$  y  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopartículas})/\text{CV}$  obtenidos a tiempo de polarización,  $t_p=500$  s. Solución: 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2,42),  $dE/dt= 10$  mV/s.

Puesto que el potencial de equilibrio de Nernst para una concentración 2 mM de  $\text{Cd}^{2+}$  es -1,122 V vs. ESS, es posible que algo de Cd se haya depositado masivamente sobre las nanopartículas de Ag, ya que la electrodeposición de Cd fue realizada a -1,14 V, por lo tanto, el primer y segundo pico estarían relacionados con la deposición de Cd en OPD y UPD, respectivamente y probablemente con la formación de una aleación entre los metales. La hipótesis de la formación de aleación entre estos metales, como se mencionó anteriormente, se halla respaldada por varias publicaciones encontradas en la literatura [35,37,38]. El segundo pico de disolución, para los diferentes tiempos de polarización, parece estar superpuesto en cierto grado con el primero, comportamiento que también fue observado por otros autores en el estudio del UPD de Cd sobre Ag policristalina [36]. El hecho de que este segundo pico para todos los tiempos de polarización utilizados, tenga aproximadamente la misma forma permite inferir que puede estar relacionado a la disolución de 1-2 monocapas, estabilizadas por aniones sulfatos [33,42,43], formadas en el proceso de UPD, siendo éstas independientes del tiempo de polarización. Por el contrario, el primer pico varía

con el incremento de  $t_p$ , ya que, al potencial utilizado, es factible la deposición de varias monocapas de Cd por medio del proceso de OPD. Finalmente, las curvas de desorción muestran un pico adicional ( $E=-0,53$  V) localizado a potenciales más positivos y a tiempos de polarización mayores, el cual aumenta con  $t_p$ . Considerando esta observación, la cual es consistente con los cambios notados en el primer pico, puede inferirse la formación de una aleación entre Cd y Ag. El cambio en los picos de desorción con el incremento del tiempo de polarización,  $t_p$ , y en particular el corrimiento del primer pico a potenciales más positivos, indican la existencia de transformaciones en la superficie.

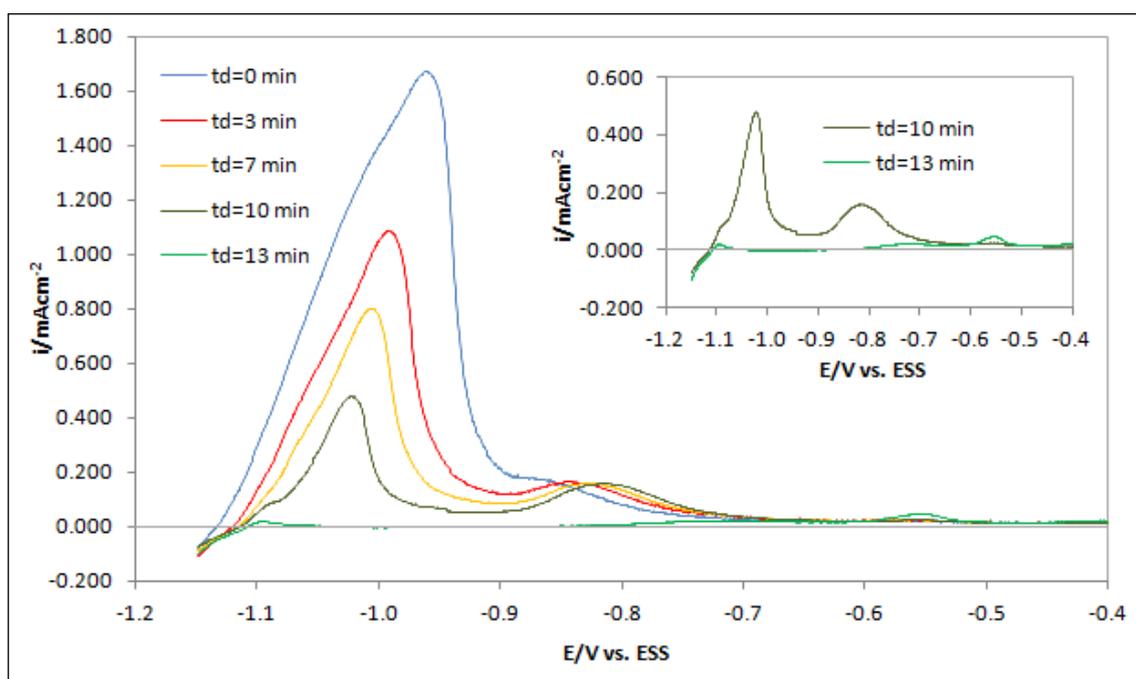
La carga calculada correspondiente a la disolución de Cd a tiempos de polarización prolongados a partir de los espectros de desorción mostrados en la fig. 3.40, se grafica en función de  $t_p$  en la figura 3.42. La carga de disolución no cambia significativamente con  $t_p$ . Este comportamiento fue interpretado por otros autores [35] como la formación de una delgada aleación Ag-Cd, confinada a una monocapa en la superficie, en el sistema  $Ag(111)/Cd^{2+}$ . Sin embargo, el corrimiento del primer pico de desorción a potenciales más positivos a medida que  $t_p$  se incrementa, y la existencia de un pico adicional en las curvas de desorción evidenciando cierta irreversibilidad del proceso, sugiere la existencia del fenómeno de aleación entre los metales en el caso de nanopartículas de Ag-Cd.



**Figura 3.42:** Dependencia de la carga de stripping,  $\Delta Q$ , con el tiempo de polarización,  $t_p$ .

Para obtener mayor información relacionada con el proceso de formación de aleación Ag-Cd, se diseñó otra rutina de polarización. El procedimiento consistió en la formación de depósitos de Cd mediante un simple pulso de  $E=-1,15$  V,  $t_p= 500$  s, aplicado al sustrato modificado Ag(nanopartículas)/CV, seguido de un tiempo de demora,  $t_d$ , a circuito abierto, y finalmente el registro del correspondiente espectro de desorción, en un rango de potenciales donde los depósitos de Ag fueran estables y solamente los depósitos de Cd o aleaciones entre ellos pueden ser disueltos. La figura 3.43 muestra el espectro de desorción para diferentes  $t_d$ . Los picos anódicos son mayores que aquellos mostrados para diferentes tiempos de polarización (c.f. Fig. 3.40) debido al uso de una mayor sobretensión para la deposición de Cd. En esta figura, se evidencia un pronunciado primer pico asociado a la disolución masiva de los depósitos de Cd sobre los cristales de Ag y a la aleación Ag-Cd, seguido por otro pico menos agudo para todos los  $t_d$  empleados hasta 10 min. La reducción en magnitud del primer pico cuando  $t_d$  aumenta, puede ser explicada por dos fenómenos simultáneos: la disolución de Cd debido a una reacción espontánea en soluciones ácidas de sulfato [44] y el posible intercambio de sitios atómicos entre los átomos de Cd adsorbidos y

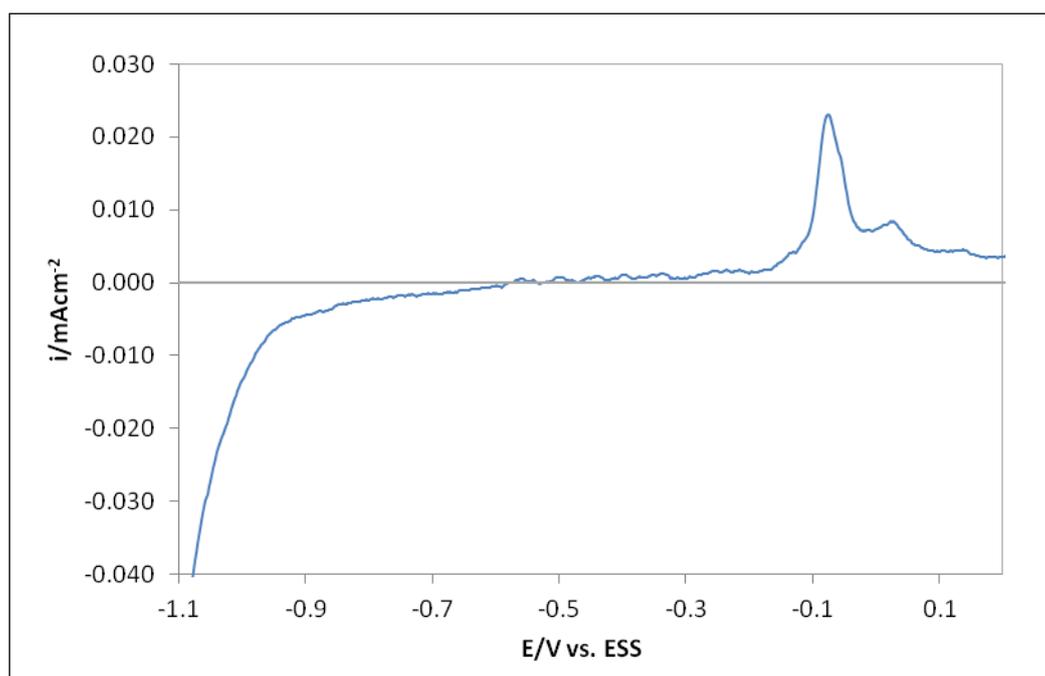
los átomos de Ag en la superficie dando lugar a la interdifusión de ambos metales. Ambos efectos reducen el recubrimiento de Cd sobre las nanopartículas de Ag. El segundo pico también exhibe cambios asociados con  $t_d$  desplazándose a potenciales más positivos, los cuales probablemente correspondan a la formación de una aleación entre los dos metales. Adicionalmente, como se muestra en el recuadro insertado en la fig.3.43, los cambios en los picos son significativos cuando se comparan las curvas de desorción para  $t_d=10$  min y 13 min. La curva de desorción para  $t_d=13$  min lleva a una completa desaparición del primero y segundo pico y a la aparición de un nuevo pico a un potencial de aproximadamente -0,56 V. Este comportamiento y el observado en las experiencias previas pueden ser directamente relacionados a cambios en la superficie y dentro de las nanopartículas bimetálicas, ofreciendo una fuerte evidencia de formación de aleación entre los metales Ag y Cd.



**Figura 3.43:** Espectros de desorción del sistema Cd/Ag(nanopartículas)/CV obtenidos luego de diferentes tiempos de demora,  $t_d$ . Solución: 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2,42), dE/dt=10 mV/s.

Por otro lado, la figura 3.44 muestra la curva de desorción en la solución blanco 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2,46) del depósito bimetálico de Cd/Ag obtenido después de

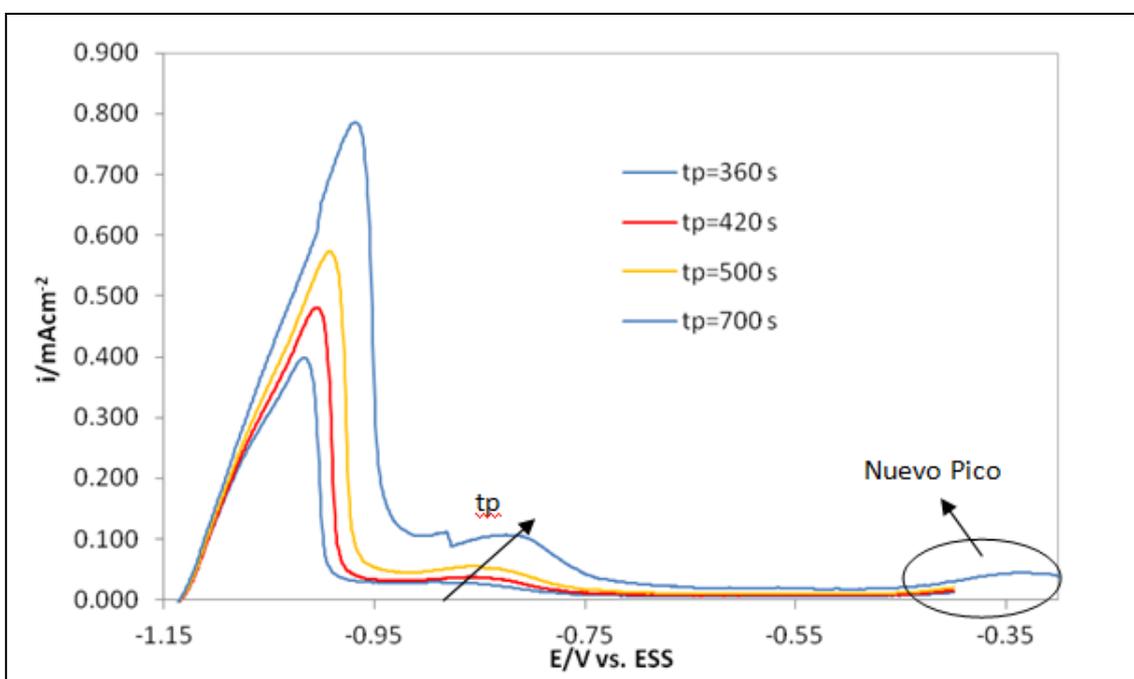
aplicar las rutinas de polarización arriba indicadas. El pico observado a  $E=-0,08$  V, corresponde a la disolución de Ag el cual ocurre a potenciales muy positivos, indicando que las partículas de Ag son muy estables. Además, evaluando la carga de desorción involucrada, se verificó que esta difiere en magnitud con respecto a la carga asociada al depósito de Ag calculada a través del transiente de corriente del mismo. Este hecho y el cambio en el pico de disolución de Ag (se observan dos picos de disolución en lugar de uno) permite inferir la previa modificación de la naturaleza de las nanopartículas de Ag debido a la formación de aleación entre la Ag y el Cd. A su vez no se descarta que los átomos de Cd se reorganicen con las nanopartículas de Ag formando estructuras de aleación estables que necesitan potenciales suficientemente positivos por encima del potencial de equilibrio de la Ag para ser disueltos.



**Figura 3.44:** Curva de desorción del sistema Cd/Ag(nanopartículas)/CV en la solución blanco 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2,46), dE/dt=10 mV/s.

### 3.8.2 Espectros de desorción de Cd sobre Ag/HOPG.

Para verificar que el comportamiento de los depósitos bimetálicos soportado sobre HOPG presentan un comportamiento similar al observado sobre el CV, se obtuvieron las curvas de desorción del sistema Cd/Ag/HOPG para diferentes tiempos de polarización,  $t_p$ . Para ello se realizó primero el depósito de Ag mediante un simple pulso de  $E=-0,214$  V,  $t=10$  s. Luego el electrodo modificado fue sumergido en la solución conteniendo iones  $Cd^{2+}$ , donde se polarizó a  $-1,15$  V con diferentes  $t_p$ , y luego de cada una de las polarizaciones se llevo a cabo un barrido anódico obteniendo el correspondiente espectro de desorción, los cuales se grafican en la figura 3.45.



**Figura 3.45:** Espectros de desorción del sistema  $Cd^{2+}/Ag(\text{nanopartículas})/HOPG$  obtenidos a diferentes tiempos de polarización,  $t_p$ . Solución: 2 mM  $CdSO_4$  + 0,1 M  $Na_2SO_4$  (pH=2,42),  $dE/dt= 10$  mV/s.

En la figura 3.45 se observa nuevamente la aparición de tres picos de desorción, de manera similar a como ocurre sobre sustratos de CV. Se aprecia el corrimiento hacia la derecha de los primeros dos picos y la aparición de un tercer pico a partir de aproximadamente  $-0,4$  V, lo cual está asociado a la formación de aleación entre la Ag y el Cd. Este nuevo pico denota la disolución de una nueva fase aleada y

se incrementa cuando mayor es  $t_p$ , como es de esperar si se trata de un proceso relacionado con la formación de aleación el cual necesita largos tiempos a bajas temperaturas.

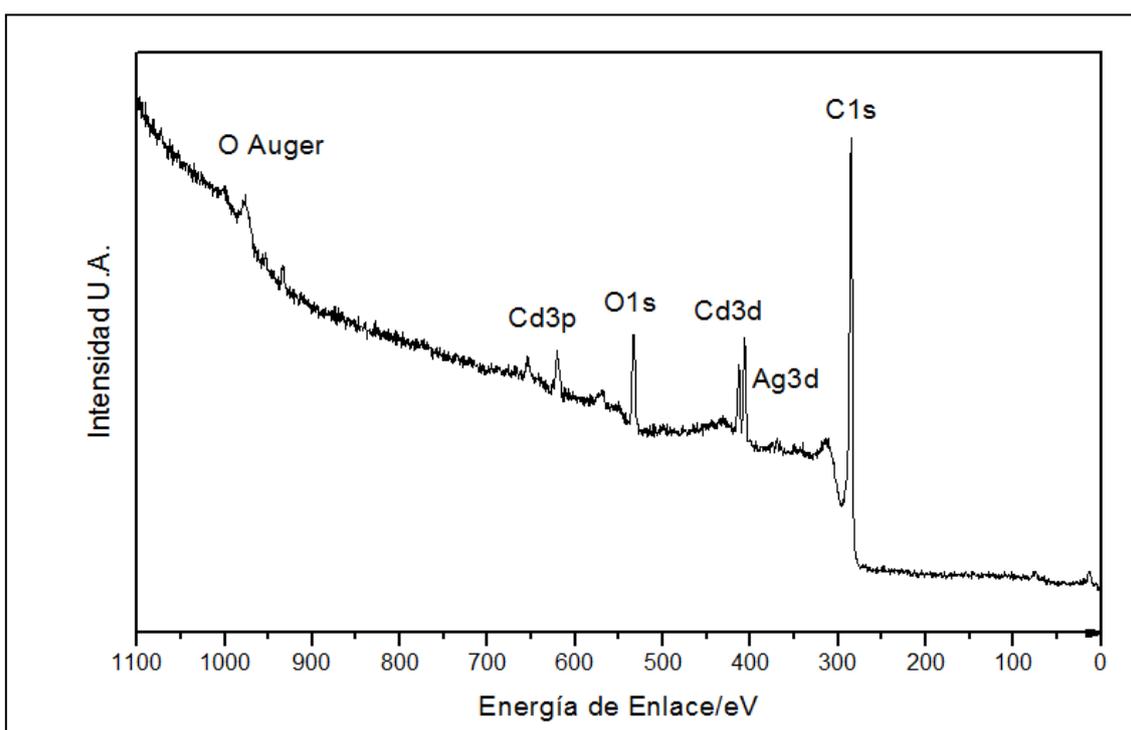
### **3.8.3 Caracterización del sistema Cd-Ag/HOPG por XPS. Resultados preliminares.**

El uso de la técnica de XPS nos permitirá determinar la naturaleza química y la estructura electrónica de los elementos presentes en las nanoestructuras generadas y por lo tanto la existencia de una aleación superficial.

En esta sección se presentan resultados preliminares de la composición del electrodo conformado por nanopartículas bimetálicas de Ag y Cd soportadas sobre HOPG, en las condiciones descritas anteriormente, a través de XPS. Los depósitos de Ag se obtuvieron aplicando al sustrato de HOPG un escalón de potencial a  $E = -0,214$  V durante  $t = 10$  s, en la solución conteniendo iones  $Ag^+$ . Luego, este electrodo modificado se sumergió en la solución conteniendo iones  $Cd^{2+}$ , y se polarizó a  $E = -1,15$  V durante 1000 s, para la generación de los depósitos de Cd.

En la figura 3.46, se muestra el espectro XPS de la muestra. En el mismo se observan picos de diferentes intensidades, correspondientes a los orbitales de los diferentes elementos presentes, esto es, C, O, Cd y Ag. La primer señal corresponde al C, elemento que constituye el sustrato, por lo cual es el pico de mayor intensidad relacionado con la concentración, localizado aproximadamente a 285 eV. Luego se observan picos de menor intensidad, en el rango entre los 360 y 380 eV, que se pueden asignar al elemento Ag. Los picos correspondientes al Cd, se encuentran en el intervalo de energía entre 400 y 415 eV, para los orbitales 3d, y entre 600 y 650 eV para los orbitales 3p. Por último, un pico correspondiente al oxígeno se observa entre los valores de energía 530-535 eV. Este elemento se puede deber a óxidos del sustrato principalmente, por oxidación de la muestra expuesta a la atmósfera.

Aproximadamente a 980 eV se observa además, una estructura correspondiente a transiciones Auger del O. La emisión de estos electrones tiene lugar debido a que en el proceso de ionización, los fotoelectrones arrancados de las capas internas, dejan huecos o vacantes, que pueden ser ocupados por electrones de niveles de energías externos, resultando en un exceso de energía que puede ser transferido a electrones de capas superiores, siendo los mismos emitidos.



**Figura 3.46:** Espectro XPS de muestra de nanopartículas bimetálicas de Ag-Cd soportadas sobre HOPG.

La tabla 3.7, muestra las respectivas especies identificadas en la superficie, sus correspondientes energías de enlace, ancho del pico a la mitad de altura (FWHM) y la concentración atómica de los elementos detectados. En base a las concentraciones atómicas determinadas, la cantidad de Cd es 4 veces mayor que la de Ag. A través de estos datos se puede verificar que en el electrodo analizado se encuentran presentes tanto el Cd como la Ag. Este escenario pareciera sugerir que el Cd se encuentra depositado formando una estructura tipo *core-shell*, debido a la mayor concentración de Cd. Por otro lado, las concentraciones de las aleaciones superficiales CdAg formadas por el UPD de Cd sobre monocristales de Ag [37], tienen

una composición aproximada de 0,7 (fracción molar), estando el Cd en casi una proporción 4:1 con respecto a la Ag, por lo cual una aleación superficial no puede ser descartada en base a estos datos. Estos resultados serían consistentes con aquellos obtenidos por medio del análisis de los espectros de desorción.

**Tabla 3.7:** Energías de ligadura y concentración atómica de los distintos elementos.

Elemento	Nombre	Posición/eV	FWHM/eV	% Conc. At.
<b>Ag 3d</b>	Ag 3d5	369,1	2,0	0,1
	Ag 3d3	374,9	2,1	0,1
<b>Total</b>	-	-	-	0,2
<b>C 1s</b>	C-C	284,5	1,6	60,3
	C-O	285,6	1,5	19,3
	C=O	286,9	1,8	8,9
	COO	288,4	1,5	1,5
<b>Total</b>	-	-	-	90,0
<b>Cd3d</b>	Cd 3d5	406,0	2,1	0,5
	Cd 3d3	412,7	2,1	0,3
<b>Total</b>	-	-	-	0,8
<b>O1s</b>	C=O	532,2	2,4	2,9
	C-O	533,3	2,6	2,3
<b>Total</b>	-	-	-	5,2

En la figura 3.47, se aprecia el doblete característico del nivel 3d de la Ag. Este doblete ocurre por el acoplamiento *spin-órbita* de los electrones del orbital 3d, debido a que su número cuántico secundario o azimutal  $l$ , es distinto que cero ( $l=2$ ), existiendo una interacción entre el momento *orbital* y el momento de *spin*. En esta figura se muestra también la curva correspondiente al a la emisión de fondo (*Background*), debido a los fotoelectrones que experimentan colisiones con electrones de capas superiores o de otros átomos, y el ajuste teórico de los datos correspondientes al doblete (*Envelope*). Se observa que los picos del doblete tienen la suficiente intensidad como para distinguirse del ruido de la medición. Estos picos exhiben un corrimiento químico hacia mayores energías (de aproximadamente 1 eV), el cual puede ser asignado a la formación de aleación, ya que los estados de oxidación de

este metal presentan corrimientos químicos a energías menores con respecto al pico esperado para la Ag pura [45].

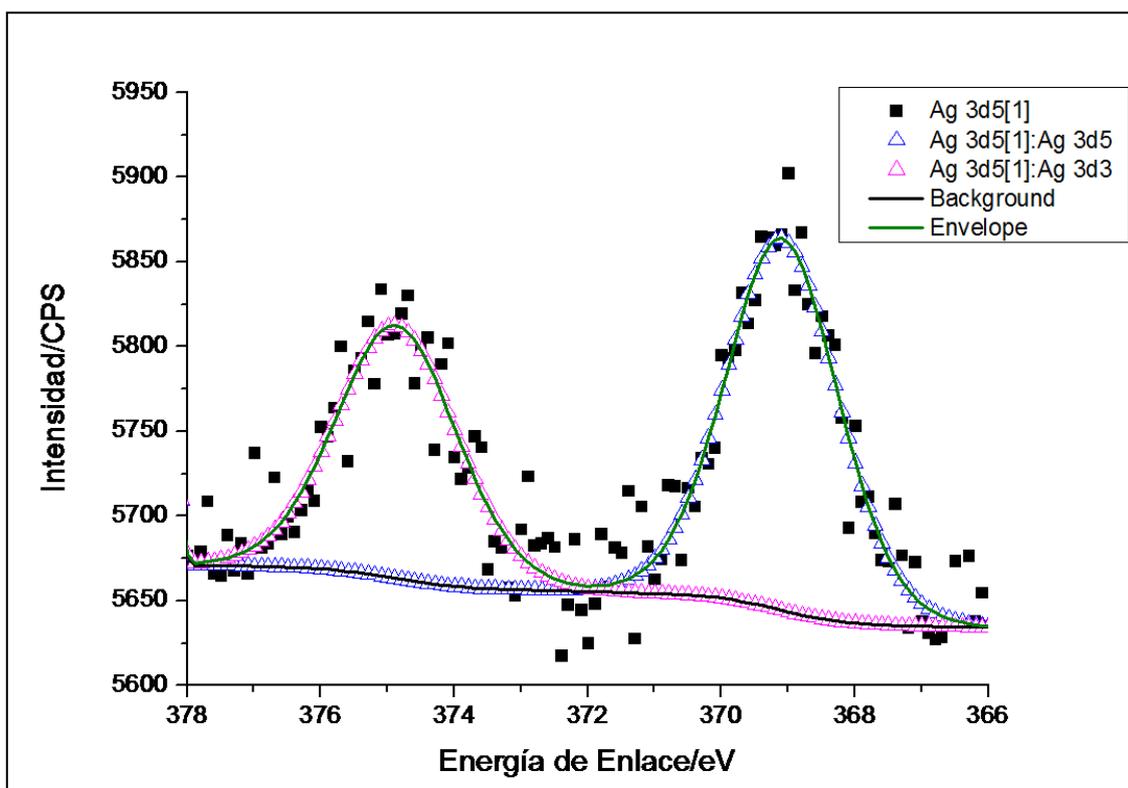


Figura 3.47: Doblete del orbital 3d de la Ag.

En la figura 3.48, que es análoga a la figura 3.47, es posible observar los picos del doblete correspondiente al nivel 3d del Cd. En este caso, también existe un corrimiento de los picos hacia mayores energías, siendo el mismo de aproximadamente 1 eV. Teniendo en cuenta que los óxidos de Cd presentan corrimientos químicos en ambos sentidos con respecto a los picos característicos del metal puro, dependiendo del estado de oxidación del elemento, resulta que, en este caso, el corrimiento observado puede ser asignado tanto a la aleación como a los átomos de Cd en el estado de oxidación + 2 (CdO). De cualquier manera, con la evidencia obtenida de los picos de Ag, existen razones para creer que se trata de la formación de aleación entre la Ag y el Cd. Además el corrimiento esperado para el CdO es inferior a 0,5 eV, mientras que en las mediciones realizadas el desplazamiento es de casi 1 eV. Este análisis de la posición de los picos con respecto a sus posiciones

características, permite inferir la existencia de una aleación Ag-Cd, corroborando los resultados electroquímicos obtenidos. Cabe destacar que estos datos de XPS son preliminares y se deben efectuar más experiencias, modificando por ejemplo la cantidad de Cd depositado en el par bimetálico, para estudiar en mayor profundidad el sistema a través de esta técnica y obtener resultados fehacientes de la formación de aleación.

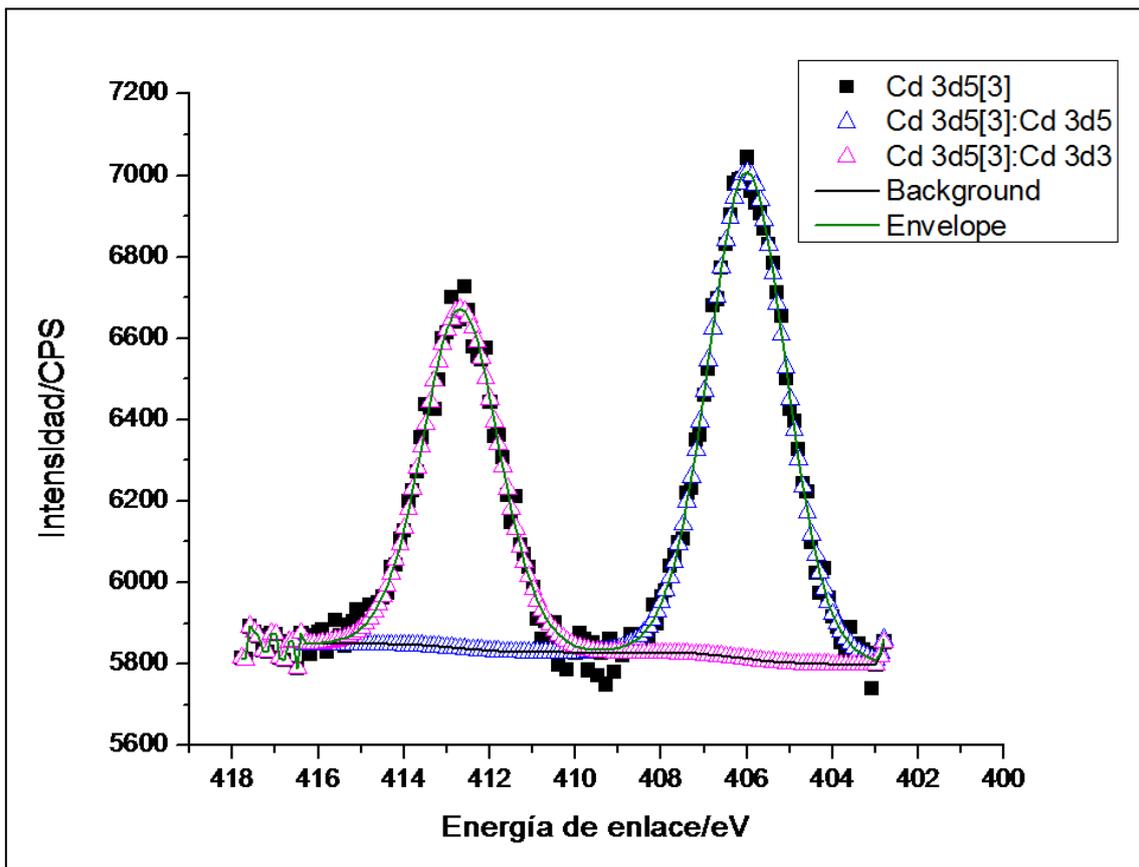


Figura 3.48: Doblete del orbital 3d del Cd.

### 3.9 Estudio teórico de los sistemas Ag/Grafito.

El sistema Ag/Grafito fue estudiado extensamente desde el punto de vista experimental [46-51]. Se han llevado a cabo estudios de la deposición de Ag sobre superficies de grafito por evaporación en condiciones de ultra vacío, en las cuales la formación de monómeros, dímeros y *clusters* de 3 o más átomos, así como islas 2D, fueron caracterizadas por STM [52,53]. Existen también estudios teóricos de la adsorción de Ag sobre la superficie de grafito sin defectos [54-56]. Adicionalmente, Penner y coautores [57] han obtenido nanoalambres de Ag sobre HOPG, siendo estas estructuras de potencial aplicación en el diseño de electrosensores. Para el caso particular de los mesoalambres de Ag, pueden ser utilizados como sensores de vapor de aminas [58].

En la presente sección se muestra el estudio teórico del sistema Ag/Grafito realizado a través de la teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Inicialmente se llevó a cabo el análisis energético de la adsorción de átomos de Ag sobre la superficie de grafito tanto con escalón como sin escalón, y luego fue llevado a cabo el estudio de la estructura electrónica determinando la densidad de cargas y la densidad de estados. El objetivo principal fue estudiar desde un punto de vista teórico la factibilidad de formación de nanoalambres o nanohilos de Ag sobre los bordes de escalón del grafito, debido a su potencial aplicación como electrosensores.

Se evaluó la interacción entre los átomos de Ag y la superficie de grafito (0001) sin defectos y con un escalón en la dirección [0100]. Este último sistema es similar a aquel encontrado en los depósitos electroquímicos de Ag sobre HOPG, donde el sustrato es una superficie compuesta por terrazas planas y escalones. En una primera etapa, fueron optimizados los parámetros de cálculo (*cut off*, *k-points*, *smearing*) para el *bulk* de grafito, calculando propiedades conocidas para el estado basal y comparando estos resultados con datos experimentales de la literatura (ver apéndice).

Luego, fueron construidos los modelos de *slab* para la superficie con y sin defectos (ver apéndice) y sobre ambos tipos de superficies fue estudiada la adsorción de átomos de Ag, determinando los sitios de adsorción más favorables. La energía de adsorción para sistemas con diferente configuración geométrica, fue evaluada con el objetivo de examinar la factibilidad de desarrollar estructuras alineadas como los nanoalambres, sobre la superficie de grafito escalonada. Por último se realizó un análisis de la estructura electrónica, determinando densidades de cargas y densidades de estados.

### 3.9.1 Ag sobre la superficie de grafito sin defectos.

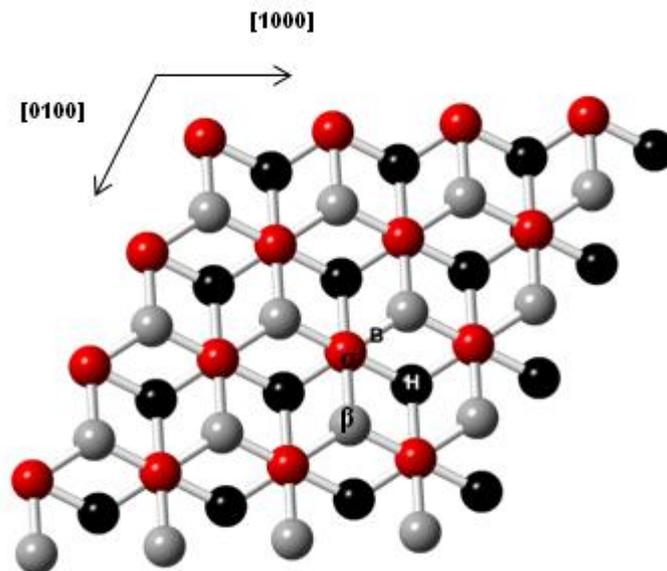
La adsorción de Ag sobre la superficie de grafito (0001) sin defectos fue estudiada utilizando la ecuación 3.4. En la misma  $E_{ads}$ , es la energía de adsorción,  $E_{Ag/Sup}$  y  $E_{Sup}$  son las energías de la superficie de grafito sin defectos con y sin Ag adsorbida, respectivamente y  $E_{Ag}$  corresponde a la energía de un átomo de Ag aislado.

$$E_{ads} = E_{Ag/Sup} - E_{Sup} - E_{Ag} \quad (3.4)$$

Con esta definición una energía de adsorción negativa corresponde a una adsorción estable sobre la superficie.

Inicialmente, la adsorción de un átomo de Ag fue estudiada sobre sitios específicos de la superficie. Para ello, luego de ubicar el átomo de Ag en distintos sitios sobre la superficie, se realizó una optimización de geometría, permitiendo al sistema relajarse con el fin de encontrar la posición más estable para la plata sobre la superficie. La figura 3.49 muestra los diferentes sitios de adsorción estudiados sobre el grafito, indicados como  $\alpha$  y  $\beta$  (sitios *top*), H (sitio *hollow*) y B (sitio *bridge*). Los sitios *Top  $\alpha$*  (círculos rojos) y *Top  $\beta$*  (círculos grises) corresponden, respectivamente, a

posiciones por encima de átomos de C en la superficie, con y sin átomos de C en el plano debajo (representado en círculos negros).



**Figura 3.49:** Vista de arriba de la superficie de grafito, donde los círculos negros representan átomos pertenecientes a la capa inferior, mientras que los círculos rojos y grises representan átomos la capa superior. Los sitios Top  $\alpha$ , Top  $\beta$ , bridge (B) y hollow (H) están indicados en la figura.

La energía de adsorción calculada sobre cada sitio estudiado es negativa, indicando que la adsorción es posible sobre todos los sitios. Sobre el sitio *bridge*, la adsorción es levemente más favorable, sin embargo no se encuentra una diferencia sustancial con las energías de adsorción sobre los sitios *top*. La tabla 3.8 resume las energías de adsorción, la magnetización y parámetros geométricos calculados para la Ag adsorbida sobre los diferentes sitios.

**Tabla 3.8:** Energía de adsorción,  $E_{\text{ads}}$ , energía de adsorción asociada con las fuerzas de van der Waals ( $E_{\text{ads-vdw}}$ ), datos magnéticos y parámetros geométricos asociados con la adsorción de la Ag sobre la superficie de grafito sin defectos calculados con PBE-D2. La magnitud  $d_{\text{Ag-Sup}}$  representa la distancia perpendicular desde la posición de la Ag a la superficie.

Sitio	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$E_{\text{ads-vdw}}(\text{eV})$	$\text{Mag}(\mu_B)$	$d_{\text{Ag-C}, 1^{\text{er}} \text{ vecino}}(\text{Å})$	$d_{\text{Ag-C}, 2^{\text{do}} \text{ vecino}}(\text{Å})$	$d_{\text{Ag-Sup}}(\text{Å})$
<i>Top-<math>\alpha</math></i>	-0,30	-0,48	1,10	2,469	2,884	2,487
<i>Top-<math>\beta</math></i>	-0,30	-0,49	1,01	2,474	2,877	2,474
<i>Hollow</i>	-0,29	-0,48	1,07	3,064	3,064	2,671
<i>Bridge</i>	-0,32	-0,49	0,97	2,582	2,592	2,493

El sitio *Top  $\beta$*  ha sido previamente reportado como el sitio de adsorción más estable a través de cálculos DFT para superficies de grafito fijas y relajadas utilizando funcionales LDA [55,56]. Este sitio, ha sido interpretado como el más estable debido al hecho de que estos átomos de C no están ligados a otro átomo de C perteneciente al plano inferior, entonces los orbitales  $\pi$  están libres para solapar con los orbitales de los átomos de Ag. Con el objetivo de comparar estos resultados con los obtenidos se repitieron los cálculos fijando la superficie y sin considerar la contribución de la energía de dispersión, agregada a los cálculos previos usando la corrección DFT-D2(o PBE-D2) de Grimme [59]. En este caso, se encontró que el sitio *Top  $\beta$*  es el de menor energía de adsorción de la Ag, pero con una energía de adsorción positiva, lo que significa que no ocurre enlace entre la Ag y la superficie de grafito sin la inclusión de la energía de dispersión. También se efectuaron los cálculos de energía de adsorción incluyendo la energía de dispersión pero manteniendo fija la superficie, y en este caso se obtuvo el sitio *Top  $\alpha$*  como sitio más estable. Por lo tanto, el uso del método de corrección para incluir las fuerzas de Van der Waals, el cual predice apropiadamente las fuerzas entre las capas del grafito, influye los cálculos de energía de adsorción. De

todas maneras, las diferencias entre los valores de energía de adsorción son pequeñas, estando dentro del rango de error experimental.

Amft y col. [60] estudiaron la adsorción de un átomo de Ag sobre una superficie de grafeno limpia, contabilizando las interacciones de van der Waals a través de los métodos PBE-D2 y vdW-DF [61]. En estos cálculos, observaron que el método DFT-D2 de Grimme sobreestima la energía de adsorción de la Ag sobre grafeno aproximadamente 0,5 eV, comparado con el método vdW-DF. Granatier y col. [62] también llevaron a cabo cálculos de energía de adsorción de la Ag sobre una capa de grafeno limpia a través del método vdW-DF, obteniendo para la energía de adsorción valores de aproximadamente 0,2 eV, similares a los obtenidos por Amft y col. [60].

En los cálculos presentados, los métodos PBE-D2 y vdW-DF2 [63] fueron empleados para calcular las energías de adsorción de un átomo de Ag sobre una superficie de grafito de tres capas sin defectos. En el caso de la utilización de PBE-D2, la diferencia entre los valores de energías de adsorción calculados y los reportados en literatura para adsorción de Ag sobre grafeno, es del orden de 0,1 eV, es decir mucho menor a la hallada por Amft [60]. Observando la contribución a la energía de adsorción para las fuerzas de van der Waals ( $E_{\text{ads-vdw}}$ ) en la tabla 3.8, se puede deducir que la estabilización del sistema es dominada por fuerzas de dispersión. Esta conclusión fue también obtenida por otros autores, que no hallaron enlace entre la Ag y la superficie de grafeno sin la contribución de las fuerzas de van der Waals [60,62,64]. Por lo tanto, se puede deducir que esta mejor concordancia entre la energía de adsorción calculada con ambos métodos sobre la superficie de grafito comparada con la gran diferencia observada sobre grafeno; es debida a la repulsión coulombiana que ocurre entre los átomos de Ag y C en la superficie de grafito, la cual compensa el término atractivo de energía del modelo semiempírico propuesto por Grimme [59] cuando se tiene en cuenta las fuerzas de van der Waals. Los valores de las energías de adsorción para la Ag sobre grafito calculadas con el método vdW-DF2 son mostradas en la tabla 3.9. Se

puede observar en estos resultados arrojan valores que coinciden mejor con las energías de adsorción de un átomo de Ag adsorbido sobre grafeno [60,62,64]. Estas predicciones son también muy similares a las reportadas por otros autores [65] para grafito.

**Tabla 3.9:** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y datos magnéticos asociados con la adsorción de Ag sobre la superficie de grafito sin defectos, calculados con vdW-DF2.

Sitio	$E_{ads}$ (eV)	Mag( $\mu_B$ )
<i>Top-<math>\alpha</math></i>	-0,21	1,00
<i>Top-<math>\beta</math></i>	-0,24	1,01
<i>Hollow</i>	-0,20	0,98
<i>Bridge</i>	-0,23	1,00

### 3.9.2 Ag sobre la superficie de grafito escalonada.

Con el objetivo de explorar la deposición de Ag sobre la superficie de grafito escalonada, se estudiaron diferentes sistemas formados por la superficie escalonada con cantidades crecientes de átomos de Ag adsorbidos en distintas configuraciones geométricas. Para el cálculo de la energía de adsorción fue utilizada la ecuación 3.5, que es una generalización de la ecuación 3.4, donde  $E_{Ag^n/Sup}$  y  $E_{sup}$  corresponden en este caso a la energía de la superficie del grafito con escalón con y sin  $n$  átomos de Ag adsorbidos,  $n_{Ag}$  es el número de átomos de Ag adsorbidos, y  $E_{Ag}$ , como se mencionó anteriormente, es la energía de un átomo de Ag aislado. Al igual que en la ecuación 3.4, un valor de energía negativo corresponde a una adsorción estable de la Ag sobre la superficie de grafito con escalón. Para evaluar la estabilidad del crecimiento de los nanoalambres de Ag sobre el escalón, se definió la energía de formación del nanoalambre,  $E_{f-na}$ , cuya expresión está dada por la ecuación 3.6.

$$E_{ads} = E_{Ag_n/Sup} - E_{Sup} - n_{Ag}E_{Ag} \quad (3.5)$$

$$E_{f-na} = [E_{(Ag_n/Esc)} + E_{(Sup)}] - [E_{(Ag_{n-1}/Esc)} + E_{(Ag_1/Terraza)}] \quad (3.6)$$

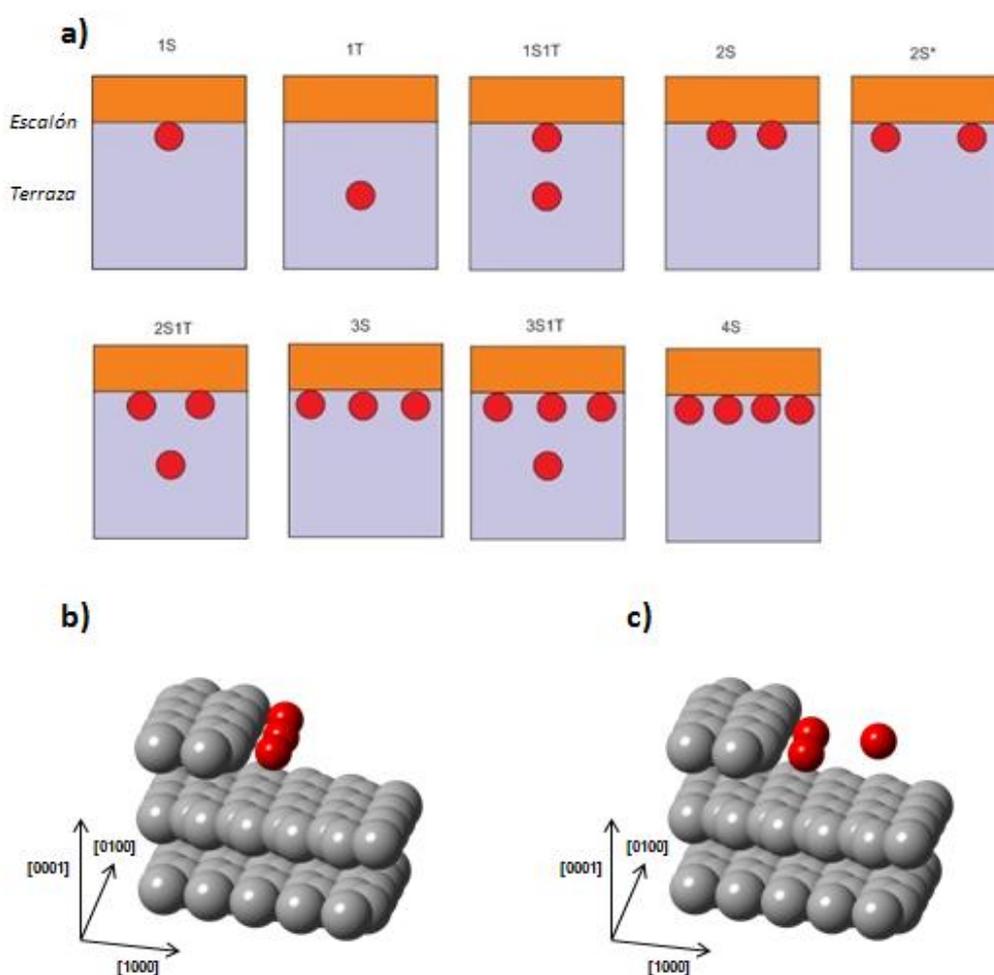
$E_{f-na}$  determina la facilidad con que un nanoalambre  $Ag_n$  se forma sobre el escalón a partir de un nanoalambre  $Ag_{n-1}$  sobre el escalón y un monómero de Ag adsorbido sobre la terraza.  $E_{(Ag_n/Esc)}$  y  $E_{(Ag_{n-1}/Esc)}$  son, respectivamente, la energía de un nanolambre de Ag de  $n$  y  $n-1$  átomos sobre el escalón,  $E_{(Sup)}$  es la energía de la superficie escalonada y  $E_{(Ag_1/terrazza)}$  es la energía de un átomo de Ag adsorbido en la terraza. Un valor negativo de esta energía indicaría una tendencia favorable para la formación del nanoalambre.

En una primera etapa, dos posibles sitios de adsorción fueron considerados para el primer adátomo de Ag: en la terraza y en la vecindad del escalón. De esta manera, se encontró que el sitio más favorable es sobre el escalón con una energía de adsorción de -3,05 eV, casi 0,3 eV más estable que la adsorción en la terraza (-2,75 eV). Este comportamiento, es debido en principio al hecho de que el átomo de Ag puede interactuar con más átomos de C en el escalón.

Al sistema con un átomo en el escalón, se le adicionó otro átomo de Ag, y por lo tanto tres sitios diferentes de adsorción fueron considerados, en la terraza, en el escalón cerca del primer átomo de Ag y en el escalón separado del primer átomo de Ag. En este caso, el átomo de Ag prefiere adsorberse junto al otro átomo de Ag en el escalón.

Consecutivamente los otros sistemas fueron construidos siguiendo el mismo procedimiento, esto es, manteniendo la configuración más estable y buscando los sitios de adsorción más favorables para un átomo de Ag extra, siempre considerando la posibilidad de adsorción sobre el escalón y sobre la terraza. Se continuó con este

proceso hasta alcanzar un sistema consistente en cuatro átomos de Ag sobre la superficie. Para describir los sistemas se usó la siguiente nomenclatura. Un número seguido por la letra S, indica el número de átomos de Ag en el escalón, un número seguido por la letra T, indica el número de átomos de Ag en la terraza. El caso 2S\* representa al sistema consistente de dos átomos de Ag en el escalón pero apartados entre ellos, con el fin de evaluar la tendencia de los átomos de Ag en el escalón a interactuar entre ellos. La figura 3.50 (a), muestra una representación esquemática de todos los sistemas previamente descritos, (b) y (c) muestran los sistemas 3S y 2S1T, respectivamente. La tabla 3.10 resume los datos de energía, magnetización y los parámetros geométricos para los diferentes sistemas estudiados.



**Figura 3.50:** (a) Representación esquemática de los diferentes sistemas. (b) Nanoalambre de Ag de tres átomos sobre el escalón (3S). (c) Estructura de dos adátomos de Ag sobre el escalón y otro sobre la terraza (2S1T).

**Tabla 3.10:** Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), energía de adsorción asociada con la fuerzas de van der Waals ( $E_{ads-vdw}$ ), energía de formación del nanoalambre ( $E_{f-na}$ ), datos magnéticos y parámetros geométricos asociados con la adsorción de Ag sobre la superficie de con escalón en la dirección [0100], calculados con PBE-D2.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads-vdw}$ (eV)	$E_{f-na}$ (eV)	Mag ( $\mu_B$ )	$d_{Ag-C, 1^{er} \text{ vecino}}$ sobre terraza (Å)	$d_{Ag-C, 1^{er} \text{ vecino}}$ sobre escalón (Å)	$d_{Ag-Ag}$ (Å)
1S	-3,05	-0,54	-	5,14	2,871	2,106	-
1T	-2,75	-0,54	-	4,85	2,698	-	-
2S*	-6,24	-1,07	-	4,45	2,970	2,104	4,922
2S	-6,49	-1,03	-0,70	4,45	3,064	2,113	2,855
1S1T	-5,91	-0,95	-	4,44	3,275	1,902	2,485
3S	-10,01	-1,67	-0,77	5,00	3,113	2,123	3,198
2S1T	-8,82	-1,59	-	3,07	3,150	2,124	3,657
4S	-12,41	-2,10	-0,99	4,45	2,687	2,166	2,702
3S1T	-10,37	-2,00	-	5,53	3,156	2,173	3,463

Como se mencionó anteriormente, la energía de adsorción para el sistema 1S es más negativa que para el sistema 1T, indicando una preferencia del átomo de Ag de ubicarse sobre el escalón. Este comportamiento se repite en los sistemas con dos, tres y cuatro átomos, sugiriendo una tendencia de los átomos de adsorberse sobre el escalón en lugar de ubicarse sobre la terraza, resultando en la formación de nanoalambres sobre los escalones del grafito. En particular, para el caso de dos átomos de Ag adsorbidos sobre el escalón, 2S es más estable que 2S\*, lo cual indica también que cuando los átomos se ubican sobre el escalón, prefieren permanecer cercanos el uno al otro minimizando la energía al interactuar entre ellos.

Con el objetivo de verificar esta tendencia con un método alternativo, se calculó la energía de formación de nanoalambre para 2 átomos de Ag sobre la superficie con escalón, utilizando el método vdW-DF2. Este método como se describió anteriormente, permite obtener predicciones de la adsorción de la Ag sobre grafito con mayor exactitud que el método PBE-D2. Debido a la dificultad de encontrar valores de referencia que permitan determinar la confiabilidad de los valores de energías

obtenidos para superficies escalonadas, se compararon los resultados con un método alternativo cuya veracidad en la estimación de la interacción Ag-C ha sido corroborada en este estudio y en trabajos previos reportados en la literatura, y lo hace adecuado para testear las energías calculadas. La energía de adsorción calculada y la energía de formación del nanoalambre son mostradas en la tabla 3.11. Al comparar los valores obtenidos, se observó que el método PBE-D2 arroja valores de energías de adsorción absolutos que difieren en mayor cantidad con el método vdW-DF2, en relación con las diferencias observadas para la adsorción de un átomo de Ag sobre la superficie de grafito sin defectos. Sin embargo, se debe considerar que los valores de energías calculados difieren en un orden de magnitud para la adsorción de Ag sobre la superficie con y sin defectos. Por lo cual una comparación más apropiada entre ambos métodos, aplicados a la superficie con y sin defectos, es en términos de diferencias relativas, (i.e.  $E_{ads}$  calculada con PBE-D2 menos  $E_{ads}$  calculada con vdW-DF2 dividido  $E_{ads}$  calculada con vdW-DF2). De esta forma, la diferencia entre ambos métodos sobre la superficie con escalón decrece considerablemente con respecto a los cálculos realizados sobre la superficie sin defectos. Para la superficie sin defectos la diferencia relativa es aproximadamente de un 50%, mientras que para la superficie con escalón, es de aproximadamente un 20%. Esta disminución puede ser entendida si se observan los valores de energías de adsorción correspondientes a las fuerzas de dispersión en la tabla 3.10. Esta energía es solamente una fracción menor a 0,2 de la energía total, lo cual significa que la naturaleza del enlace en el caso de una superficie con escalón con los adátomos de Ag es más química que física. Por lo cual, en este caso la sobreestimación encontrada utilizando el método PBE-D2 para la interacción física entre los átomos de Ag y C, no afecta del mismo modo. A pesar de existir cierta discrepancia entre los dos métodos en las energías calculadas, ambos predicen la posibilidad de formación de nanoalambres, aunque la fuerza impulsora predicha por el método PBE-D2 es mayor.

**Tabla 3.11:** Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), energía de formación del nanoalambre ( $E_{f-na}$ ), asociados con la adsorción de la Ag sobre la superficie de grafito con escalón en la dirección [0100], calculados con vdW-DF2.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$E_{f-na}$ (eV)
1S	-2,60	-
1T	-2,45	-
2S*	-5,18	-
2S	-5,30	-0,25
1S1T	-4,85	-

Por otro lado, con el objetivo de discernir si existe un aporte en la discrepancia entre ambos métodos, proveniente de la interacción entre los átomos de Ag, la misma fue investigada calculando las energías de unión de dímeros de Ag aislados. Para estos cálculos, se utilizó una celda de  $10 \times 10 \times 10$  Å y una malla de puntos k compuesta solamente por el punto  $\Gamma$ . Los resultados dieron una energía de unión de -1,76 eV para el método PBE-D2 con una distancia de equilibrio de enlace,  $r_{Ag-Ag} = 2,59$  Å, y en el caso del método vdW-DF2 se obtuvo -1,74 eV y  $r_{Ag-Ag} = 2,65$  Å. Basados en estos valores, ambos métodos arrojaron resultados similares para cuantificar la interacción Ag-Ag y están en satisfactoria concordancia con los valores experimentales de -1,65 eV [66] y  $r_{Ag-Ag} = 2,53$  Å [67]. Por lo cual la principal diferencia entre ambos métodos para la estimación de las energías de formación de nanoalambres proviene de la interacción Ag-C.

La energía de formación negativa para cada nanoalambre a través de la ecuación 3.6, indica una ganancia energética cuando el nanoalambre  $Ag_n$  sobre el escalón en la superficie comparado con el nanoalambre  $Ag_{n-1}$  sobre el escalón y un átomo aislado adsorbido sobre la terraza. Entonces, debido a que la adsorción es posible tanto en el escalón como en la terraza, como puede ser apreciado por las energías de adsorción negativas en la Tabla 10, es posible para los átomos de Ag adsorberse en las terrazas y luego difundir superficialmente a los escalones donde alcanza la configuración más estable.

La distancia del enlace Ag-C es más pequeña cuando la Ag se adsorbe sobre el escalón que cuando se localiza en las terrazas, sugiriendo una interacción más fuerte entre los átomos de Ag y C sobre los escalones. Este fuerte enlace entre ellos lleva a una mayor estabilidad. La distancia promedio entre los átomos de Ag, es también menor cuando los átomos se localizan sobre el escalón.

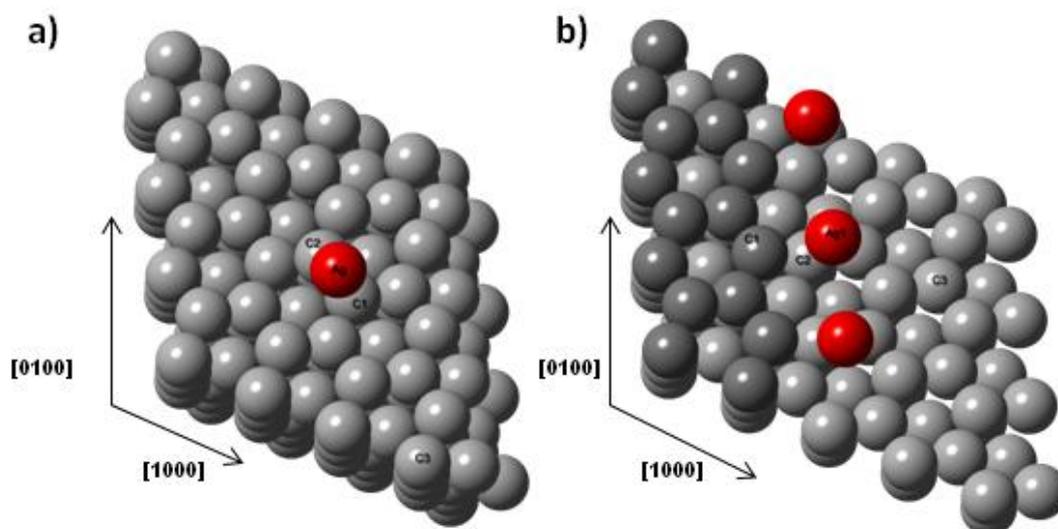
### 3.9.3 Análisis de la estructura electrónica.

Las densidades de carga para los diferentes sistemas se determinaron empleando el análisis de Bader [68]. En todos los casos se observa una transferencia de carga desde los adátomos de Ag a los átomos de C superficiales. La cantidad de carga transferida es mayor cuando los átomos de Ag están adsorbidos sobre el escalón ( $\sim 0,4 e^-$ ) que cuando se adsorben sobre la superficie sin defectos ( $\sim 0,2 e^-$ ), lo cual refleja el fenómeno de adsorción química además de interacciones de dispersión en el caso de la superficie escalonada. La Tabla 3.12 muestra las cargas computadas sobre átomos seleccionados para la superficie sin defectos antes y después de la adsorción de Ag sobre diferentes sitios. C1 y C2 indican átomos de carbono que son primeros vecinos de la Ag, y C3 es un átomo de carbono distante del átomo de Ag. C1 y C3 son carbonos del tipo  $\beta$  mientras que C2 es un carbono tipo  $\alpha$ . Para la superficie limpia sin defectos, la carga en C1 y C3 es levemente positiva, mientras que en C2 es negativa probablemente debido a la interacción con el átomo de carbono en el plano debajo. Cuando un átomo de Ag se adsorbe sobre la superficie, en todos los casos, hay una transferencia de carga desde el átomo de Ag a sus vecinos más cercanos, C1 y C2. La mayor transferencia ocurre hacia C1, el cual incrementa su carga aproximadamente  $0,18 e^-$ . La figura 3.51 (a) muestra el átomo de Ag adsorbido en un sitio bridge sobre la superficie sin defectos, y también se indican los átomos de carbono C1, C2 y C3. Debido a que las energías de adsorción calculadas en la sección previa no son negativas sin la contribución de las fuerzas de dispersión, esta transferencia de carga no es suficiente para apantallar la repulsión de los núcleos y

ocurre solamente por la proximidad de los átomos adsorbidos sobre la superficie. Este comportamiento es consistente con el hecho de que los sitios con mayor transferencia de carga son aquellos con la Ag adsorbida a una distancia de equilibrio más cercana a la superficie (ver tabla 3.8 y 3.12).

**Tabla 3.12:** Cargas netas para átomos seleccionados cuando un átomo de Ag es adsorbido sobre diferentes sitios sobre la superficie de grafito (0001).

Sitio	C1	C2	C3	Ag
<i>Superficie limpia</i>	0,100	-0,097	0,100	-
<i>Bridge</i>	-0,085	-0,189	0,106	0,218
<i>Top-alfa</i>	-0,077	-0,149	0,102	0,217
<i>Hollow</i>	-0,087	0,074	-0,086	0,143



**Figura 3.51:** (a) Superficie de grafito sin defectos con un adátomo de Ag sobre un sitio Bridge y (b) Nanoalambre de 3 Ag sobre la superficie escalonada de grafito. Los átomos de Ag y C tomados como referencia para los cálculos de carga están indicados en la figura.

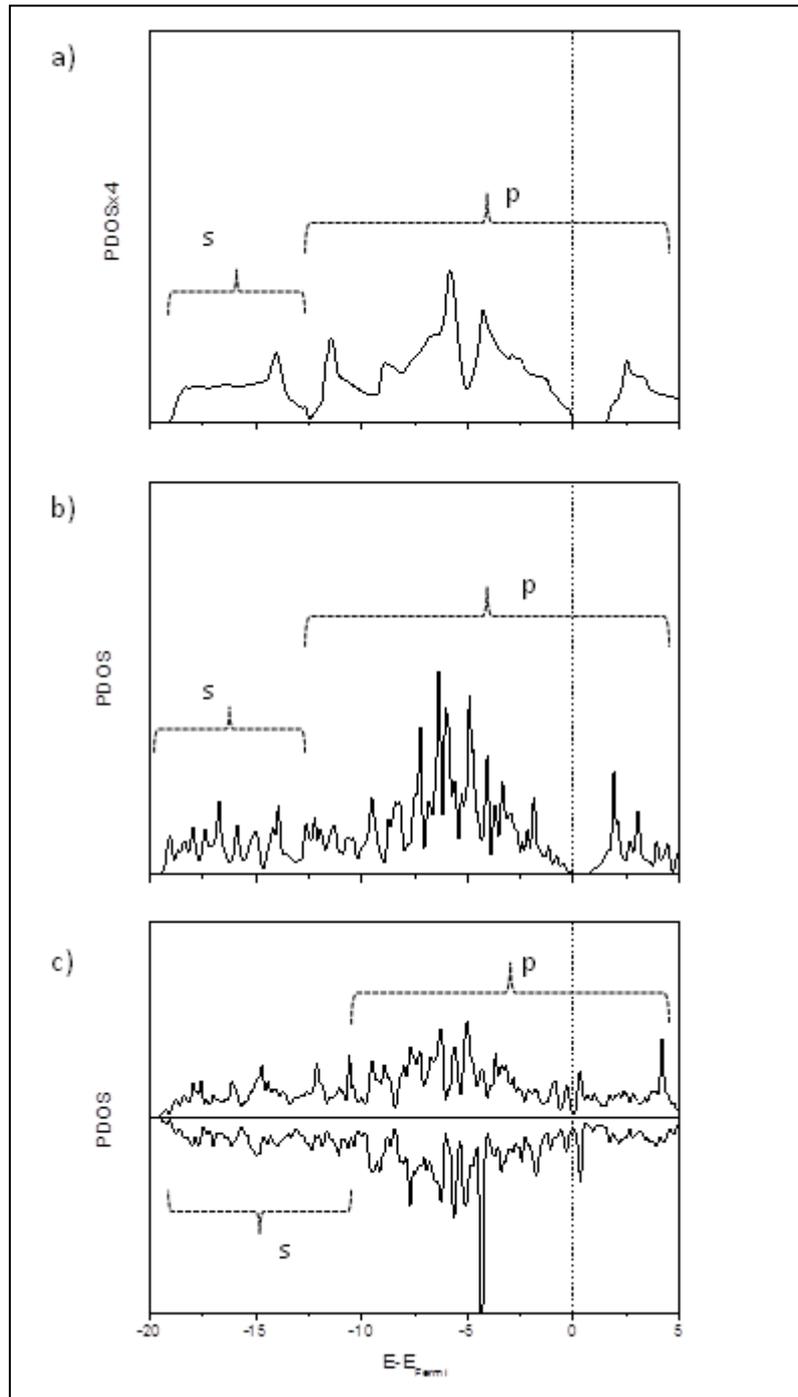
Para la superficie escalonada, la Tabla 3.13 muestra las cargas calculadas para cada sistema estudiado. En este caso, C1 y C2 indican átomos de carbono que son primeros vecinos a la Ag, ubicados respectivamente sobre el escalón y sobre la terraza, y C3 es un átomo de C distante de la Ag, como se puede observar en la figura 3.51 (b). El adátomo de Ag también queda cargado positivamente cuando es adsorbido sobre la superficie con escalón, con una mayor transferencia electrónica que sobre la superficie sin defectos. Para los diferentes sistemas estudiados, el átomo de Ag pierde desde 0,26 a 0,44  $e^-$  hacia sus C vecinos.

**Tabla 3.13:** Cargas netas para átomos seleccionados cuando los átomos de Ag se adsorben sobre la superficie de grafito (0001) con un escalón en la dirección [0100].

Sistema	C1	C2	C3	Ag	Ag sobre terraza
Superficie limpia	-0,087	-0,010	0,026	-	-
1T	-0,026	-0,086	0,067	-	0,444
1S	-0,106	-0,124	-0,081	0,425	-
2S	-0,112	-0,120	0,021	0,345	-
2S*	-0,087	-0,106	0,020	0,407	-
1S1T	-0,117	-0,117	0,019	0,361	0,344
3S	-0,112	-0,110	0,018	0,314	-
2S1T	-0,104	-0,015	0,004	0,362	0,236
4S	-0,123	-0,054	-0,088	0,288	-
3S1T	-0,111	-0,111	-0,001	0,258	0,272

La Figura 3.52 muestra las curvas de densidad de estados total para el *bulk* de grafito y la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre átomos de la superficie para la superficie limpia con y sin defectos. Los picos correspondientes al orbital *s* son observados en rango de menor energía con respecto a la  $E_f$ , entre -20 y -10 eV, mientras que los orbitales *p* se hallan a mayores energías, entre -10 y 13 eV. Hay un pequeño *band gap* de aproximadamente, 1,3 eV, para el *bulk* de grafito, el cual es

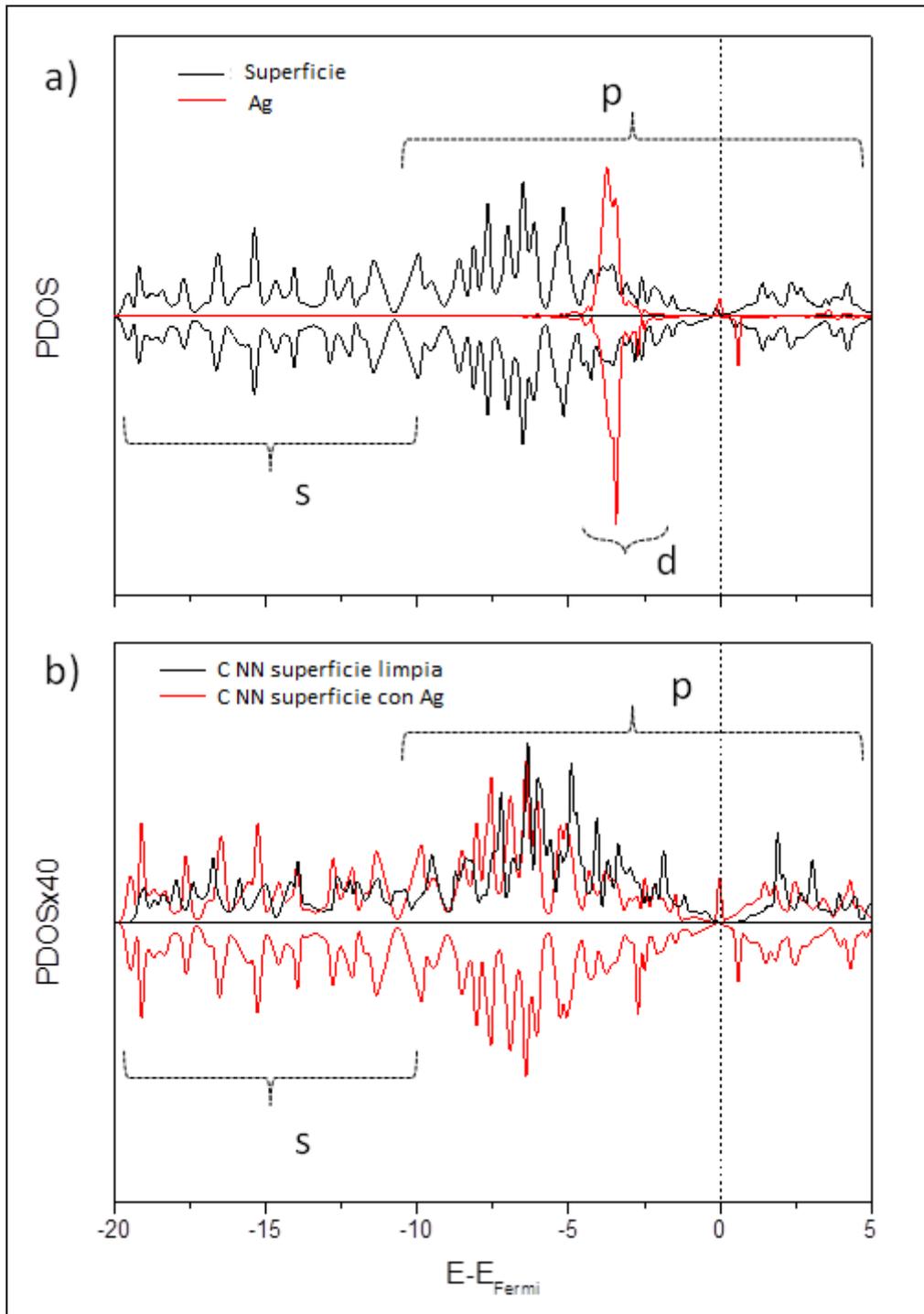
menor para la superficie sin escalón, y desaparece en la superficie con escalón, como se puede ver en la Figura 3.52 (c).



**Figura 3.52:** (a) Densidad de estados total para el bulk de grafito, (b) PDOS sobre los átomos de la superficie (0001) limpia sin defectos y (c) PDOS sobre los átomos de la superficie (0001) limpia con escalón en la dirección [0100].

Para la Ag adsorbida sobre la superficie sin defectos, PDOS sobre la superficie es presentada en la figura 3.53 (a). Aproximadamente a -3,5 eV, se observa un pico

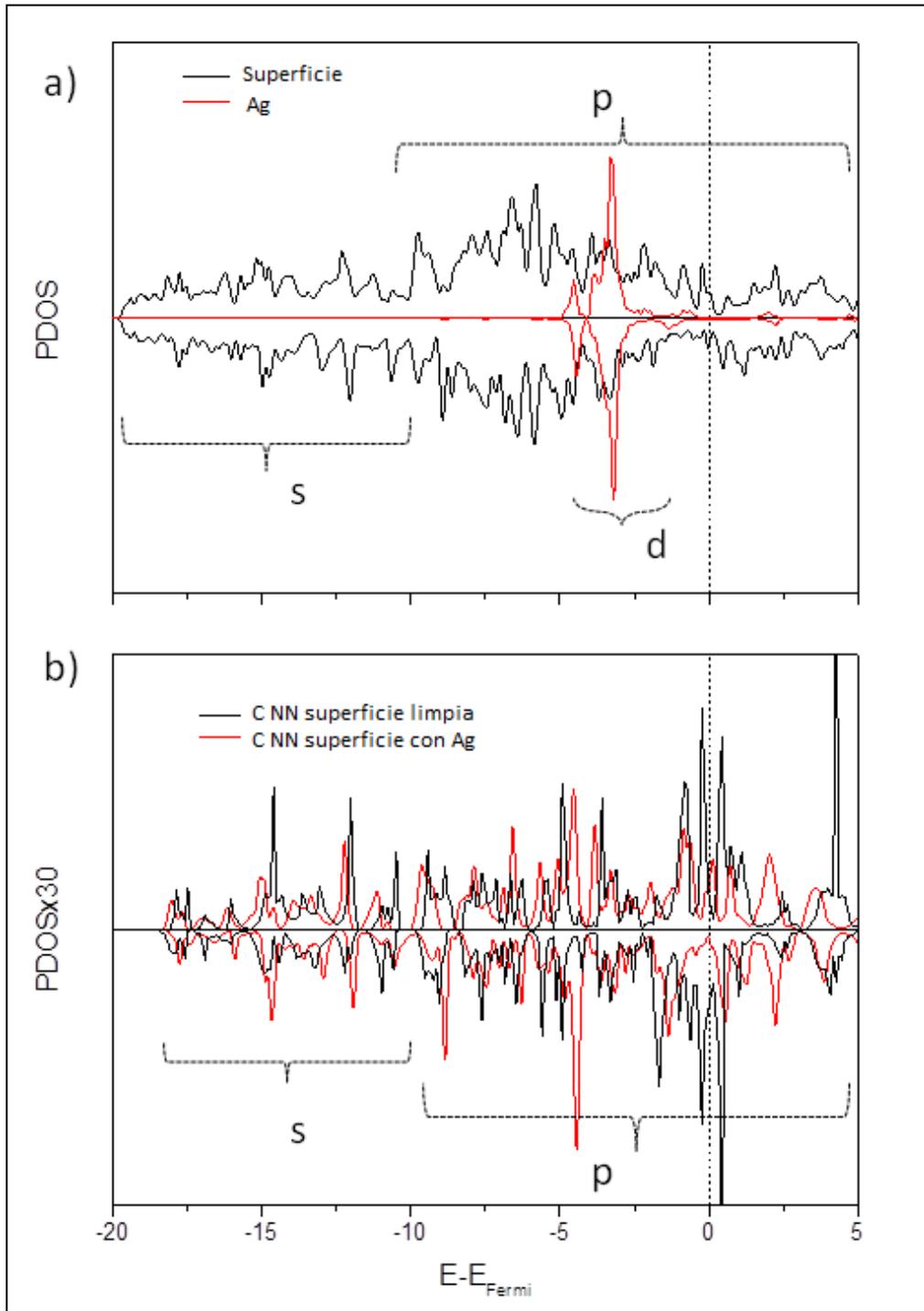
correspondiente a los estados  $d$  Ag, el cual interactúa con los orbitales  $p$  C dentro de la banda de valencia. La figura 3.53 (b) muestra la PDOS sobre un C primer vecino (NN) a la Ag antes y después de la adsorción. Los estados ocupados se corren a menores energías y la diferencia en las contribuciones en *spin up* y *down* a la PDOS, debajo de la  $E_f$ , influye para el incremento el momento magnético.



**Figura 3.53:** PDOS sobre (a) los átomos de la superficie sin defectos con un adátomo de Ag, (b) átomo C NN en la superficie sin defectos, antes y después de la adsorción de Ag.

La figura 3.54 muestra la PDOS sobre los átomos de la superficie y sobre el átomo C primer vecino a la Ag en la superficie escalonada. En este caso, una región más amplia de aproximadamente 4,5 eV corresponde a los orbitales *d* Ag, resultando

en una interacción más fuerte entre la Ag y los átomos de C sobre la superficie de grafito.



**Figura 3.54:** PDOS sobre (a) los átomos de la superficie para la superficie escalonada con un adátomo de Ag, (b) átomo C NN en la superficie escalonada antes y después de la adsorción de Ag.

Como conclusiones y resumen de esta sección se puede decir, que con respecto a la adsorción de átomos de Ag sobre la superficie de grafito, estudiada con cálculos basados en DFT, se encontró que el sitio *bridge* es el más favorable para la adsorción en la superficie sin defectos, sin embargo los otros sitios, también son estables. El valor de las energías de adsorción calculadas cambian cuando la corrección de Van der Waals no es considerada, alterando el orden de preferencia de los sitios de adsorción. Los valores de la energía de adsorción crecen en consideración cuando la adsorción ocurre sobre una superficie con escalón. En este caso, los adátomos de Ag prefieren estar sobre el escalón en lugar de ubicarse en las terrazas. Adicionalmente, cuando los átomos se ubican sobre el escalón, prefieren permanecer cercanos entre ellos, haciendo posible la formación de estructuras en forma de nanoalambres de diferentes longitudes, dependiendo de la magnitud del escalón. Además, la adsorción de cantidades mayores de átomos de Ag en el escalón lleva a estructuras más estables. Se observa una transferencia de carga de los átomos de Ag hacia a los átomos de C en la superficie. Esta transferencia es mayor para la superficie escalonada cuando los átomos de Ag se cargan positivamente y la mayor transferencia de  $e^-$  ocurre hacia el átomo de C debajo del átomo de Ag en lugar de hacia el átomo de C sobre el escalón. El análisis por PDOS muestra un incremento de los estados ocupados correspondiente a los orbitales *d* Ag para el caso de la Ag adsorbida sobre el escalón, generando una estructura más estable.

### 3.10 Estudio teórico del sistema Cd/Ag.

En la presente sección se estudió el sistema Cd/Ag desde el punto de vista teórico. Se enfocó la atención en la adsorción del Cd sobre superficies de Ag (111) y (100), que son las más utilizadas para analizar el proceso de UPD de Cd sobre sustratos de Ag [33,34,37]. La deposición UPD de Cd sobre Ag(111) y Ag(100) ocurre en forma epitaxial, comenzando con la deposición de monocapas expandidas, que luego dan lugar a monocapas compactas por medio de una transición de fase de

primer orden[33,69,70]. Las monocapas formadas suelen ser inestables y dan lugar a la formación de aleaciones superficiales [34,35,37]. Hay evidencia de que de estos procesos se inician sobre los defectos superficiales del sustrato a bajos recubrimientos o altos subpotenciales, mientras que en el caso de altos recubrimientos o bajos subpotenciales, la formación de aleación es independiente de las inhomogeneidades en la superficie, como la densidad de escalones monoatómicos [69]. Por lo cual, se realizó el estudio de la factibilidad de formación de aleación a partir de cálculos DFT, mediante un modelo que no contiene heterogeneidades en la superficie y que en principio representa la situación a bajos subpotenciales.

Cabe destacar que en los procesos UPD se forma hasta una sola monocapa completa, aunque en algunos casos se forman hasta dos monocapas debido a la estabilización producida por adsorción de aniones, especialmente sulfatos [33,42,43]. Aunque por simplicidad, los cálculos fueron efectuados en el vacío y sin la inclusión de un campo eléctrico en la interfase.

### 3.10.1 Adsorción de Cd sobre Ag(111) y Ag(100).

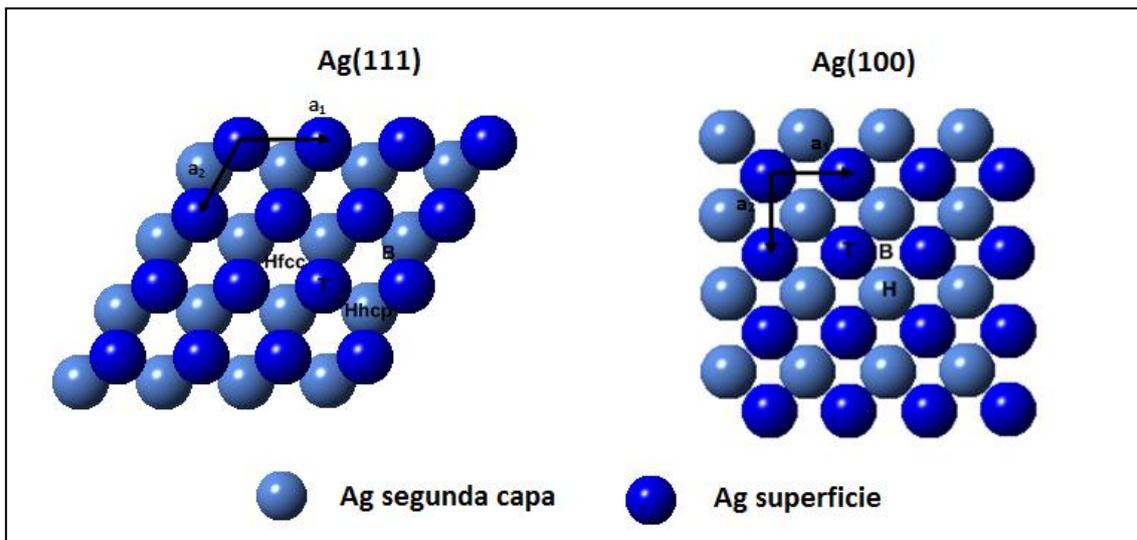
Se evaluó la energía de adsorción para una superficie (100) y (111) de Ag sobre distintos sitios característicos de estas superficies, tanto para adátomos como para la monocapa completa, con el fin de dilucidar los factores intervinientes en estos procesos en el vacío. Para el cálculo de la energía de adsorción o unión absoluta del adátomo o monocapa de Cd sobre la superficie de Ag se utilizaron las ecuaciones 3.6a y 3.6b respectivamente.

$$E_{ad_{adat}} = \frac{E_{Cd_{adat}/SupAg} - E_{SupAg} - E_{Cd}}{n_{Cd}} \quad (3.6 a)$$

$$E_{ad_{mon}} = \frac{E_{Cd_{mon}/SupAg} - E_{SupAg} - n_{Cd}E_{Cd}}{n_{Cd}} \quad (3.6 b)$$

En estas ecuaciones,  $E_{Cd_{adat}/SupAg}$  y  $E_{Cd_{mon}/SupAg}$  son las energías de la superficie de Ag con Cd adsorbido, adátomo y una monocapa de recubrimiento unitario, respectivamente,  $E_{SupAg}$  es la energía de la superficie de Ag,  $E_{Cd}$  es la energía de un átomo de Cd aislado y  $n_{Cd}$  es número de átomos de Cd.

La tabla 3.14 resume las energías de adsorción calculadas para cada caso. Los sitios de adsorción utilizados para los cálculos son esquematizados en la figura 3.55.



**Figura 3.55:** Esquema de los sitios de adsorción sobre la superficie Ag(111) y Ag(100).

**Tabla 3.14:** Energías de adsorción del adátomo y monocapa de Cd sobre superficies de Ag (111) y (100).

Sistema	$E_{ads\ adat}(eV/at.)$	$E_{ad\ mon}(eV/at.)$
Sup 111	Top	-0,478
	Bridge	-0,649
	Hollow-fcc	-0,688
	Hollow-hcp	-0,687
Sup 100	Top	-0,444
	Bridge	-0,562
	Hollow	-0,759

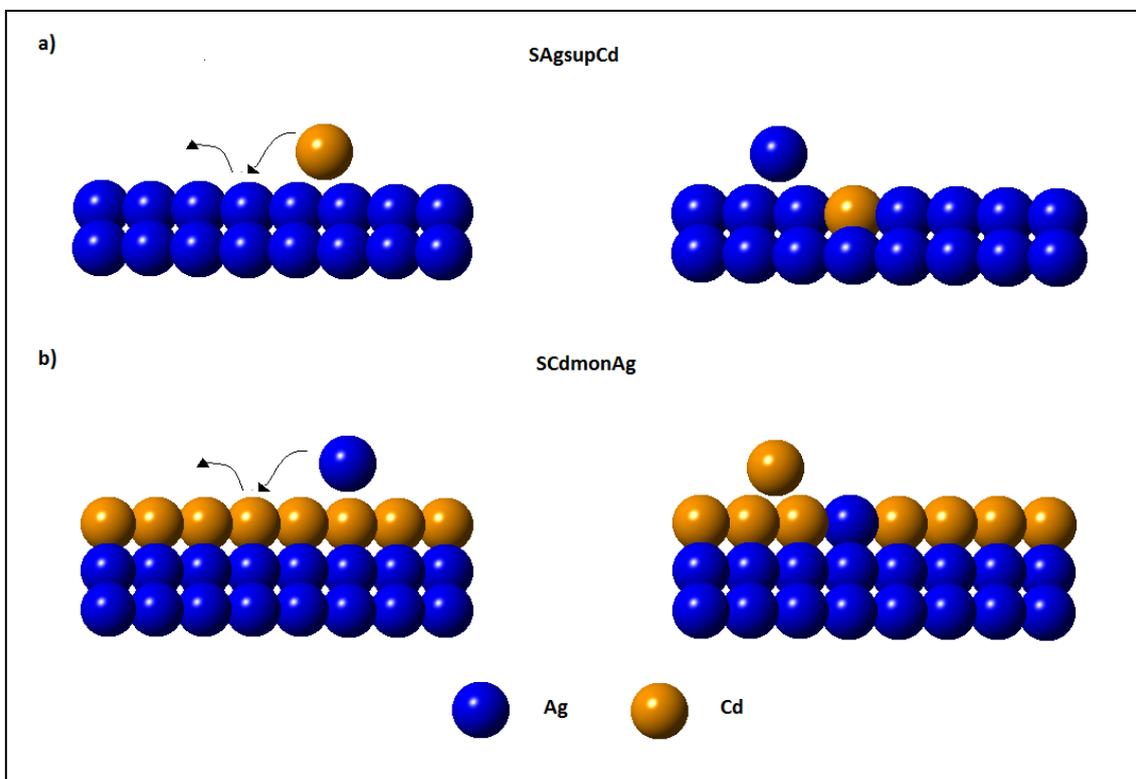
Estos cálculos muestran que las energías de adsorción son notablemente más estables al formar la monocapa, lo cual indica que existe una ganancia energética debido a la interacción electrónica entre los átomos vecinos en la monocapa que

favorece la formación de la misma. Esta estabilización, también explica la mayor amplitud en la diferencia entre la energía de adsorción de un adátomo y la monocapa para la superficie (111) y (100), debido a la estructura de las mismas. La primera tiene una estructura hexagonal compacta y la segunda cuadrada rotada, por lo tanto la primera contiene una mayor cantidad de átomos vecinos. Por otro lado, se observa que otro efecto estabilizador de los átomos adsorbidos, es la coordinación entre los átomos de Cd adsorbidos y los de Ag en la superficie. Este efecto se puede apreciar en la adsorción de un adátomo de Cd en el sitio *Hollow* sobre la superficie (111), que es menos negativo que sobre el sitio *Hollow* en la superficie (100). Nuevamente la diferencia en la estructura juega un papel importante, otorgándole en este caso una mayor coordinación, entre el Cd y los átomos de Ag, al sistema con la superficie en el plano (100), ya que en este último caso se tiene 4 primeros vecinos. El sitio más estable resultó ser el *Hollow* para la superficie (100) tanto para la formación de la monocapa, como para un adátomo, mientras que para la superficie (111) la posición *Hollow-hcp* es la más estable para la formación de la monocapa, y para un adátomo, los sitios *Hollow-hcp* y *Hollow-fcc* son igualmente, los más estables.

### 3.10.2 Formación de aleaciones superficiales Cd-Ag sobre Ag(111) y Ag(100).

Existe extensa evidencia en la literatura que los sistemas que exhiben UPD presentan inestabilidad de las monocapas formadas, dando lugar a la formación de aleaciones superficiales [33-35,37,38]. Estas aleaciones ocurren por el intercambio de sitios entre los átomos adsorbidos y los de la superficie, como también, por la interdifusión entre los metales intervinientes. En esta sección se pretende obtener información sobre los mecanismos intervinientes en la formación de aleaciones 2D entre la Ag y el Cd en las superficies de Ag(111) y Ag(100) desde el punto de vista energético. Se consideraron dos mecanismos de formación de aleación superficial, el Cd puede introducirse sobre la superficie de Ag a través de vacancias o sustituir átomos de la misma (Figura 3.56 a)); o también durante el proceso de formación de la

monocapa de Cd, la Ag puede incorporarse dentro de la monocapa a través de los huecos o reemplazar átomos de la misma (Figura 3.56 b)). Estos dos mecanismos se representan esquemáticamente en la figura 3.56. *SAg<sup>sup</sup>Cd* indica la sustitución de átomos de la superficie de Ag por átomos de Cd adsorbidos, mientras que *SCd<sup>mon</sup>Ag* representa la sustitución de átomos de Cd de la monocapa por átomos de Ag. Para calcular la energía de formación de la aleación se consideraron ambos mecanismos de formación de la aleación empleando las ecuaciones 3.7 y 3.8 para *SAg<sup>sup</sup>Cd* y *SCd<sup>mon</sup>Ag* respectivamente, basadas en ecuaciones de estudios teóricos previos sobre el tema [71-73].



**Figura 3.56:** Esquema de formación de aleación a través de mecanismo de sustitución. a) Átomos de Ag de la superficie son sustituidos por átomos de Cd. b) Átomos de Cd de una monocapa adsorbida sobre la superficie de Ag son sustituidos por átomos de Ag.

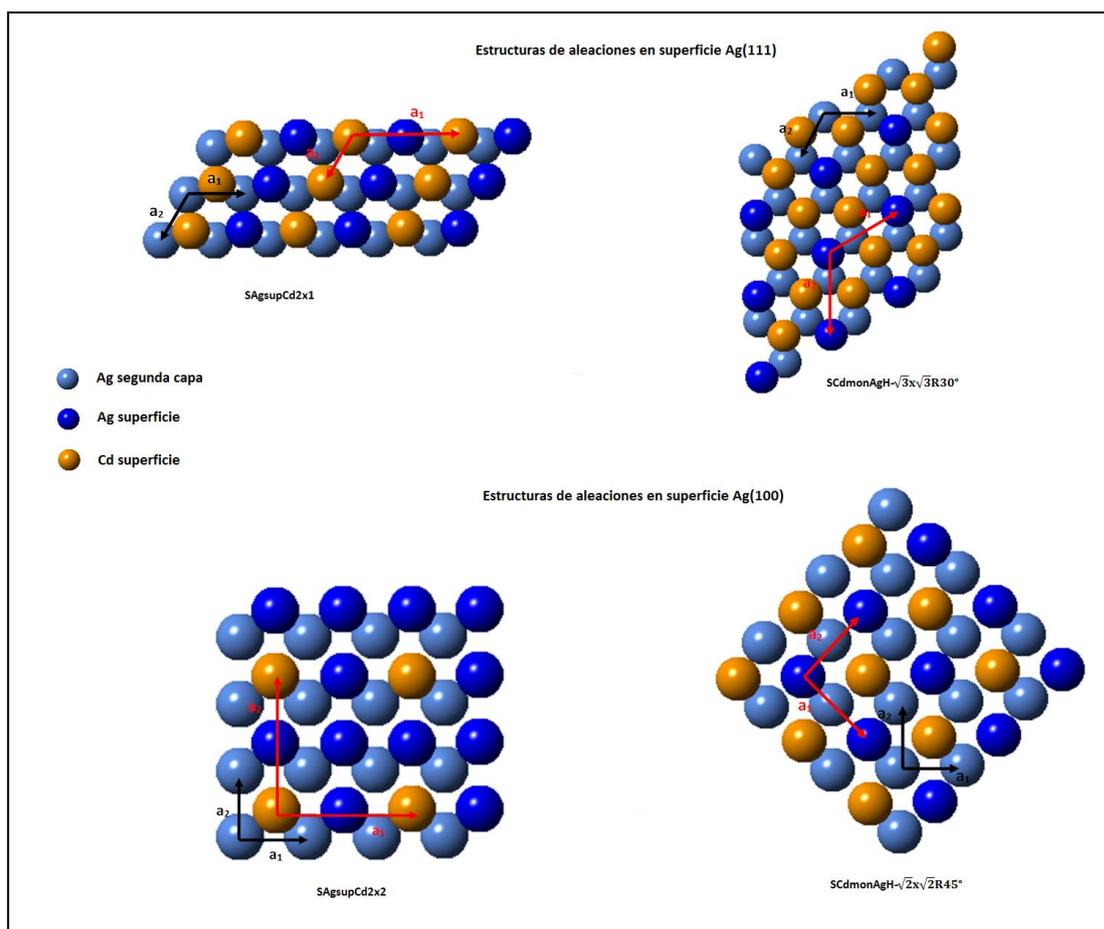
$$E_{al1} = \frac{(E_{AgCd_{aleada}} - E_{supAg} + n_{Ag}E_{bulkAg} - n_{Cd}E_{Cd})}{n_{Cd}} \quad (3.7)$$

$$E_{al2} = \frac{(E_{AgCd_{aleada}} - E_{monCd/supAg} + n_{Cd}E_{bulkCd} - n_{Ag}E_{Ag})}{n_{Ag}} \quad (3.8)$$

$E_{AgCd_{aleada}}$  es la energía del *slab* de aleación superficial, con la sustitución de Cd en la superficie del sustrato para la ecuación 3.7 y de átomos de Ag en la monocapa de Cd para la ecuación 3.8.  $E_{monCd/supAg}$ , es la energía de la superficie de Ag con una monocapa de Cd adsorbida.  $E_{Ag}$  y  $E_{Cd}$ , son las energías de un átomo de Ag y Cd aislado, respectivamente.  $E_{bulkAg}$ ,  $E_{bulkCd}$ , son las energías de un átomo de Ag y Cd en el bulk respectivamente. Los parámetros  $n_{Ag}$  y  $n_{Cd}$ , son el número de átomos de Ag removidos de la superficie y el número de átomos de soluto de Cd respectivamente, para la ecuación 3.7, mientras que para la ecuación 3.8 significan, el número de átomos de soluto de Ag y el número de átomos de Cd removidos respectivamente. Los valores de las energías  $E_{Cd}$  y  $E_{Ag}$  de las ecuaciones 3.7 y 3.8 respectivamente, cumplen una doble función en las ecuaciones utilizadas. Por un lado, restar la contribución de energía de los átomos de soluto al sistema, para hallar de esta manera en parte, la contribución de los enlaces del solvente con el soluto. Pero a su vez, los mismos, son valores de referencia, con respecto a los cuales se calculan las energías de formación de aleación, y la utilización de las energías de los átomos en el *bulk* llevaría a resultados, obtenidos por ambos mecanismos de formación de aleación, que no serían comparables. Entonces por estos motivos, se decidió utilizar las energías de los átomos aislados, ya que, de esta forma, se estaría restando a la ganancia energética debida a la interacción Ag-Cd, el aporte de energía producido por el átomo de Cd o Ag según sea el caso, aislando esta contribución en las ecuaciones 3.7 y 3.8 de manera efectiva.

El cálculo de energía de formación de aleación se realizó para distintas estructuras de aleación Ag-Cd bidimensionales. Para ello se utilizaron estructuras

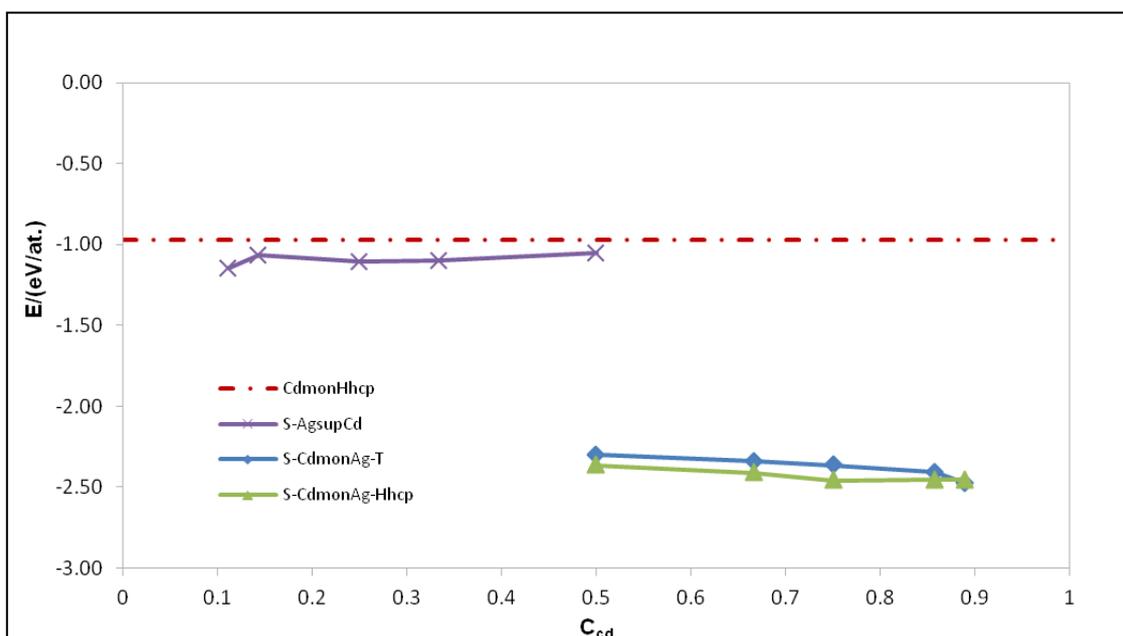
$2 \times 1$ ,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ,  $2 \times 2$ ,  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R19^\circ$  y  $3 \times 3$ , las cuales indican la longitud de los vectores de red de la celda unitaria que representa la aleación superficial, respecto de los vectores de red de la celda primitiva de la superficie Ag(111) para el Cd en la superficie de Ag, o de la Ag en una monocapa de Cd adsorbida. Para el caso de estructuras rotadas, se agrega la letra R seguida de la magnitud del ángulo rotado, que representa el ángulo formado entre los vectores de red de la superficie y los de la estructura aleada. Para este último caso, se utilizó una monocapa de Cd adsorbida en Top y Hollow-hcp, la cual se representa en la nomenclatura de las gráficas agregando las letras T o Hhcp a la derecha de SCdmonAg. Cada una de las estructuras corresponde a diferentes concentraciones superficiales de Cd ( $C_{Cd}$ ). Siguiendo el mismo procedimiento se obtuvieron las aleaciones 2D para la superficie Ag(100), siendo en este caso las estructuras consideradas  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ,  $2 \times 2$  y  $3 \times 3$  para la celda unitaria, donde los vectores de red de la celda unitaria están referidos a los de la celda primitiva para la superficie Ag(100), obteniéndose las aleaciones superficiales por sustitución de átomos de Ag de la superficie por átomos de Cd, y de Cd por Ag en la monocapa de Cd adsorbida en Top y Hollow. Un esquema de las estructuras obtenidas para algunos de los diferentes casos se grafican en la figura 3.57.



**Figura 3.57:** Esquema de algunas estructuras de aleaciones superficiales formadas sobre la Ag(111) y Ag(100), por sustitución de átomos de la superficie de Ag o por sustitución de átomos de una monocapa de Cd adsorbida.

En la figura 3.58, se resumen los resultados obtenidos para la superficie Ag (111). Para interpretar la curva correspondiente a la incorporación de Cd en la superficie de Ag, se debe tener en cuenta que existe un costo energético al sustituir átomos de Ag de la superficie por átomos de Cd. Esto es debido a que la energía de unión Ag-Cd es inferior a la de Ag-Ag (ver tabla 5.3 del apéndice), por lo tanto, la interacción energética del Cd con la Ag no supera la energía necesaria para generar una vacancia en la superficie. El gasto energético mencionado, se encuentra aproximadamente entre 1,68 eV y 1,77 eV para las distintas estructuras. Aunque también, se debe considerar que el átomo de Ag removido de la superficie continúa adsorbido sobre la misma estabilizando el sistema, siendo este último aporte proporcional al número de reemplazos atómicos realizados. Por lo cual, la

competencia entre estos dos efectos es la responsable de producir la energía neta negativa graficada.



**Figura 3.58:** Energía de formación de aleación por mecanismo de sustitución para superficie Ag(111) correspondiente a distintas estructuras (diferentes concentraciones). También se grafica la energía correspondiente a una monocapa de Cd en la posición más estable (Hhcp).

A su vez, se puede observar que la formación de una monocapa de Cd sobre los sitios hcp, es menos estable que la formación de aleación por vacancias en el sustrato a las distintas concentraciones. Sin embargo, experimentalmente se observa que en primer lugar se forma la monocapa de Cd, con altos recubrimientos, y luego de largos de tiempos de polarización se produce la formación de aleación. Estudios cinéticos teóricos de la formación de la monocapa y de la aleación, no fueron realizados en esta tesis, pero de todas formas, a pesar de ser energéticamente más favorable la formación de aleación, probablemente por factores cinéticos, primero ocurre la formación de la monocapa de Cd.

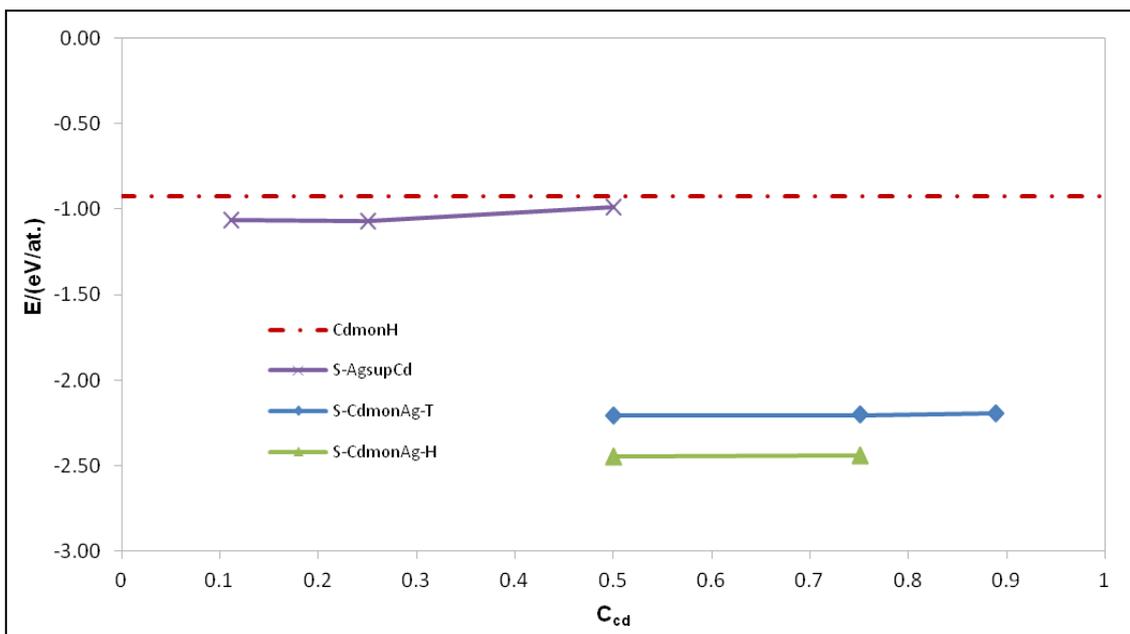
Por otro lado, en la misma figura, se aprecia los cálculos de energía de formación de aleación a distintas concentraciones, por medio de la introducción de átomos de Ag en vacancias formadas en una monocapa de Cd adsorbida sobre la

superficie Ag(111), tanto en la posición Hollow como en Top. En base a estos resultados, se observa para el intervalo de concentraciones analizado, que la energía de formación de aleación por este camino es ampliamente más favorable que la formación de una monocapa sobre la superficie en la posición más estable y la formación de aleación por sustituciones de átomos de Ag de la superficie por átomos de Cd. Esto, indicaría la posibilidad de formación de aleación a distintas concentraciones de Cd, mediante el ingreso de átomos de Ag en la monocapa de Cd a través de vacancias producidas en ésta. El efecto que produce que este mecanismo sea mucho más favorable, se debe a que la sustitución de átomos de Cd en la monocapa por átomos Ag, es exotérmica y por lo tanto espontánea desde el punto de vista termodinámico (estrictamente a 0 K y en el vacío). La mayor estabilidad es otorgada por la formación de enlaces Ag-Cd más fuertes que los enlaces Cd-Cd, al reemplazar el Cd por la Ag. En cuanto la variación de este efecto con la concentración; es función tanto de la energía de formación de vacancias como de la ganancia energética por el incremento de enlaces Ag-Cd, pero debido a que estas dos variables tienen una variación recíproca con la concentración de Cd, el resultado neto va depender del desbalance que exista entre estas dos variables según la estructura.

Al comparar las energías de formación de aleación para la monocapa de Cd adsorbida en diferentes sitios, se observa que ésta es más estable cuando la monocapa de Cd se encuentra en los sitios Hollow hcp. Debido a que el Cd se adsorbe más fuertemente en Hollow hcp, se esperaría que al ser más difícil generar vacancias sobre la monocapa de Cd en esta posición, las energías de formación de aleación sean menos negativas. Pero sucede, que en la posición Hollow-hcp, existe una mayor coordinación del átomo de Ag contenido en la monocapa de Cd con los átomos de Ag en la superficie, y debido a que la magnitud de la interacción Ag-Ag supera ampliamente a la interacción Cd-Cd, la formación de aleaciones cuando la monocapa se encuentra adsorbida en Hollow-hcp es más estable. En cuanto a la

interacción Ag-Cd, no se encuentra afectada en gran proporción, salvo por cambios en la estructura electrónica debido a que la monocapa de Cd se encuentra adsorbida en distintos sitios, pero el número de enlaces va ser el mismo ya que la estructura geométrica es hexagonal compacta en ambos casos.

En la figura 3.59, se muestran los resultados obtenidos para la superficie Ag(100). En la misma, no se aprecian cambios notables en las energías calculadas, aunque contrastando estos resultados con los mostrados anteriormente (figura 3.58), la superficie Ag(111) presenta una estabilidad levemente superior. Esto se puede deber a la mayor coordinación entre átomos que contiene la estructura hexagonal compacta.



**Figura 3.59:** Energía de formación de aleación por mecanismo de sustitución para superficie Ag(100) correspondiente a distintas estructuras (diferentes concentraciones). También se grafica la energía correspondiente a una monocapa de Cd en la posición más estable (H).

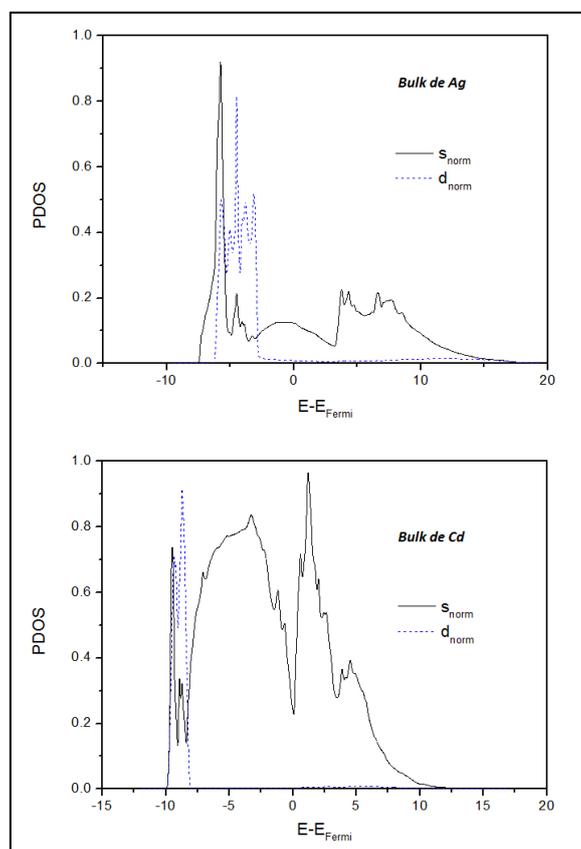
Del análisis realizado en esta sección, se puede sugerir que la aleación bimetalica entre la Ag y el Cd, ocurre primero con la formación de la monocapa de Cd y luego con la introducción de átomos de Ag en ésta, a través de vacancias en la misma. Un mecanismo similar fue propuesto por otros autores [37], como modelo de

formación de la aleación superficial Ag-Cd, en base a resultados experimentales obtenidos durante la deposición UPD del Cd sobre la Ag(100) y Ag(111) a largos tiempos de polarización. En este modelo, se propuso justamente una monocapa de Cd móvil en la cual difunde la Ag de la superficie a los huecos de la monocapa. Se debe aclarar, que siendo rigurosos, el tratamiento teórico utilizado en esta sección no aplica exactamente a este caso, debido a que se asume que la Ag no proviene del sustrato. Pero de todas maneras, los resultados obtenidos aquí, permiten demostrar cuantitativamente la preferencia del Cd a alearse con la Ag en una monocapa de Cd adsorbida sobre este metal y no directamente sobre el sustrato. Un enfoque distinto para evaluar la formación de aleación a través del intercambio de sitios de los átomos, será realizado en sección 3.11.4.

### 3.10.3 Estructura electrónica de los sistemas Ag-Cd.

En esta sección se analizará la estructura electrónica de los sistemas estudiados. En la figura 3.60, se observa la densidad de estados proyectadas sobre los volúmenes de bader, para los *bulk* de Ag y Cd. En la misma se observa la ausencia de *band gap* típica para estos elementos que presentan comportamiento metálico. Esto es posible debido al solapamiento de orbitales *s*, que generan una banda *s* de conducción y de valencia unidas. A su vez en la Ag existe también continuidad al nivel de *Fermi*, debido también a la banda *d*, que presenta estados permitidos en torno a este nivel. En cuanto al enlace de los átomos en el *bulk*, parece ser fundamentalmente debido al solapamiento de los orbitales *s* y no tanto por el solapamiento de los orbitales *d*, en ambos metales, debido a que la banda *s* se encuentra extendida en una región de energía más amplia que la banda *d*, especialmente en el caso del Cd. Igualmente tampoco se descarta el solapamiento entre orbitales *s* y *d*, ya que las bandas de estos orbitales se extienden a lo largo de la misma región energética de -6 a -3 eV para la Ag y -10 a -6 eV en el caso del Cd, y existen ciertos picos de alta

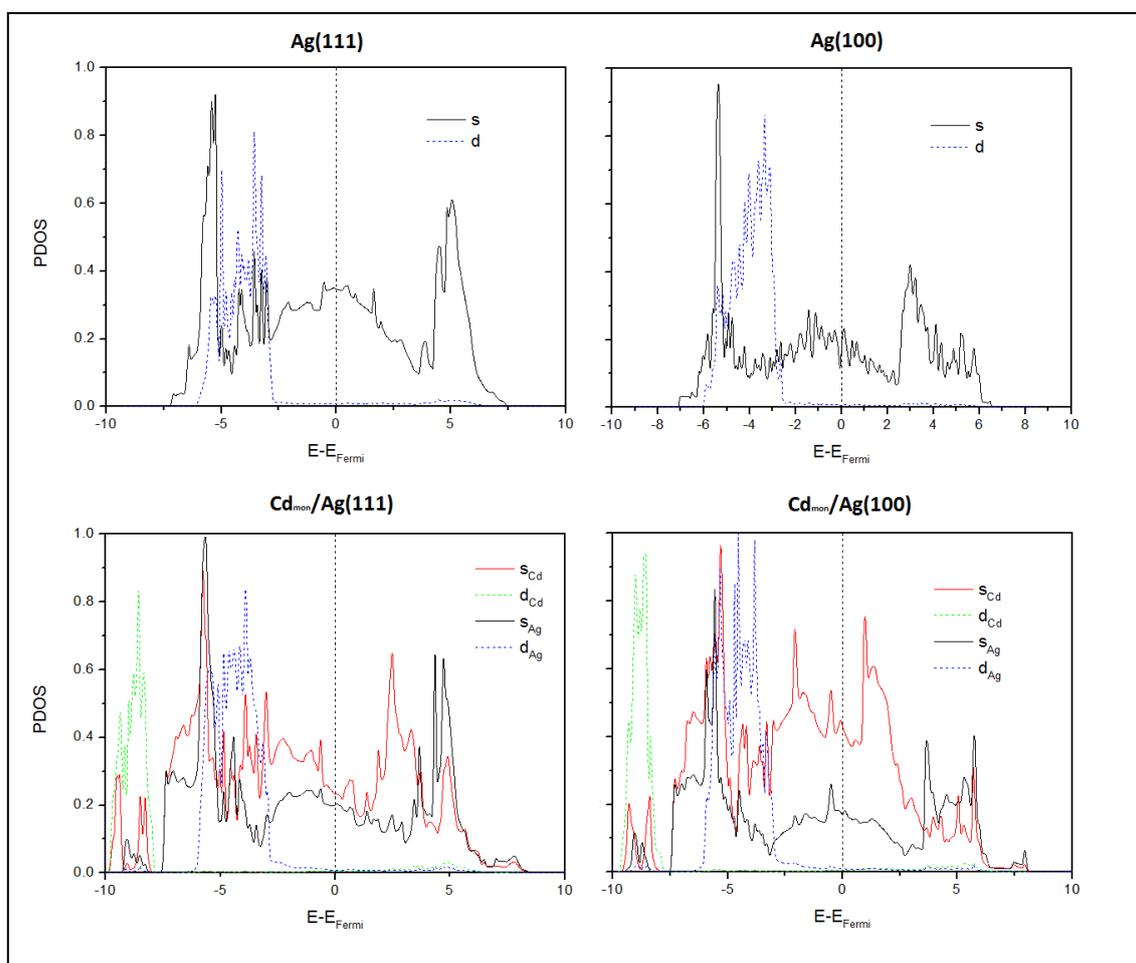
densidad para ambas bandas en los mismos valores de energía, lo que implica una interacción entre las mismas.



**Figura 3.60:** Densidad de estados para el bulk de Ag y Cd.

En la figura 3.61 se observa que la densidad de estados proyectada sobre los átomos de la superficie no difiere demasiado para la superficie Ag(111) y Ag(100). La adsorción de una monocapa de Cd sobre estas superficies produce nuevos picos de la banda *d* a energías entre -10 y -7,5 eV, los cuales se deban probablemente a la interacción entre la banda *s* y *d* del Cd. También aparecen estados *s* y *d* de la Ag en ese intervalo de energía, por lo tanto existe también interacciones de esas bandas con las bandas *s* y *d* del Cd. Además se aprecia que la banda *d* Cd no se superpone con la banda *d* Ag para energías entre -7,5 y 0 eV, mientras que las bandas *s* de los átomos de Cd y Ag se solapan en todo el intervalo de energía de la banda de valencia

presentando picos que se corresponden. Por esta razón, el enlace entre el Cd y la Ag ocurre principalmente debido a los orbitales s del Cd y la Ag, produciendo bandas s continuas entre -7 y 0 eV, estando estas influenciadas a su vez por la interacción con la banda d Ag. El análisis de las cargas Bader para estos sistemas muestra que el Cd pierde 0,07 a 0,09  $e^-$ , mientras que la Ag recibe  $e^-$  estimadamente en la misma proporción. Los valores de transferencia de carga son bastante pequeños, justificando la baja energía de adsorción del Cd sobre la Ag.



**Figura 3.61:** PDOS sobre los átomos de la superficie Ag (111) y (100) antes y después de la adsorción de una monocapa de Cd. En las figuras inferiores también se observa las PDOS sobre los átomos de Cd de la monocapa.

En la tabla 3.15 se observa la ganancia o pérdida de electrones, del átomo en menor proporción (soluto) que conforma la aleación, para distintas estructuras de aleación superficiales, correspondientes a casos extremos de concentración superficial

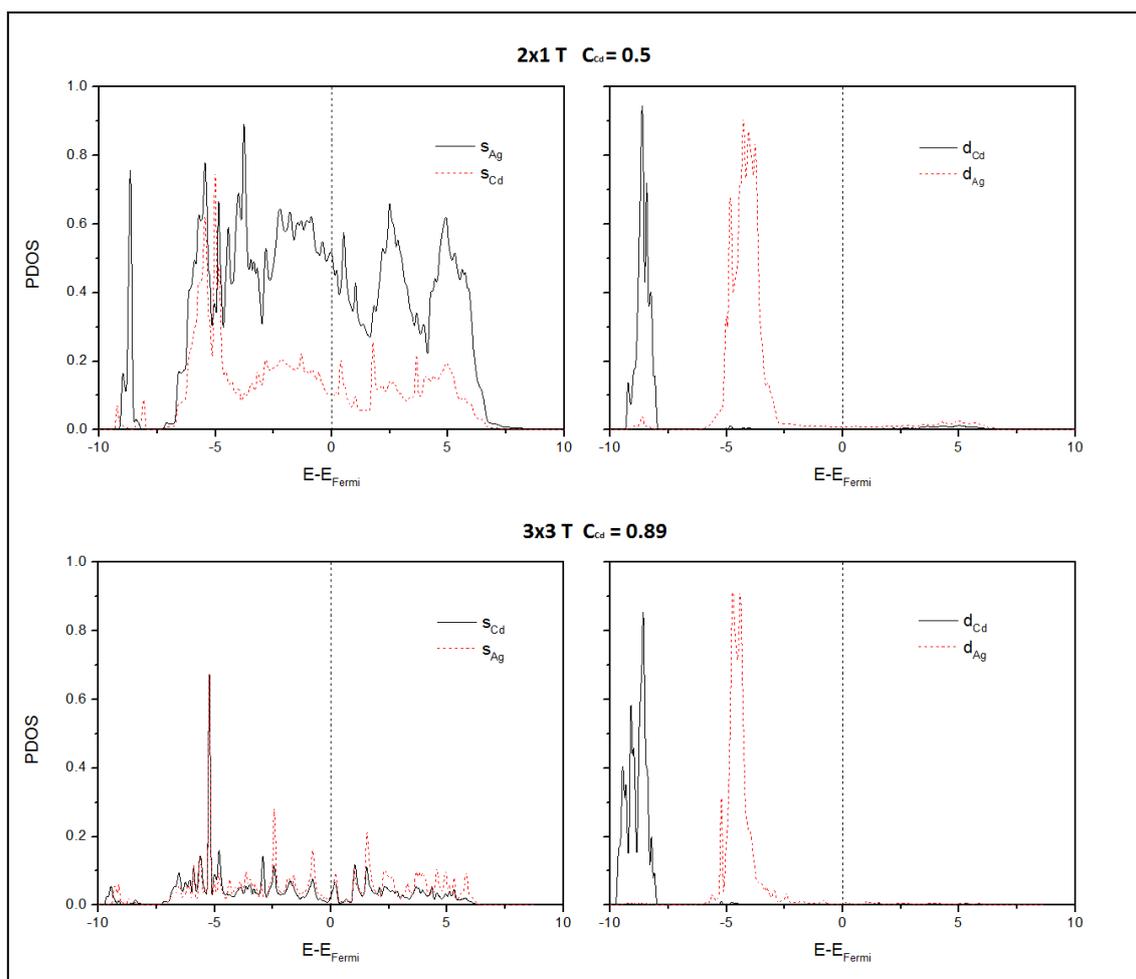
de Cd (átomos de Cd en superficie/(átomos de Cd + átomos de Ag en superficie)), obtenidas a través del método de Bader [68]. En la misma, se observa que para las diferentes configuraciones, las aleaciones superficiales formadas por reemplazo de átomos en la monocapa de Cd, presentan transferencias electrónicas entre 0,13-0,20 e<sup>-</sup>, para la superficie Ag(111), y de 0,10-0,18 e<sup>-</sup>, para la superficie Ag(100). En el caso de sustitución de átomos de Ag por átomos de Cd, se obtuvo que el Cd presenta pérdidas electrónicas de 0,19-0,26 e<sup>-</sup> para la superficie Ag(111) y de 0,21-0,29 e<sup>-</sup> para la superficie Ag(100). Estas transferencias electrónicas superan ampliamente a las que ocurren en la adsorción del Cd sobre superficies de Ag, lo cual sugiere una interacción más fuerte entre los átomos entre Ag y Cd cuando estos metales se encuentran aleados.

Tabla 3.15: Cargas obtenidas a través del método de Bader.

Sistema		Ganancia o pérdida electrónica de Atomo de Solutio		
		Ag	Cd	
<b>Aleación superficial en Ag(111)</b>	Sustitución en Sustrato	2x1	-	0,1888
		3x3	-	0,2622
	Sustitución en monocapa de Cd	2x1 T	-0,1289	-
		3x3 T	-0,1951	-
		2x1 Hhcp	-0,1332	-
		3x3 Hhcp	-0,1856	-
<b>Aleación superficial en Ag(100)</b>	Sustitución en Sustrato	$\sqrt{2}x\sqrt{2}R45^\circ$	-	0,2148
		3x3	-	0,2913
	Sustitución en monocapa de Cd	$\sqrt{2}x\sqrt{2}R45^\circ$ T	-0,1809	-
		3x3 T	-0,1051	-
		$\sqrt{2}x\sqrt{2}R45^\circ$ H	-0,1566	-
		3x3 H	-0,1334	-

Con el objetivo de estudiar el origen del incremento de transferencia de carga en las estructuras aleadas, se procedió a calcular la densidad de estados proyectados sobre los volúmenes de Bader de átomos seleccionados para las estructuras estudiadas en esta sección. La figura 3.62, muestra la PDOS obtenida para las estructuras 2x1 y 3x3, en el caso de la formación de aleación por sustitución de los

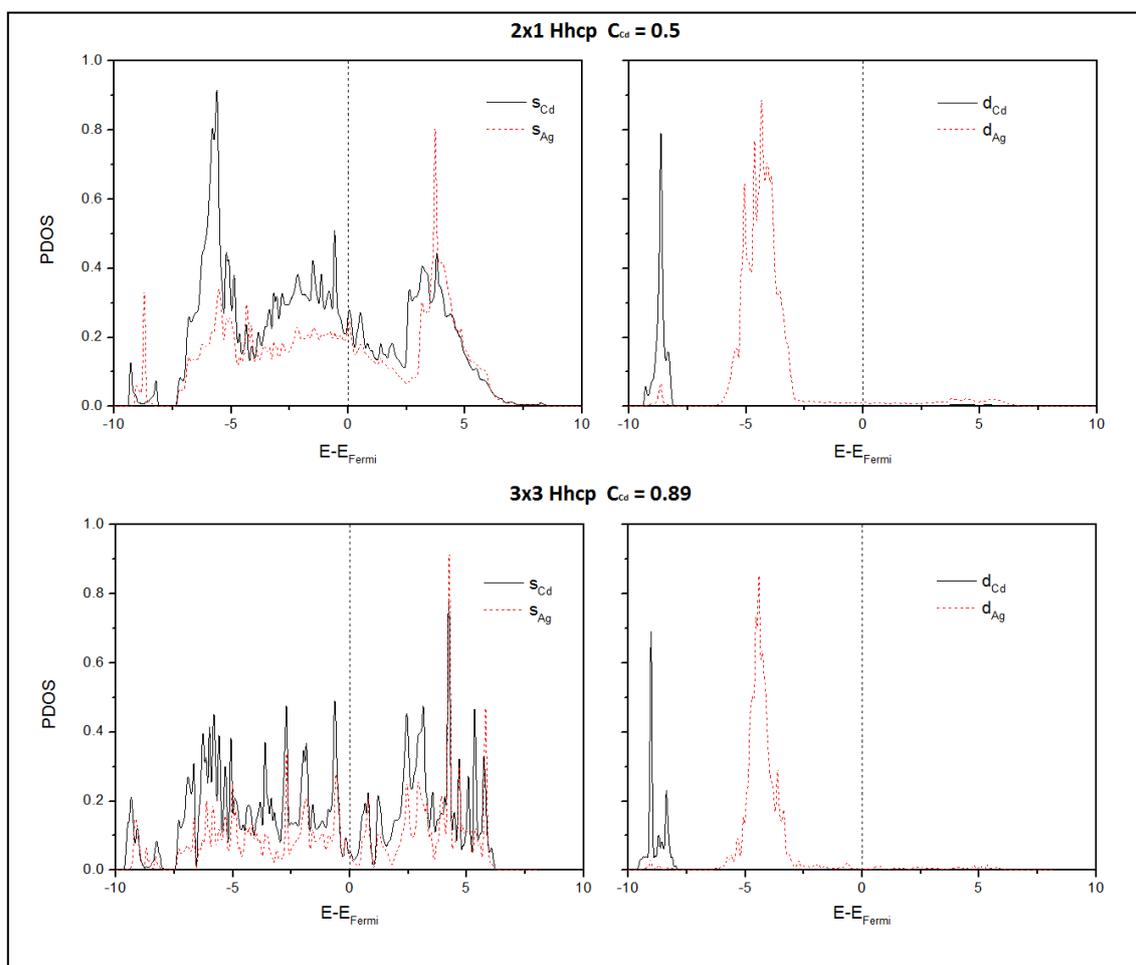
átomos de una monocapa de Cd en posición Top sobre la superficie Ag(111), por átomos de Ag. Se observa un elevado grado de solapamiento de las bandas *s* del Cd y la Ag en la superficie, a la  $C_{Cd}=0,89$ . En cambio para una  $C_{Cd}=0,5$ , el grado de solapamiento entre las bandas *s* es menor, y se encuentra posiblemente más influenciado por la interacción entre la banda *d* Ag con la bandas *s* Ag y *s* Cd. Por otro lado existe un pequeño solapamiento entre las bandas *d* Ag y *d* Cd, debido a los picos que aparecen a energías menores a -7,5 eV, como sucedía para la adsorción de Cd, aunque nuevamente las bandas *d* no se traslapan prácticamente entre ellas. El hecho de que solapen la bandas *s* más que las bandas *d*, se puede entender en base a que como se observa en la PDOS, las bandas *s* son bandas parcialmente llenas, debido a que tanto la banda de valencia como la de conducción contienen estados, mientras que las bandas *d* están prácticamente llenas debido a que presentan una densidad de estados despreciable por encima de la  $E_F$ . Esto lleva a que ocurra una mayor interacción entre las bandas *s* de los átomos de Ag y Cd. Este comportamiento es esperable debido a la configuración electrónica de estos elementos, siendo las mismas  $[Kr] 5s^1 4d^{10}$  y  $[Kr] 5s^2 4d^{10}$  para la Ag y el Cd respectivamente, con orbitales atómicos 4d llenos.



**Figura 3.62:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,89. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución, en determinadas posiciones, por átomos de Ag de los átomos de una monocapa de Cd, en posición Top, adsorbida sobre la superficie Ag(111).

El mismo comportamiento para concentraciones superficiales medias y altas de Cd, de las aleaciones formadas por sustitución de átomos de Cd de la monocapa de Cd adsorbida en Hollow-hcp, se observa en la figura 3.63. En este caso existe a su vez un leve solapamiento entre las bandas  $d$  Cd y  $d$  Ag entre -7,5 eV y -10 eV a ambas concentraciones, y no solo a concentraciones altas de Cd. Nuevamente el desfase observado entre ciertos picos de las bandas  $s$  se puede deber al solapamiento entre la banda  $d$  Ag y  $s$  del Cd y la Ag que se encuentran superpuestas en un amplio intervalo de energía. A pesar de esto, el solapamiento de las bandas  $s$  Cd y  $s$  Ag entre -7,5 eV y

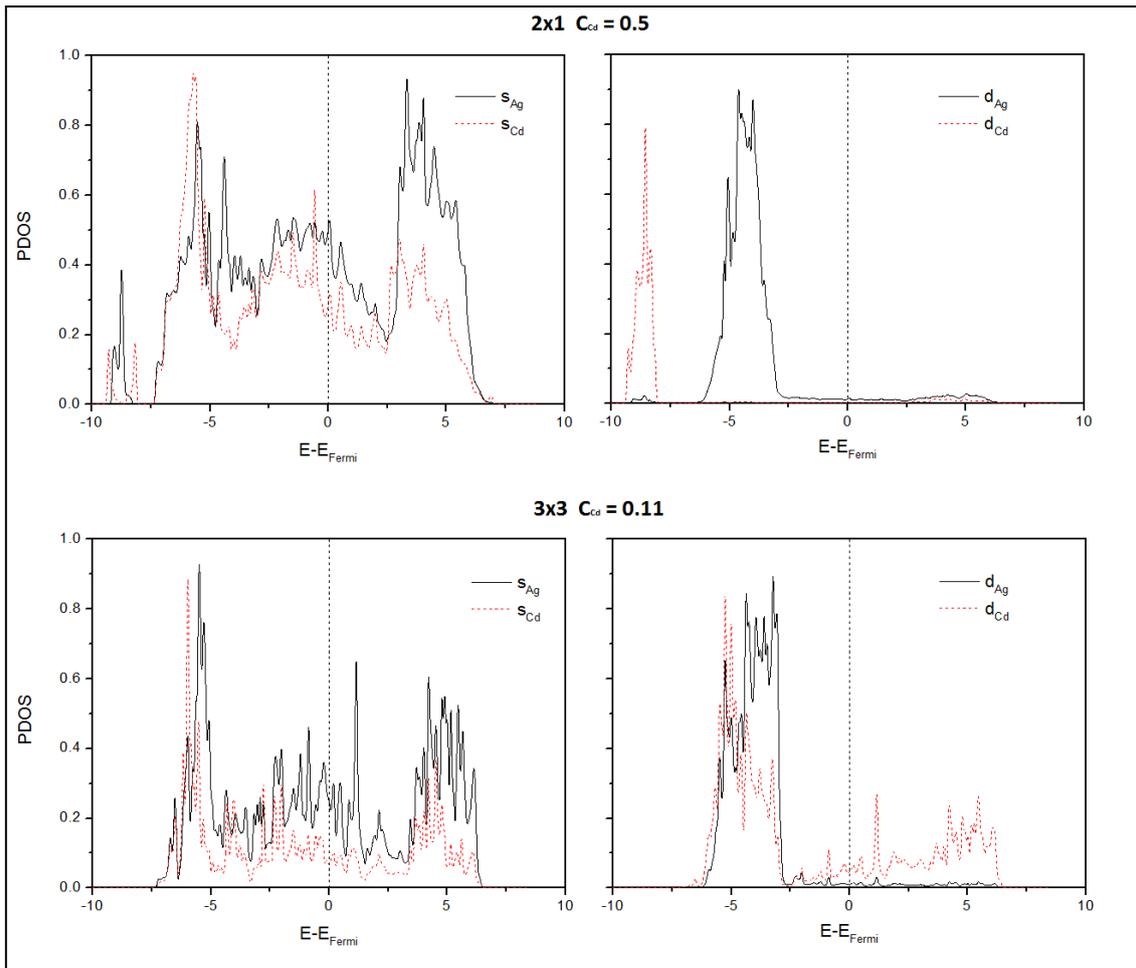
0 eV pareciera ser la principal fuente de contribución al enlace entre la Ag y Cd, existiendo también un mayor grado de solapamiento a  $C_{Cd}=0,89$ .



**Figura 3.63:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,89. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución, en determinadas posiciones, por átomos de Ag de los átomos de una monocapa de Cd, en posición Hhcp, adsorbida sobre la superficie Ag(111).

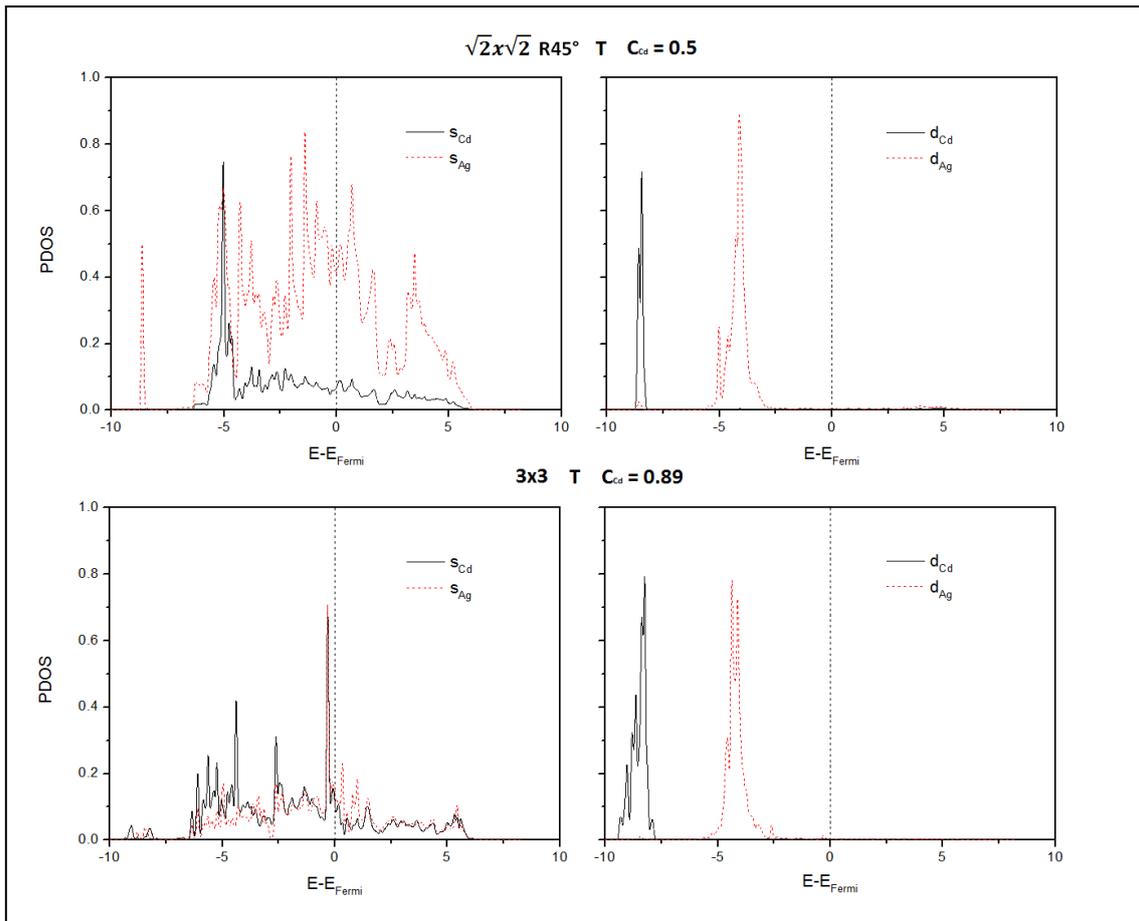
Para aleaciones superficiales Ag-Cd formadas por sustitución de átomos de Ag del sustrato por átomos de Cd a  $C_{Cd}=0,5$ , el comportamiento es similar al observado cuando el mecanismo de formación es por la creación de vacancias en una monocapa de Cd, esto es coherente con el hecho de la estructura obtenida es la misma. Este comportamiento se puede observar en la figura 3.64. Un efecto interesante se observa a  $C_{Cd}=0,11$ , en el que no solo se observa solapamiento de las bandas  $s$  Ag y  $s$  Cd, sino también de las bandas  $d$  Ag y  $d$  Cd a lo largo de toda la banda de valencia. Este

efecto es probablemente el responsable de una mayor transferencia de carga para la estructura 3x3 con respecto a la 2x1 (ver tabla 3.15). El mismo, puede deberse a que una mayor cantidad de átomos de Ag con su orbital atómico 5s desapareado, permita la promoción de electrones de la banda  $d_{Ag}$  y  $d_{Cd}$  a  $s_{Ag}$ , dando lugar a bandas  $d_{Ag}$  y  $d_{Cd}$  parcialmente llenas, como se observa en la grafica inferior derecha de la figura 3.64, las cuales contienen una mayor densidad de estados no ocupados, es decir por encima del nivel de Fermi. A su vez, probablemente existan interacciones entre las bandas  $s$  y  $d$ , debido a que se encuentran dentro del mismo intervalo de energía, y existe cierto corrimiento entre los picos de las bandas  $s_{Cd}$  y  $s_{Ag}$ , y entre las bandas  $d_{Ag}$  y  $d_{Cd}$ .



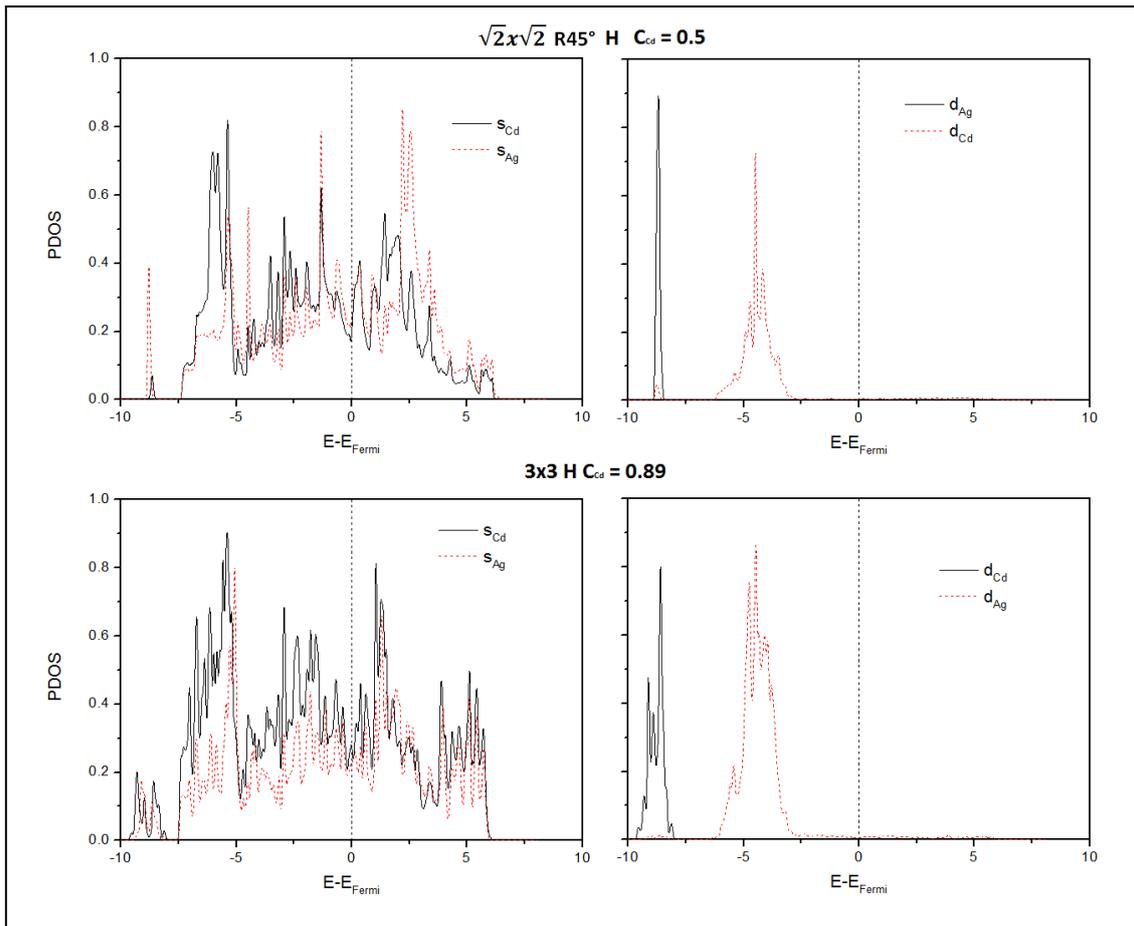
**Figura 3.64:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,11. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución por átomos de Cd átomos en determinadas posiciones en la superficie Ag(111).

En la figura 3.65, se observa la PDOS de aleaciones superficiales sobre Ag(100) para las estructuras  $\sqrt{2}x\sqrt{2}$  R45° y 3x3, en el caso de la formación de aleación por sustitución de los átomos de Cd de una monocapa de Cd en posición Top, por átomos de Ag. En la misma se observa resultados similares a los observados para la superficie Ag(111).



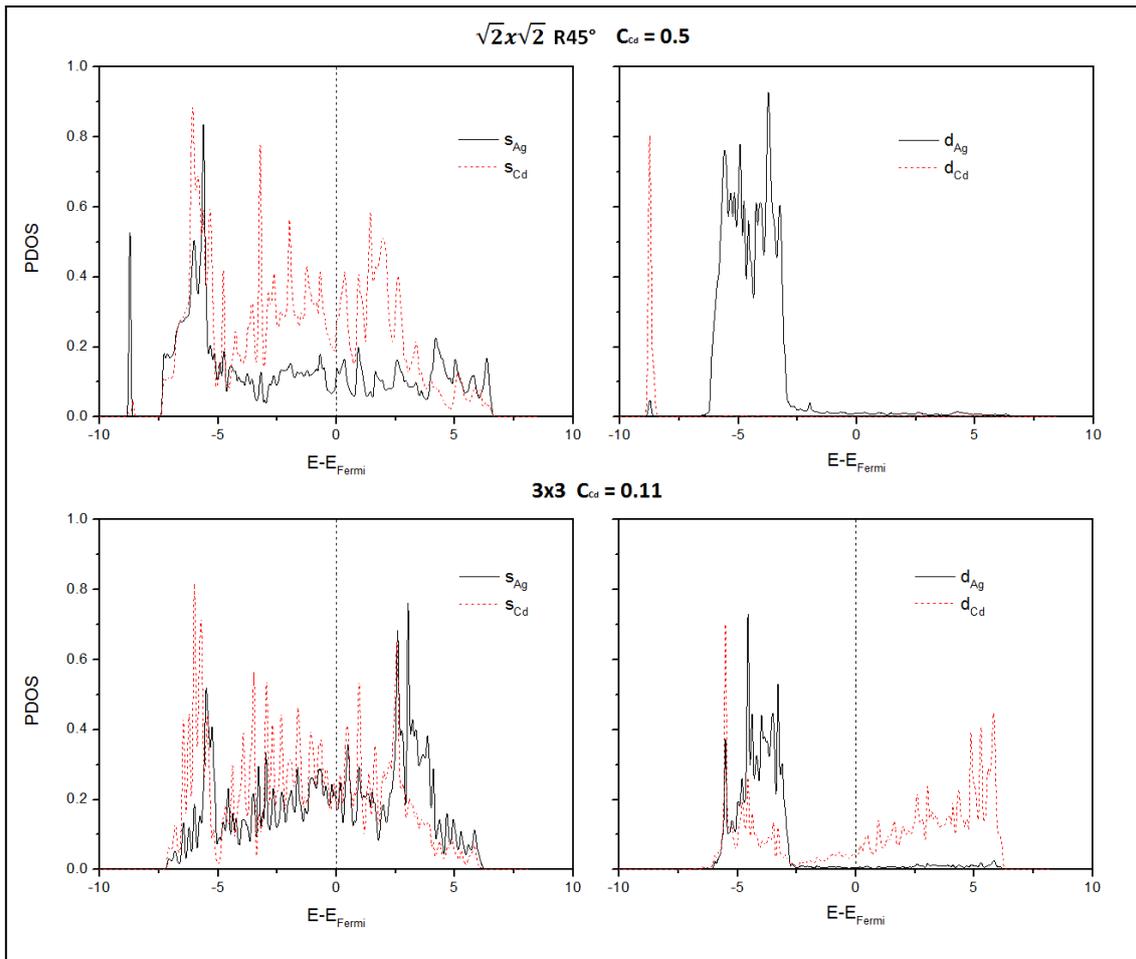
**Figura 3.65:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,89. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución, en determinadas posiciones, por átomos de Ag de los átomos de una monocapa de Cd, en posición T, adsorbida sobre la superficie Ag(100).

La PDOS de aleaciones superficiales sobre Ag(100) para las estructuras  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  R45° y  $3 \times 3$ , cuando la monocapa de Cd se encuentra sobre los sitios Hollow, se presenta en la figura 3.66. En la misma, se puede observar que no existe un cambio apreciable con respecto a la situación en que estas estructuras se forman con la monocapa adsorbida sobre sitios Top, y líneas generales la interpretación realizada anteriormente es aplicable para este caso.



**Figura 3.66:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,89. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución, en determinadas posiciones, por átomos de Ag de los átomos de una monocapa de Cd, en posición H, adsorbida sobre la superficie Ag(100).

Por último, la PDOS de aleaciones superficiales Ag-Cd formadas por sustitución de átomos de Ag del sustrato por átomos de Cd para la superficie Ag(100), se muestra en la figura 3.67, en donde se aprecia nuevamente a bajas concentraciones de Cd las bandas  $d$  Cd y  $d$  Ag se solapan, además de ocurrir el solapamiento de las bandas  $s$  Ag y  $s$  Cd. El comportamiento observado para aleaciones superficiales en superficies de Ag(111), es similar al observado para Ag(100) a pesar de tener distinta estructura (hexagonal compacta la primera y cuadrada rotada la segunda). Por lo tanto, el comportamiento de la estructura electrónica es más dependiente de la composición o proporción Ag-Cd que de la estructura formada.



**Figura 3.67:** PDOS sobre los átomos de Cd y Ag en la superficie para dos estructuras diferentes de aleaciones superficiales correspondientes a un  $C_{Cd}$  de 0,5 y 0,11. Las aleaciones fueron obtenidas por sustitución por átomos de Cd átomos en determinadas posiciones en la superficie Ag(100).

Como conclusión de esta sección, se puede observar que en la mayoría de las estructuras analizadas, la interacción entre los átomos de Ag y Cd ocurre principalmente debido al solapamiento de las bandas s de los átomos estos elementos. Este comportamiento, lleva a la formación de enlaces con ángulos de aproximadamente  $180^\circ$  debido a la simetría radial de los orbitales s, lo cual se ve reflejado en la estructura geométrica de los sistemas analizados después de la relajación atómica, ya que no presentan reconstrucciones, ni variaciones apreciables en la estructuras.

### 3.10.4 Intercambio atómico.

Como se mencionó anteriormente, una limitación de los resultados anteriores, es que en las ecuaciones 3.7 y 3.8, se asume que la Ag no proviene del sustrato. Esta suposición, es válida solo en el contexto en el que las aleaciones son obtenidas electroquímicamente por medio de soluciones conteniendo ambos iones ( $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ), lo cual ha sido llevado a cabo experimentalmente a través de la vía electroquímica por Salinas y col.[38]. Sin embargo, mayormente, en los sistemas en los cuales se ha estudiado experimentalmente la formación de aleación Ag-Cd, esta se produce durante la deposición UPD de Cd, sobre superficies monocristalinas de Ag (electrodo), en soluciones conteniendo solo el ion  $\text{Cd}^{2+}$  [33-35,37]. Por lo tanto, también, se procedió a calcular la energía de formación de aleación por medio de un modelo con un sentido físico más realista para estos sistemas. En ellos, la formación de aleación durante la polarización del sustrato, se produce por el intercambio de sitios de los átomos en la monocapa de Cd con los átomos de la superficie de Ag. Entonces la energía de formación de aleación, puede ser calculada a través de la ecuación 3.9.

$$E_{f-int} = E_{Cd/supAg} - E_{supAg} - n_{Cd}E_{Cd} + E_{int} \quad (3.9)$$

Esta ecuación contempla la energía de extracción de los átomos de Ag de la superficie, que ingresan a la monocapa de Cd, y la ganancia energética debido a los enlaces Cd-Ag producidos por el intercambio atómico. Esto se realiza a través de  $E_{int}$ , la cual es una energía de intercambio, calculada mediante un proceso de intercambio de sitios vertical y por ende, lleva implícita información de la cinética del proceso de formación de aleación. Para hacer referencias a estos procesos, esquematizados en la figura 3.68, se usará la nomenclatura I-AgCd, agregando a la derecha el sitio donde se encuentra adsorbida la monocapa de Cd, siendo T y H-hcp para la Ag(111), y para la superficie Ag(100) T y H.

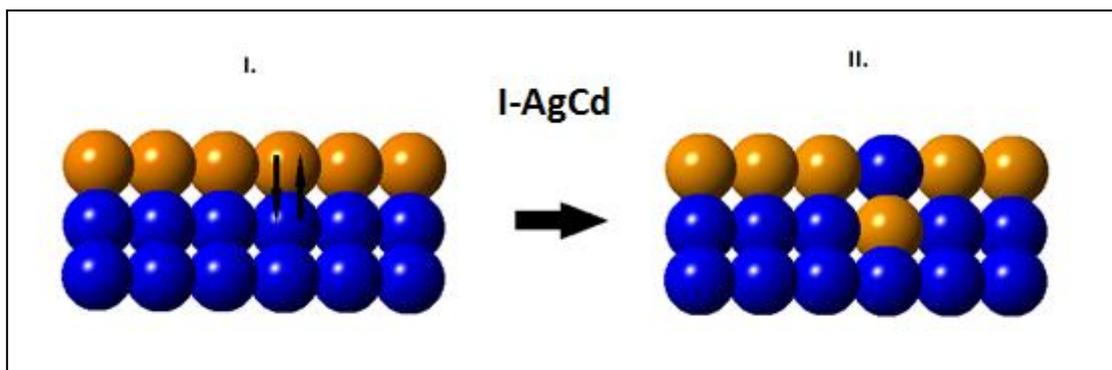


Figura 3.68: Esquema del mecanismo de formación de aleación por intercambio de sitios vertical.

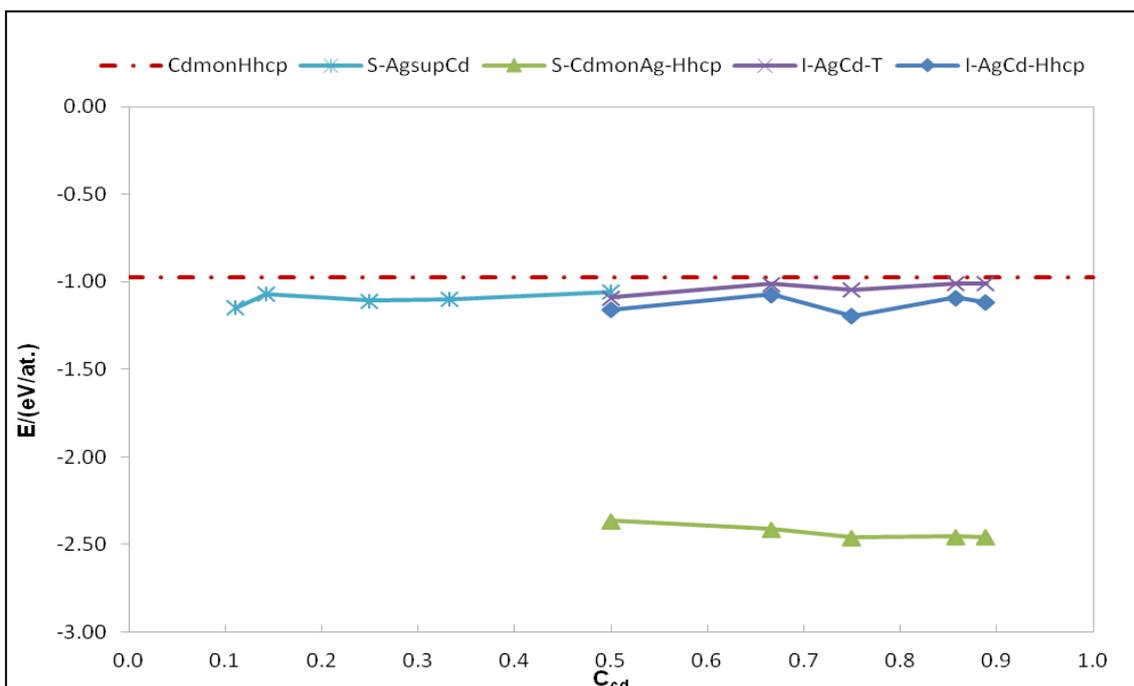


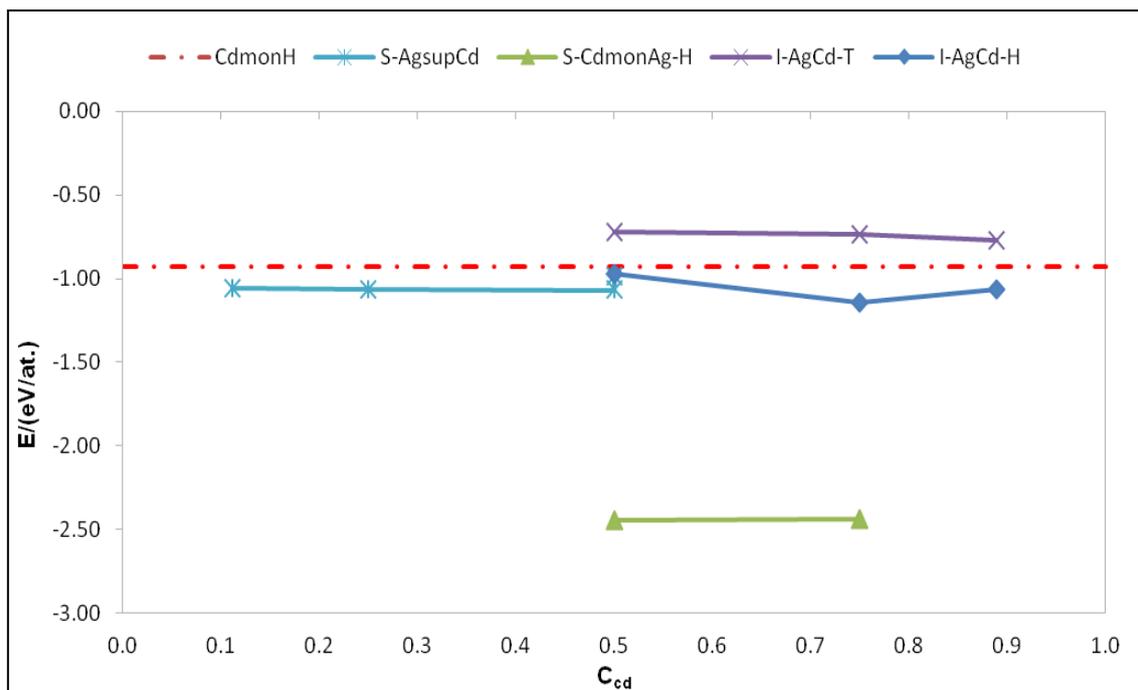
Figura 3.69: Energía de formación de aleación por intercambio atómico para superficie de Ag(111). Se superpusieron las energías de formación de la monocapa de Cd sobre Hhcp, y de aleación por sustitución de átomos del sustrato y de la monocapa en la posición más estable.

En la figura 3.69, se observa los resultados calculados para las mismas estructuras de aleaciones analizadas anteriormente, superpuestos con las curvas obtenidas para la formación de aleación por sustitución de átomos en la monocapa o en el sustrato. Se observa que las energías de formación se vuelven menos negativas con respecto al caso de reemplazo de átomos de Cd de la monocapa por átomos de Ag, en el caso del intercambio de sitios vertical, debido a la energía necesaria para la

extracción de la Ag. Pero las aleaciones formadas, aún siguen siendo más estables que la monocapa de Cd, por lo tanto es factible la formación de éstas durante la adsorción de Cd sobre la superficie. También, se aprecia que cuando el proceso de intercambio se produce con la monocapa de Cd posicionada en *Hollow* hcp, que este mecanismo es más favorable energéticamente que la formación de aleación por reemplazo de los átomos de Ag del sustrato por átomos de Cd, en todo el rango de concentraciones superficiales analizado.

En la figura 3.70, se observa un gráfico de las energías de formación de aleación y de la monocapa en la posición *Hollow*, para la superficie Ag(100). En la misma, se observa que solo es más estable la formación de aleación por intercambio de sitios vertical, cuando el Cd se encuentra adsorbido en *Hollow*. Además, las energías de formación, son bastante similares a la obtenidas para la formación de aleación por sustitución de átomos de Ag de la superficie por átomos de Cd, siendo solo a  $C_{Cd}=0,75$ , el proceso de formación de sitios por intercambio vertical más estable.

Comparando las energías de intercambio obtenidas para ambas superficies, se puede inferir una velocidad de formación de aleación más lenta para la Ag(100) que para la Ag(111), debido a que el intercambio de átomos en esta superficie se encuentra menos favorecido para las estructuras analizadas. Desde ya, este análisis se lleva a cabo desde el punto de vista puramente electrónico y a 0 K, pudiendo estos fenómenos estar alterados por el efecto del solvente, la adsorción de aniones y la temperatura.



**Figura 3.70:** Energía de formación de aleación por intercambio atómico para superficie de Ag(100). Se superpusieron las energías de formación de la monocapa de Cd sobre H, y de aleación por sustitución de átomos del sustrato y de la monocapa en la posición H.

### 3.11 Efecto electrocatalítico de las nanoestructuras generadas.

Debido a que los electrodos formados por películas ultradelgadas de Cd y Ag depositadas sobre sustratos monocristalinos de Au a través del método de capa sobre capa, pueden tener algún efecto sinérgico sobre el proceso de electroreducción de iones nitrato [74], se evaluará en esta sección la sensibilidad de los distintos sistemas nanoestructurados, formados y caracterizados en el presente trabajo de tesis, para la reacción de reducción de iones nitrato, y de esta manera anticipar la factibilidad de formar materiales electrocatalizadores a partir de las estructuras estudiadas, las cuales al estar soportadas sobre sustratos carbonosos, otorgarían la posibilidad de preparar electrodos bimetálicos con propiedades electroactivas para la catálisis de reducción de iones nitrato a bajo costo.

Asimismo, cabe destacar que se utilizó la electroreducción del ion nitrato como proceso testigo, debido al efecto catalítico que, en forma individual, han demostrado la Ag y el Cd [75-78], componentes de las estructuras analizadas. Por otro lado, este proceso ha cobrado gran interés en los últimos tiempos en áreas de detección y tratamientos de efluentes.

En este sentido, se buscó determinar si los distintos electrodos conformados por nanopartículas de Ag, Cd y Ag-Cd sobre HOPG y CV, muestran diferencias en sus propiedades electrocatalíticas sobre el proceso de electroreducción del ion nitrato. Cabe aclarar que no se pretendió llevar a cabo un estudio detallado en cuanto al análisis cinético y mecanismo de los procesos que pudieran observarse, sino mostrar en forma cualitativa, los efectos sinérgicos que los metales componentes puedan ejercer sobre esos procesos, así como también los posibles productos de reacción generados.

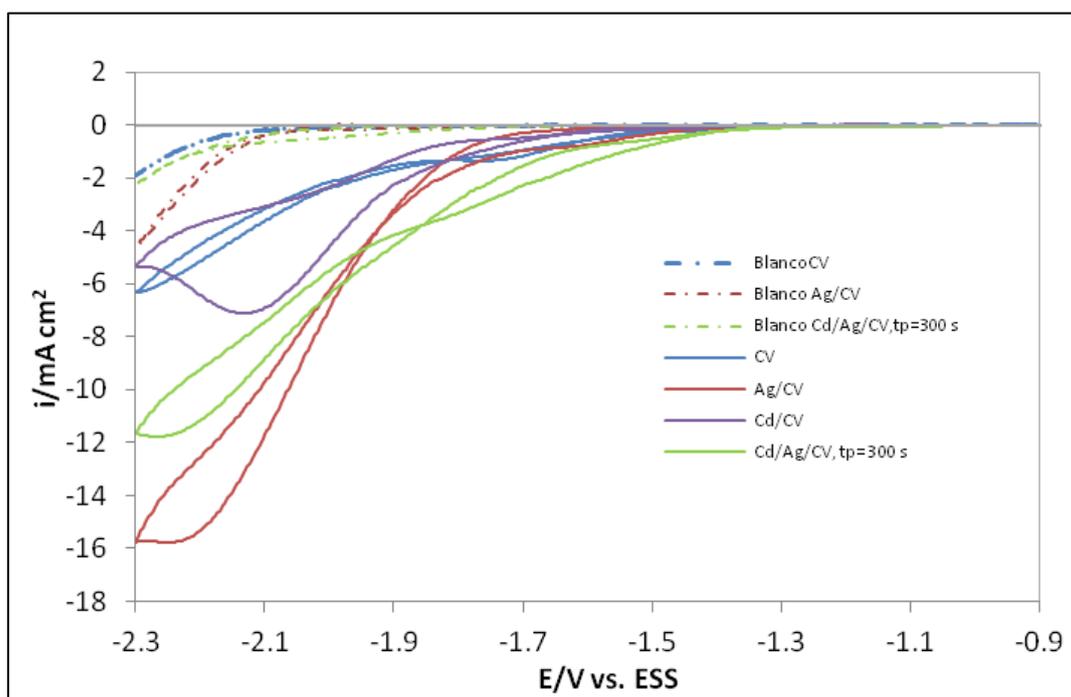
De acuerdo a la literatura [79], las siguientes reacciones electroquímicas pueden tener lugar durante el proceso de reducción del ión nitrato:



Desde el punto de vista medioambiental, la reacción (3.b) es la más deseada dado que el producto formado es  $\text{N}_2$ . Sin embargo, se ha observado que sobre distintos materiales catódicos la selectividad para esta reacción no es muy alta, obteniéndose generalmente  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y otros compuestos nitrogenados [77,80-83]

Con el propósito de analizar el comportamiento de las nanoestructuras metálicas y bimetálicas formadas sobre CV y HOPG frente a este proceso, se empleó una solución acuosa 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Las mismas experiencias también se realizaron en una solución blanco 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se realizaron estudios potenciodinámicos empleando electrodos de CV y HOPG modificados con nanopartículas de Ag, de Cd, y también con nanopartículas bimetálicas Ag-Cd, observando el valor de la corriente y el valor de potencial al cual se inicia el proceso de interés. Los depósitos de Ag o Cd fueron obtenidos en la región de OPD a través de pulsos simples de potencial con  $E_{\text{dep}}=-0,230 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}}= 1 \text{ s}$ , y  $E_{\text{dep}}= -1,2 \text{ V}$ ,  $t_{\text{dep}}= 4 \text{ s}$ , repectivamente. El depósito bimetálico se obtuvo aplicando los procedimientos descritos en los anteriores capítulos, depositando el Cd durante distintos tiempos de polarización, para analizar el efecto del incremento de la cantidad de Cd presente en la composición bimetálica.

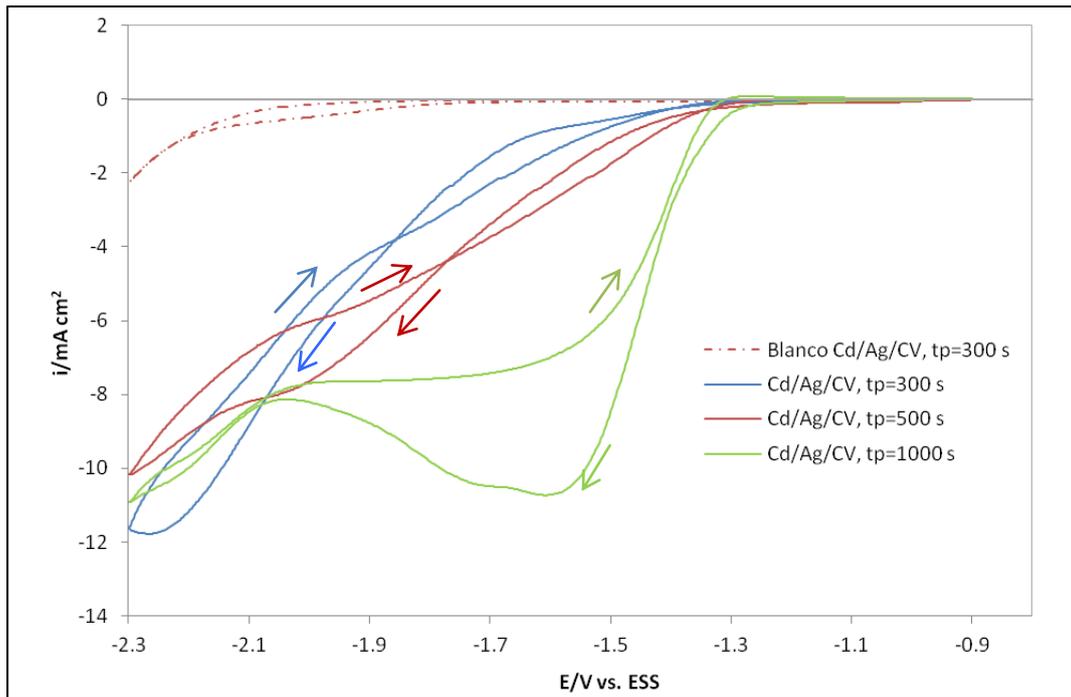
La figura 3.71 muestra los registros  $i$  vs  $E$  obtenidos para el sustrato CV, así como la superficie modificada con nanopartículas de Ag y Cd tanto en la solución blanco como en la solución conteniendo iones nitrato. A su vez se muestra el electrodo con nanopartículas bimetálicas obtenidas con  $t_p=300$  seg.



**Figura 3.71:** Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: CV, Ag/CV, Cd/CV, Cd/Ag/CV, en solución 0,1 M  $Na_2SO_4$  y 0,1 M  $NaNO_3$ +0,1 M  $Na_2SO_4$ ,  $T=298$  K,  $dE/dt= 10$  mV/s.

Los voltamogramas correspondientes a los sistemas estudiados en la solución blanco (0,1 M  $NaNO_3$ ), muestran un aumento de la densidad de corriente catódica a potenciales muy negativos debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En el caso de los electrodos modificados por las nanopartículas de Ag y Ag-Cd soportadas sobre CV, este comportamiento ocurre aproximadamente a partir de -1,8 V, siendo el sustrato modificado con Ag el más activo para la reacción de hidrógeno. Cabe recordar que el Cd es mal catalizador para la reacción de hidrógeno y por lo tanto, el comportamiento del sistema Cd-Ag/CV se aproxima al del sustrato libre de partículas metálicas. En presencia de iones nitrato, la respuesta voltamétrica obtenidas para todos los sistemas estudiados cambia sustancialmente debido a la

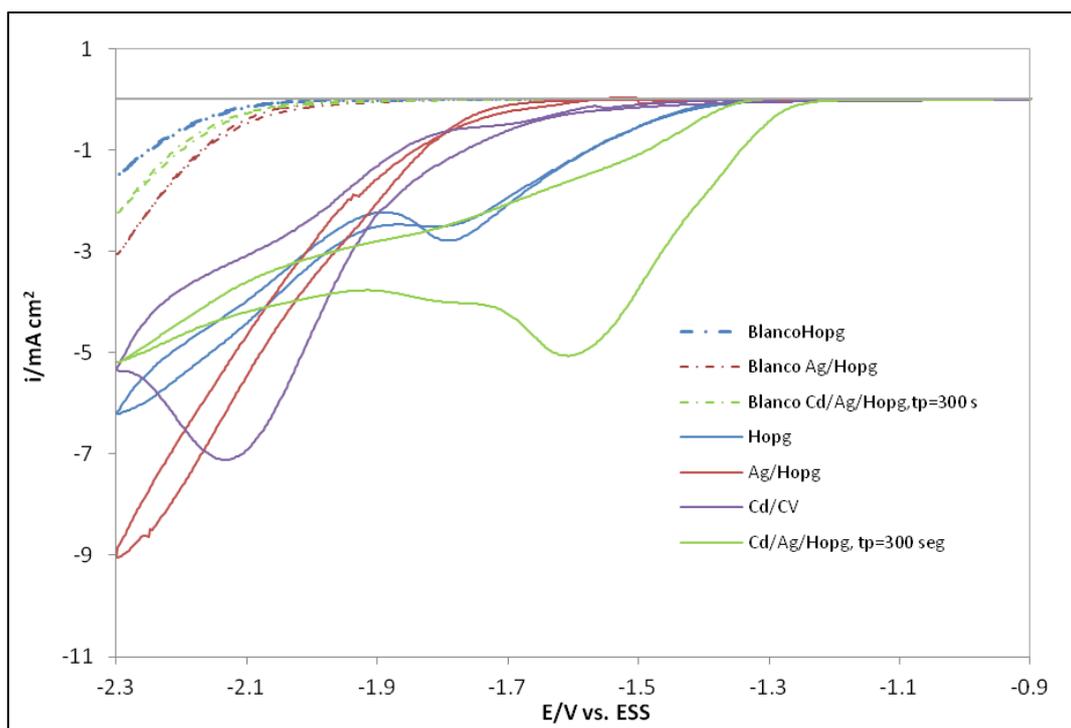
presencia de reacciones vinculadas con la reducción de estos iones. Con relación a los electrodos modificados con nanopartículas metálicas se aprecia que la densidad de corriente catódica aumenta a potenciales más positivos, y la forma que toman los registros  $i$ - $E$  difieren entre sí. Para el electrodo de Ag/CV se observa una menor densidad de corriente que para el Cd/CV, a potenciales por encima de  $-1,7$  V. Por debajo de este potencial, se produce en ambos casos un gran incremento de la densidad de corriente debido probablemente a procesos vinculados con la reducción de iones nitrato en paralelo con el desprendimiento de  $H_2$ , aunque la forma del voltagrama difiere, ocurriendo un pico a  $-2,15$  V sobre el Cd/CV, mientras que sobre Ag/CV ocurre una caída prácticamente monótona hasta que se revierte el barrido conteniendo densidades de corriente catódica más elevadas. Cuando el CV se encuentra libre de depósito, su respuesta voltamétrica en presencia de iones nitratos presenta una mayor densidad de corriente a potenciales por encima de  $-1,8$  V que el CV modificado con Ag ó Cd, por lo tanto el proceso vinculado a la reducción de nitratos en este rango de potenciales se ve favorecido, no siendo así a potenciales más negativos que  $-1,8$  V, donde la curva del voltagrama sigue la misma tendencia que en el blanco existiendo una fuerte influencia de la reacción de desprendimiento de  $H_2$ , encontrándose los procesos asociados a la reducción de nitratos inhibidos. Finalmente, se observa en la misma figura el voltagrama correspondiente al electrodo modificado Cd-Ag/CV, obtenido con un  $t_p=300$  s, en la solución de iones nitrato. Este muestra un notable incremento de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales analizado, a partir de aproximadamente  $-1,25$  V, evidenciando el sobrepotencial más bajo para esta reacción. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia de ambos metales produce un efecto sinérgico que favorece la reducción de iones nitrato.



**Figura 3.72:** Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: Cd/Ag/CV obtenidos con distintos  $t_p$ , en solución 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ +0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T=298$  K,  $dE/dt= 10$  mV/s.

Con el propósito de evaluar la influencia del Cd sobre el proceso de reducción de iones nitrato, se procedió a formar el par bimetálico usando el sustrato modificado de Ag/CV con distintas proporciones de Cd. La cantidad de Cd se controló mediante el tiempo de polarización utilizado en la electrodeposición del metal. En la figura 3.72, se muestran las respuestas voltamétricas de los electrodos bimetálicos con distintas cantidades de Cd, con la correspondiente al electrodo Cd-Ag/CV en la solución blanco. Es notable la diferencia en la disminución de sobrepotencial para la reacción de reducción del anión nitrato a medida que se utiliza una mayor cantidad de Cd. Este comportamiento podría deberse no solo por la presencia de más Cd, a mayor tiempo de polarización, sino también a la formación de una mayor cantidad de aleación entre el Cd y la Ag. Cuando se utiliza un  $t_p=1000$  s para el depósito de Cd, se observa en el gráfico un incremento abrupto de la densidad de corriente a partir de -1,3 V dando lugar a un pico catódico notable a aproximadamente  $E = -1,6$  V, consiguiendo para este caso un efecto catalítico más importante que en los anteriores casos.

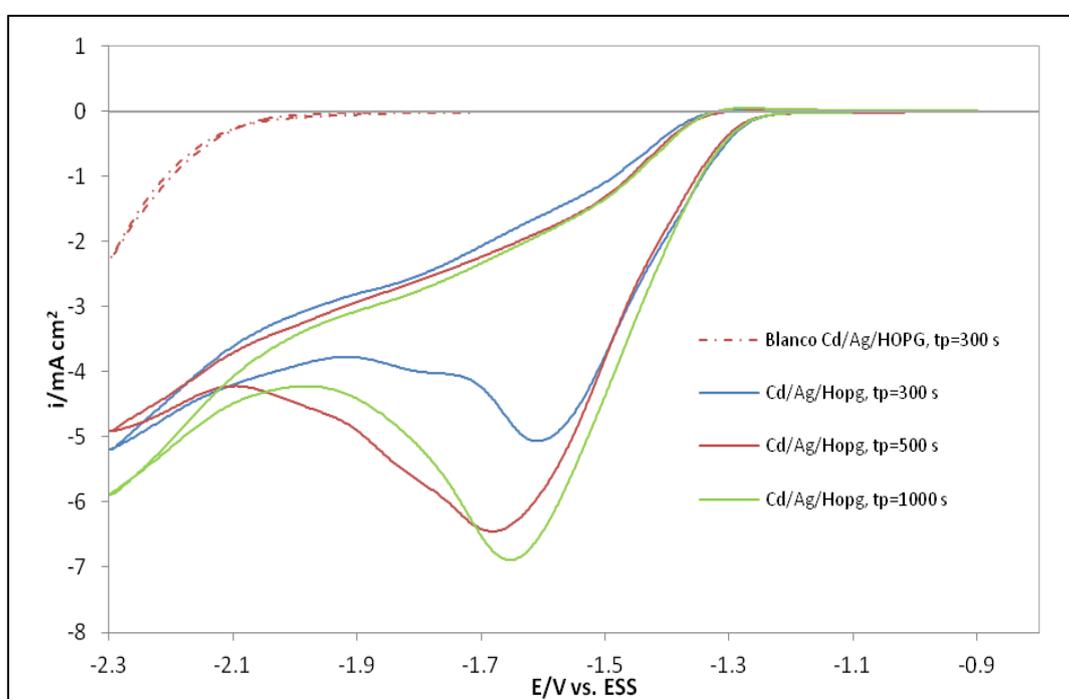
El mismo análisis se llevó a cabo con nanocristales de Ag y Cd-Ag soportados sobre HOPG. La preparación de los electrodos Ag/HOPG y Cd-Ag/HOPG se realizó mediante pulsos simples de potencial en las soluciones respectivas, aplicando al sustrato carbonoso un  $E_{\text{dep}}=-0,214$  V durante 10 s para la generación de nanopartículas de Ag, y al sustrato modificado Ag/HOPG un  $E_{\text{dep}}=-1,15$  V durante 300 s para los depósitos de Cd. Nuevamente, los resultados voltamétricos en la solución de 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , incluídos los correspondientes al HOPG libre de depósitos, indican, como se observa en la figura 3.73, que la utilización de electrodos conformados por nanopartículas bimetálicas de Ag y Cd sobre HOPG, produce densidades de corriente de mayor magnitud a potenciales más positivos, en comparación con el resto de los electrodos estudiados. Debido a que los blancos para todos los sistemas no presentan valores apreciables de densidad de corriente en la región de potenciales  $-1,9 \leq E/V \leq -0,9$ , los incrementos en la densidad de corriente para los distintos electrodos, son atribuidos como anteriormente se mencionó para el caso de CV como soporte, a procesos asociados a la reducción de iones nitrato.



**Figura 3.73:** Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: HOPG, Ag/HOPG, Cd-Ag/HOPG, en solución 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T=298\text{ K}$ ,  $dE/dt= 10\text{ mV/s}$ .

Por otro lado, también se decidió estudiar el efecto de incrementar la cantidad de Cd en los depósitos bimetálicos. Se procedió a aplicar el mismo valor de potencial de deposición para el depósito metálico ( $E= - 1,15\text{ V}$ ) variando el tiempo de polarización. En la figura 3.74 se observan las respuestas voltamétricas obtenidas para estos sistemas utilizando distintos tiempos de polarización. En la misma se muestra el comportamiento del electrodo modificado Cd/Ag/HOPG en la solución blanco de 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtenido para  $t_p=300\text{ s}$ , junto con los voltagramas en solución conteniendo iones nitrato de los electrodos preparados a diferentes tiempos de polarización. Se decidió solamente incluir uno de los sistemas en la solución blanco debido que el comportamiento voltamétrico no difería en gran medida de los restantes, mostrando el comienzo del desprendimiento de  $\text{H}_2$  a aproximadamente  $-2\text{ V}$ . Por comparación entre el blanco y los voltagramas en solución de nitratos se puede observar el considerable aumento de la densidad de corriente debido a los procesos vinculados a la reducción de nitratos. Nuevamente se halla que un mayor tiempo de

polarización contribuye a un mayor efecto catalítico sobre la reducción del anión, aunque en este caso la diferencia para diferentes  $t_p$ , es sustancialmente menor que para el sustrato de CV. Por ende se infiere que el estado superficial de las nanopartículas no cambia notoriamente después de los 300 s de tiempo de polarización. Esto implica que en las condiciones utilizadas pareciera existir una velocidad de formación aleación entre la Ag y el Cd de considerable mayor magnitud, dado que el sobrepotencial observado para la reducción de iones nitrato es aproximadamente el mismo independientemente del tiempo de polarización aplicado para la obtención de las partículas bimetalicas.



**Figura 3.74:** Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: Cd/Ag/HOPG obtenidos a distintos  $t_p$ , en solución 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T=298$  K,  $dE/dt= 10$  mV/s.

De los resultados obtenidos, puede deducirse que los sustratos modificados Cd-Ag/CV ó HOPG, preparados por vía electroquímica, podrían usarse como potenciales electrodos para la reducción de aniones nitrato. Por otro lado, resulta interesante también investigar los posibles productos de reacción involucrados. Con el objeto de determinar la presencia y cantidad de iones nitrato, nitrito y amonio, se analizaron muestras de las soluciones luego de realizadas las experiencias de

voltametría, utilizando los siguientes electrodos: HOPG, Ag/HOPG, Cd/HOPG y Cd/Ag/HOPG con  $t_p=1000$  s. Además, se examinó la solución de iones nitrato sin someterla a ninguna experiencia electroquímica, la cual fue utilizada como blanco. En estos análisis preliminares se determinaron cantidades de nitrito, nitrato y amonio en solución, antes (Blanco) y después de la experiencias electroquímicas para los diferentes electrodos. En la determinación de los iones nitrito, fue aplicada una técnica de colorimetría, mientras que para la obtención de la concentración de los iones nitrato se utilizó cromatografía de intercambio iónico (cromatografía iónica), en donde los aniones separados son medidos por conductividad. Para la medición de la concentración de iones amonio en solución se empleó una técnica que consiste en utilizar un buffer de borato para mantener el pH, haciendo disminuir la hidrólisis de compuestos orgánicos nitrogenados, destilándose luego en una solución de ácido sulfúrico donde el ion amonio es atrapado por medio del método del *electrodo selector de amonio*. En la tabla 3.16 se muestran los resultados obtenidos:

**Tabla 3.16:** Concentraciones de las especies principales involucradas en la reducción de iones nitrato para los diferentes electrodos formados.

	Ión	Electrodo				Blanco
		HOPG	Ag/HOPG	Cd/HOPG	Cd/Ag/HOPG	
<b>Concentración/(mg/L)</b>	Nitrito	0,06	0,2	0,39	0,52	<0,02
	Nitrato	6840	6560	7030	6510	6990
	Amonio	0,08	0,16	<0,05	0,37	<0,05

Se puede observar que la mayor reducción de nitrato a nitrito se obtiene para el electrodo de Cd-Ag/HOPG, reflejada en la concentración de nitritos en solución. Los electrodos Cd/HOPG y Ag/HOPG también presentan cierta concentración de iones nitrito, siendo mayor para Cd/HOPG, pero también se debe considerar que parte de estos aniones pueden haber sido convertidos a otras especies, como por ejemplo amonio y de hecho se observa que el Cd prácticamente no presenta una concentración amonio apreciable, mientras que la Ag sobre HOPG tiene una

concentración de 0,16 mg/L. Este argumento sirve para explicar que la escasa diferencia entre la concentración de nitrito entre el depósito bimetálico y el de Cd, se puede deber a que gran parte de los iones nitrito formados fueron reducidos a amonio u otras especies, debido a que la concentración de amonio para el electrodo bimetálico es sustancialmente superior que para los otros electrodos. Debido a que en el blanco la concentración de iones nitrito es despreciable, la aparición de iones nitrito se debe a la reducción de los iones nitrato según la ecuación (3.a) y por lo tanto se deduce que el incremento de la densidad de corriente en una primera instancia probablemente corresponda a la reducción de nitrato a nitrito. También se observa que los iones nitrito se encuentran en mayor proporción con respecto al amonio para todos los electrodos de HOPG modificado, por lo que pareciera que los electrodos formados presentan una mayor conversión hacia este primer producto. Según lo expuesto, podemos asignar el pico de reducción de iones nitrato para los depósitos de Cd sobre HOPG al pico por debajo de -1,7 V, debido a que no existe presencia de formación de amonio y por lo tanto aparentemente no ocurre el pasaje de nitrato a amonio (ecuación (3.c)). En ese caso el pico que ocurre por debajo de -2,1 V puede deberse a la formación de alguna otra especie nitrogenada como hidroxilamina. No debe descartarse la presencia de productos de reacción gaseosos como NO y N<sub>2</sub>. Cabe destacar que estos resultados corresponden a un análisis preliminar de los compuestos obtenidos a partir de la reacción de reducción de iones nitrato, un estudio más detallado se prevé desarrollar más adelante.

### 3.12 Referencias.

- [1] C. L. Mantell, *Carbon and Graphite Handbook*, John Wiley & Sons, New York, (1968).
- [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] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [4] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Catal. A*, 173 (1998) 259.
- [5] M. R. Tarasevich, E. I. Khruscheva, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, 19 (1989) 295-358.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162.
- [7] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
- [8] M. Inagaki, K. Feiyu, T. Masahiro, K. Hidetaka, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, Capítulo 3, publicado por Elsevier Inc., (2014) 54-65.
- [9] A. V. Rode, E. G. Gamaly, B. Luther-Davies, *Appl. Phys. A*, 70 (2000) 135.
- [10] M. Inagaki, *New Carbons: Control of Structure and Functions*, Chapter 1, Elsevier Science & Technology Books (2000). ISBN: 0080437133.
- [11] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, Oxford University Press Inc., New York , 1994.
- [12] W.F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Mc Graw Hill, México (1999).
- [13] J.I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon*, 39 (2001) 476.
- [14] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, Segunda edición, capítulo 4.
- [15] K. Shi, K. Hu, S. Wang, C. Y. Laub, K. K. Shiu, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5907.
- [16] P. Heiduschka, A. W. Munz, W. Göpel, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2207.

- [17] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof, R. Kötz, *J. of The Electrochem. Soc.*, 147 (7) (2000) 2636.
- [18] R.T. Pötzchke, C.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 40 (1994) 1469.
- [19] K. Itaya, E. Tomita, *Surf. Sci. Lett.*, 201 (1988) L507.
- [20] R. Sonnenfeld, B.C. Schardt, *Appl. Phys. Lett.*, 49 (1986) 1172.
- [21] K.H. Ng, H. Liu, R.M. Penner, *Langmuir*, 16 (2000) 4016.
- [22] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodics*, Vol 2a, segunda edición, Kluwer Academic Publishers (2002) Capítulo 7.
- [23] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [24] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 241.
- [25] J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 837.
- [26] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70.
- [27] A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaishev, *Thin Solid Films*, 22 (1974) 255.
- [28] A. Milchev, S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, 72 (1976) 33.
- [29] A. Milchev, V. Tsakova, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 301.
- [30] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication (2006) Capítulo 7, p.113.
- [31] P. Klapetek, D. Nečas, C. Anderson, *Gwyddion User Guide*, <http://gwyddion.net>, (2009).
- [32] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4736.
- [33] S.G. García, D.R. Salinas, G. Staikov, *Surf. Sci.*, 576 (2005) 9.
- [34] V.D. Jović, B.M. Jović, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1777-1785.
- [35] G. Staikov, S.G. García, D.R. Salinas, *ECS Transactions*, 25 (2010) 3-13.
- [36] R. Kowalik, P. Źabiński, K. Mech, *Electrochem. Commun.*, 31 (2013) 49.

- [37] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 993-1001.
- [38] M.C. Del Barrio, S.G. García, D. R. Salinas, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 451-457.
- [39] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 241-254.
- [40] J. Wang, *Analytical Electrochemistry* (2006) Third Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- [41] J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 837-844.
- [42] A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov, A. Popov, *J. Electroanal. Chem.*, 145 (1983) 225-264.
- [43] D. Leikis, V. Panin, K. Rybalka, *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) 9-12.
- [44] E. Juzeliūnas, M. Samuliavičienė, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2611-2614.
- [45] C.D. Wanger, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1979).
- [46] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, J. Leroux, A. Masson, B. Yoon, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 196103-1-196303-2.
- [47] S.J. Carroll, S. Pratontep, M. Streun, R.E. Palmer, S. Hobday, R.J. Smith, *Chem. Phys.*, 113 (2000) 7723-7727.
- [48] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, J. Murakami, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 9961-9966.
- [49] D.J. Kenny, R.E. Palmer, C.F. Sanz-Navarro, R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14 (2002) L185-L191.
- [50] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, *JETP Lett.*, 75 (2002) 26-28.
- [51] A. Courty, I. Lisiecki, M.P. Pileni, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 8074-8078.
- [52] E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 1856-1859.
- [53] E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke, *Surf. Sci.*, 219 (1989) 33-67.

- [54] G.F. Ndlovu, D.W. Roos, Z.M. Wang, J. Asante, M.G. Mashapa, C.J. Jafta, B.W. Mwakikunga, K.T. Hillie, *Nanoscale Research Lett.*, 7:173 (2012) 1-8.
- [55] D.M Duffy, J.A. Blackman, *Surf. Sci.*, 415 (1998) L1016-L1019.
- [56] G.M. Wang, J.J. DelBruno, S.D. Kenny, R. Smith, *Surf. Sci.*, 541 (2003) 91-100.
- [57] E.C. Walter, B.J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11407.
- [58] B.J. Murray, E.C. Walter, R.M. Penner, *Nanoletters*, 4 (2004) 665-670.
- [59] S. Grimme, *J. Comp. Chem.*, 27 (2006) 1787-1799.
- [60] M. Amft, S. Lebègue, O. Eriksson, N.V. Skorodumova, *J. Phys.: Condens. Matter*, 23 (2011) 39500.
- [61] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 109902.
- [62] J. Granatier, P. Lazar, M. Otyepka, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.*, 7 (2011) 3743–3755.
- [63] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22 (2010) 022201.
- [64] J.-P. Jalkanen, M. Halonen, D. Fernández-Torre, K. Laasonen, L. Halonen, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 12317.
- [65] A. Singh, C. Majumder, P. Sen, *J. Chem. Phys.*, 140 (2014) 164705.
- [66] M.D. Morse, Clusters of Transition-Metal Atoms, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1049.
- [67] B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, P.R.R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.*, 186 (1991) 415.
- [68] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [69] Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the initial Stages of Metal Deposition*, VCH (1996).
- [70] J. Miragliotta, T.E. Furtak, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 1028.

- [71] Ch. Konvicka, Y. Jeanvoine, E. Lundgren, G. Kresse, M. Schmid, J. Hafner, P. Varga, *Surf. Sci.*, 463 (2000) 199-210.
- [72] R. Hirschl, J. Hafner, *Surf. Sci.*, 498(2002) 21-36.
- [73] I.M. McLeod, V.R. Dhanak, A. Matilainen, M. Lahti, K. Pussi, K.H.L. Zhang, *Surf. Sci.*, 604 (2010) 1395-1399.
- [74] M.C. del Barrio, Tesis Doctoral, UNS (2007).
- [75] X. Xing, D.A. Scherson, C. Mak, *J. Electrochem. Soc.*, 137(1990)2166.
- [76] S. Hsieh, A.A. Gewirth, *Langmuir*, 16 (2000) 9501.
- [77] G.E. Dima, A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003)15.
- [78] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2002) 99.
- [79] M. Paidar, I. Rousar, K. Bouzek, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 611.
- [80] M.S. El-Deab, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1639.
- [81] K. Tada, T. Kawaguchi, K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem.*, 572 (2004) 93.
- [82] K. Shimazu, R. Goto, S. Piao, R. Kayama, K. Nakata, Y. Yoshinaga, *J. Electroanal. Chem.*, 601 (2007) 161.
- [83] S.N. Pronkin, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 265 (2007) 141.

# *CAPÍTULO 4*

## 4. Conclusiones y Líneas futuras de trabajo.

En el presente trabajo se investigó la formación por vía electroquímica de nanoestructuras metálicas y bimetálicas (Ag,Cd,Cd/Ag) soportadas sobre sustratos carbonosos: HOPG y CV. Una vez estudiado el comportamiento electroquímico de los sistemas involucrados y determinadas las condiciones para la obtención de los electrodos, los mismos fueron evaluados desde el punto de vista cualitativo, analizando su poder catalítico hacia la reacción de reducción de nitratos. Por otro lado, desde el punto de vista teórico-computacional se evaluó los sistemas Ag/Grafito, Cd/Ag(100) y Cd/Ag(111), determinando la tendencia a la formación de aleación entre estos metales para los últimos sistemas. Teniendo en cuenta los resultados expuestos en el anterior capítulo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- La deposición electroquímica de la Ag sobre HOPG y CV sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión, siendo la nucleación tendiente al comportamiento instantáneo para todo el rango de potenciales analizados.
- Del estudio cinético y mediante el uso de la teoría atomística de la nucleación, se demostró que sólo es necesario un átomo de Ag sobre el HOPG, para obtener un centro de nucleación estable desde el punto de vista termodinámico. Este es también el caso de la deposición de Ag sobre CV.
- El estudio AFM de los cristales de Ag sobre HOPG obtenidos mediante la técnica del pulso simple de potencial, muestra que tanto la morfología como la distribución de tamaños de los depósitos obtenidos varían según el potencial aplicado. Los depósitos a bajos sobrepotenciales muestran una distribución más uniforme, aproximándose a una distribución normal. La distribución de tamaños normal se sesga hacia la derecha a sobrepotenciales intermedios, manteniendo aun el comportamiento aproximadamente normal. Se observa una mayor densidad de núcleos con un tamaño medio menor, aunque su distribución es mas dispersa. Finalmente a altos

sobrepotenciales se aprecian depósitos de considerable mayor tamaño, con una distribución que dista de ser normal, conteniendo una gran dispersión de tamaños.

- Un análisis por AFM de los depósitos de Ag sobre CV también fue realizado en condiciones de sobretensión intermedia, consiguiendo una elevada densidad de núcleos pero con la aparición de depósitos de mayor tamaño los cuales generan cierta dispersión en la distribución de tamaño de los núcleos formados. La aplicación de un doble pulso de potencial produce una distribución de tamaño más uniforme, aunque la densidad de núcleos no es tan elevada.
- Comparando los voltamogramas de los sistemas Ag/HOPG y Cd/HOPG, se observó que resulta factible la deposición inicial de Ag sobre el HOPG y posteriormente la de Cd, sin provocar la disolución del primero, debido a que los potenciales a los cuales se inicia la electrodeposición de Ag y Cd están suficientemente separados.
- La respuesta voltamétrica de la deposición de Cd sobre el sustrato de HOPG modificado con nanopartículas de Ag, obtenidas mediante un escalón de potencial, muestra que la misma ocurre con menor sobretensión que la necesaria para el depósito de Cd sobre HOPG solo, lo cual permite generar estructuras bimetálicas depositando el Cd selectivamente sobre la Ag evitando la nucleación del Cd sobre el HOPG. Este mismo comportamiento fue observado para los depósitos metálicos y bimetálicos sobre CV.
- Se corrobora que la electrodeposición de Cd sobre los sustratos carbonosos con y sin modificar ocurren en presencia de desprendimiento de hidrógeno en el rango de potenciales aplicados para la obtención de depósitos de Cd o Cd/Ag.
- Se verificó, mediante técnicas electroquímicas, que durante el proceso de formación de las nanopartículas bimetálicas se produce la formación de aleación entre estos dos metales.
- Se estudió en forma cualitativa la reducción de iones nitrato sobre los distintos electrodos caracterizados. Obteniendo un notable efecto catalítico para la reducción de

los iones nitrato en solución en el caso de electrodos formados por depósitos bimetalicos, los cuales fueron sintetizados usando tiempos de polarización elevados para la electrodeposición del Cd sobre la Ag soportada en HOPG o CV.

- Los estudios teóricos computacionales realizados para el sistema Ag/grafito, arrojan que los átomos de Ag adsorbidos sobre la superficie (0001) de grafito con escalón en la dirección [0100] tienden a alinearse sobre el mismo. Este comportamiento se verificó energéticamente, y a través de PDOS. El análisis de Bader de los sistemas estudiados, muestra que los átomos de Ag adsorbidos transfieren carga a los átomos de carbono de la superficie, quedando con cargas positivas y negativas respectivamente.
- Estudios computacionales del sistema Cd/Ag(100) y Cd/Ag(111) muestran que la formación de aleaciones superficiales por intercambio de sitios de los átomos de la superficie es más estable energéticamente que la adsorción de monocapas o adatomos sobre la superficie. A su vez se verifico teóricamente que un mecanismo probable es que la Ag del sustrato difunda hacia las vacancias de una monocapa de Cd preformada sobre la superficie, o se produzca el intercambio de sitios de los átomos de la superficie del sustrato con los de la monocapa de Cd adsorbida, en lugar de que el Cd sustituya átomos de Ag de la superficie ya sea por intercambio atómico o difusión hacia un vacancia. Este comportamiento fue sugerido por otros autores en base a diversas experiencias electroquímicas de formación de aleación en el rango UPD para sistema Cd/Ag.

Basado en los resultados obtenidos en el capítulo 3 y en su interpretación, se propone como continuidad del tema investigado en la presente tesis, los siguientes ítems:

- Realizar estudios cuantitativos de la reacción de reducción de iones nitrato por medio de los catalizadores sintetizados, determinado los productos formados y las eficiencias de los diferentes procesos involucrados.
- Caracterización de la formación de los depósitos bimetálicos a través de AFM in-situ.
- Caracterización de aleaciones formadas empleando técnicas no destructivas que permitan determinar su composición y/o estructura. En este punto se debería considerar la profundización de los resultados preliminares obtenidos a través de XPS y la utilización de otras técnicas de caracterización de la superficie como TEM para determinar con mayor exactitud la estructura de los depósitos formados.
- Una vez determinado la composición de las aleaciones formadas para diferentes condiciones de polarización, evaluar su efecto electrocatalítico por voltametría para la reducción de iones nitrato.
- Realizar el estudio teórico de la cinética de formación de aleación de los sistemas Cd/Ag estudiados en esta tesis, contemplando también la formación de aleaciones 3D, y la difusión de átomos de Cd y Ag en las mismas, permitiendo su crecimiento.
- Realizar el estudio teórico de formación de aleación de los sistemas Cd/Ag para nanopartículas y/o nanoalambres soportados en grafito, determinado parámetros teóricos sobre la cinética de la formación de estas aleaciones.
- Analizar a través de cálculos computacionales la mayor o menor reactividad de las estructuras Cd/Ag para la reacción de nitratos.

# *APÉNDICE*

## 5. Apéndice.

### 5.1 Integral de Dawson (Modelo de Heerman y Tarallo).

La integral de Dawson (ecuación 5.1), está explícitamente relacionada con el parámetro  $\Phi(x)$  del modelo de Heerman y Tarallo. A su vez esta integral puede vincularse con la función de error (ecuación 5.2), por medio de la expresión dada en la ecuación 5.3:

$$Dawson(x) = e^{-x^2} \left( \int_0^x e^{t^2} dt \right) \quad (5.1)$$

$$\text{erf}(x) = 2 \frac{\int_0^x e^{-t^2} dt}{\sqrt{\pi}} \quad (5.2)$$

$$Dawson(x) = \frac{-i\sqrt{\pi}\text{erf}(ix)}{2e^{x^2}} \quad (5.3)$$

donde  $i^2=-1$  es la base de los números imaginarios. Se debe tener en cuenta que tanto la  $\text{erf}(x)$  como la función Dawson(x) no pueden ser resueltas en forma analítica y por lo tanto se debe recurrir a métodos numéricos para calcularlas.

### 5.2 Análisis de imágenes de AFM mediante algoritmos de filtro “threshold”.

El programa Gwyddion contiene algoritmos con métodos de umbral o “threshold” para la altura, pendiente y curvatura de los granos y el algoritmo de “Watershed”.

El algoritmo de “Watershed” es aplicado generalmente en el procesamiento de imágenes para la determinación de mínimos locales y segmentación de imágenes. Por lo tanto, este algoritmo puede ser usado con propósitos de segmentación o marcado de granos, dado que el problema de localizar la posición de los granos puede ser interpretado como un problema de mínimos locales en una superficie [1]. Los

algoritmos de “threshold” son métodos muy eficientes para el análisis de partículas [1], marcando las partículas localizadas sobre una superficie relativamente plana, las cuales pueden ser editadas, removiendo falsos granos producidos por ruidos o suciedad en la muestra. En la presente tesis el segundo método fue aplicado para el análisis de los depósitos en las imágenes AFM.

### 5.3 Parámetros de Rugosidad adimensionales.

Para el análisis de rugosidad de los sustratos (HOPG y CV), se evaluaron los parámetros de rugosidad estandarizados mediante la herramienta de rugosidad del programa Gwyddion. Las definiciones utilizadas para cada parámetro se detallan a continuación [1]. En las siguientes fórmulas se asume que el valor medio de la variable  $r_j$  es 0, es decir, se cumple que:

$$r_j = z_j - \bar{z} \quad (5.4)$$

*Rugosidad Promedio ( $R_a$ ):* media aritmética de la rugosidad de todos los puntos del perfil de una línea media a lo largo de la longitud de evaluación.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (5.5)$$

*Raíz cuadrada media de la rugosidad ( $R_q$ ):* promedio de las desviaciones de altura tomadas sobre la longitud de evaluación y medidas a través de una línea media.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (5.6)$$

*Altura máxima del perfil ( $R_t$ ):* máxima altura de pico a pico-valle. Valores absolutos entre los picos más altos y bajos registrados lo largo de la línea de evaluación.

$$R_t = |\min_{1 \leq j \leq N} r_j| + |\max_{1 \leq j \leq N} r_j| \quad (5.7)$$

*Máxima profundidad de valle en el perfil* ( $R_v$ ,  $R_m$ ): valle más profundo. La profundidad del valle más hondo a lo largo de la longitud de evaluación.

$$R_v = | \min_{1 \leq j \leq N} r_j | \quad (5.8)$$

*Máxima altura de pico en el perfil* ( $R_p$ ): altura del pico más alto registrado a lo largo de la línea de evaluación.

$$R_p = | \max_{1 \leq j \leq N} r_j | \quad (5.9)$$

*Máxima altura promedio en el perfil* ( $R_{tm}$ ): rugosidad promedio pico-valle determinada por la diferencia entre el pico más alto y el valle más bajo dentro de varias muestras en la longitud de evaluación.

$$R_{tm} = R_{vm} + R_{pm} \quad (5.10)$$

donde  $R_{vm}$  y  $R_{pm}$  se definen seguidamente.

*Máxima profundidad de valle promedio* ( $R_{vm}$ ): profundidad promedio de valle basada en un pico por muestreo. El valle más profundo es encontrado en cinco muestras de longitud ( $m=5$ ) y luego se promedia.

$$R_{vm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m R_{vi} \quad (5.11)$$

donde  $R_{vi} = | \min r_j |$  para  $(i-1) \frac{N}{m} < j < i \frac{N}{m}$ .

*Altura máxima promedio de pico en el perfil* ( $R_{pm}$ ): altura promedio de pico basada en un pico por muestreo. El pico más alto es localizado en cinco muestreos ( $m=5$ ) y luego es promediado.

$$R_{pm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m R_{pi} \quad (5.12)$$

donde  $R_{pi} = | \max r_j |$  para  $(i-1) \frac{N}{m} < j < i \frac{N}{m}$ .

#### 5.4 Estadísticos aplicados en la caracterización AFM de los depósitos.

*Media aritmética:* es una medida de posición central. Se encuentra definida a través de la ecuación:

$$\bar{x} = \sum_j x_j f_{abs}(x_j) \quad (5.13)$$

donde  $x_j$  representa los distintos valores de una muestra y  $f_{abs}(x_j)$  la frecuencia absoluta de los mismos, es decir la cantidad de veces que se repiten.

*Media armónica:* resulta poco afectada por la existencia de determinados valores mucho más grandes que el conjunto de los otros, siendo en cambio sensible a valores mucho más pequeños que el conjunto. Se determina por medio de la siguiente expresión:

$$H = \frac{n}{\sum_{j=1}^m f_{abs}(x_j) \frac{1}{x_j}} \quad (5.14)$$

donde  $m$  representa la cantidad de valores diferentes de la muestra, y  $n$  la cantidad de valores totales de la muestra.

*Moda:* es el valor que más se repite en una distribución.

*Varianza:* es una medida de dispersión de los valores de los datos con respecto a la media aritmética. Se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_j (x_j - \bar{x})^2 f_{abs}(x_j) \quad (5.15)$$

*Desviación estándar:* es la raíz cuadrada positiva de la varianza.

*Coficiente de variación de Pearson:* es el cociente entre la desviación estándar y la media aritmética, el cual permite comparar muestras diferentes. En base a lo dicho, queda expresado por la siguiente ecuación:

$$c_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (5.16)$$

*Coficiente de asimetría de Fisher:* este estadístico cuantifica el nivel de simetría de la distribución y queda definido a través de la siguiente ecuación:

$$g_1 = \frac{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^3 f_{rel}(x_j)}{\left[ \sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2 f_{rel}(x_j) \right]^{3/2}} \quad (5.17)$$

donde  $f_{rel}(x_j)$  es la frecuencia relativa, definida a través de la siguiente ecuación:

$$f_{rel}(x) = \frac{f_{abs}(x)}{n} \quad (5.18)$$

Si  $g_1=0$  se trata de una distribución simétrica. En el caso de  $g_1<0$  la distribución es asimétrica negativa, es decir posee una mayor concentración de valores a la izquierda de la media. En cambio si  $g_1>0$ , indica una distribución asimétrica positiva, lo cual representa una distribución con mayor concentración de valores a la derecha de la media.

*Kurtosis:* es una medida de forma de la distribución que nos dice si los valores de la misma están más o menos concentrados alrededor de los valores medios de la muestra. Puede ser calculado por medio de la siguiente fórmula:

$$g_2 = \frac{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^4 f_{rel}(x_j)}{\left[ \sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2 f_{rel}(x_j) \right]^2} - 3 \quad (5.19)$$

Este estadístico puede ser mayor, menor e igual a cero. Si  $g_2<0$ , la distribución es Platicúrtica, presentando un reducido grado de concentración de valores en torno al centro de la distribución. Si  $g_2>0$ , existe un grado elevado de concentración de valores alrededor de los valores centrales de la variable. Esta distribución se conoce como Leptocúrtica. Por último si  $g_2=0$ , indica un grado de concentración medio alrededor de los valores centrales de la variable. Esta distribución se llama Mesocúrtica.

El cálculo de estos estadísticos fue efectuado a través de algoritmos implementados en el programa Maple 13.

## 5.5 Método Computacional.

Los cálculos DFT fueron realizados usando Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [2-5], el cual emplea un grupo base de ondas planas y un método de supercelda periódica. Se utilizó el funcional de Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) con la aproximación de gradiente generalizado corregido (GGA) [6]. Las ecuaciones de Kohn-Sham fueron resueltas variacionalmente usando el método PAW (projector-augmented-wave) [7,8]. La optimización de la geometría fue obtenida minimizando la energía total de la celda unidad usando el algoritmo de gradientes conjugados para relajar los iones [9]. Para los cálculos del *bulk*, los parámetros DFT como el valor de *cutoff* para la energía cinética ( $E_{\text{cut}}$ ), la cantidad de puntos-k y la función de *smearing*, fueron optimizados. Se emplearon modelos de *slabs* para los cálculos de superficie, en los cuales la energía superficial fue calculada con un orden creciente de capas con el objetivo de determinar el número de capas necesarias para la convergencia del modelo.

La ecuación 5.20 fue usada para calcular la energía superficial ( $\sigma$ ), donde  $E_{\text{slab}}$  la energía total del *slab*,  $n_c$  es el número de átomos de carbono del modelo de *slab*,  $E_{\text{bulk}}$  es la energía por átomo del *bulk* de grafito y  $A$  es el área del *slab*.

$$\sigma = \frac{(E_{\text{slab}} - n_c E_{\text{bulk}})}{2A} \quad (5.20)$$

### 5.5.1 Resultados sistema Ag/grafito.

#### 5.5.1.1 Bulk de grafito y superficie limpia sin defectos.

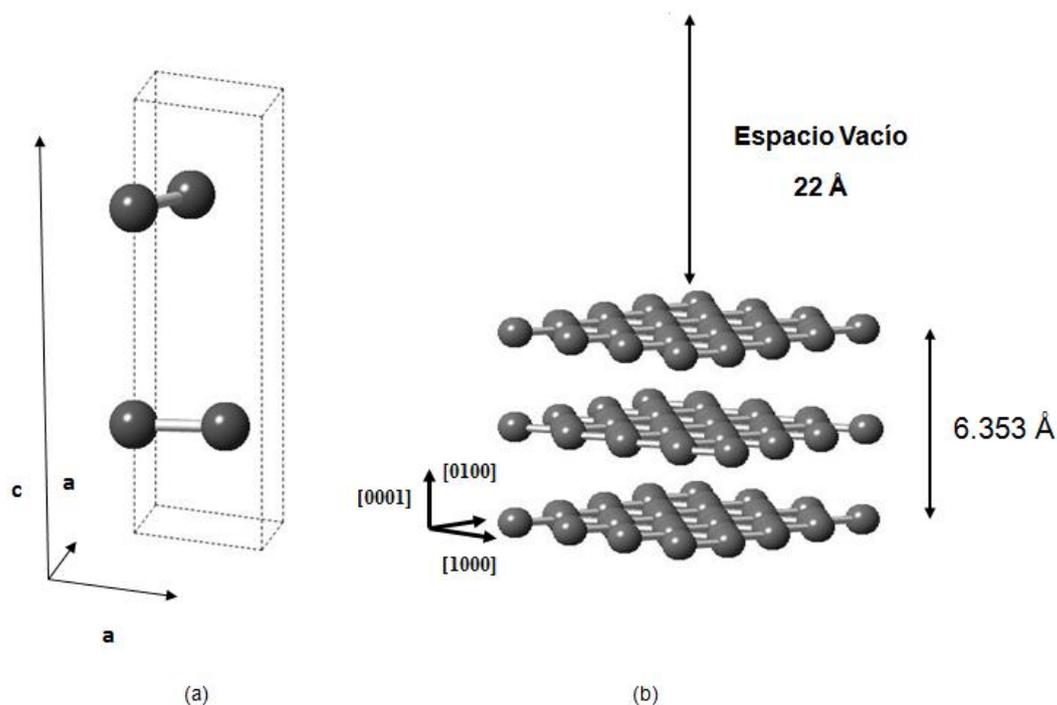
La optimización de estos sistemas fue llevada a cabo usando el método de Methfessel-Paxton de primer orden para la ocupación parcial de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. Para todos los cálculos, se usó un ancho de *smearing* de 0,01 eV. El análisis de la energía del sistema muestra que una grilla de

puntos-k  $8 \times 8 \times 8$  centrado en Gamma para la zona de Brillouin y  $E_{\text{cut}} = 700$  eV, fueron suficientes para que la energía total converja con una tolerancia de 10 meV.

Para la descripción de las fuerzas de van der Waals, se adopta el enfoque de Grimme's DFT-D2 [10]. La polarización de spin fue considerada en todos los cálculos.

Con el fin de testear la fidelidad de nuestros cálculos, algunas propiedades fueron calculadas y comparadas con datos experimentales de la literatura.

Una optimización geométrica fue realizada para determinar los parámetros de red de la estructura cristalina hexagonal del grafito. La celda unidad empleada se muestra en la figura 5.1(a). La posición de los iones, volumen de la celda y forma de la celda fueron liberados para ser relajados simultáneamente. Los parámetros de red calculados fueron  $a = 2,462$  Å y  $c = 6,353$  Å. El parámetro  $c$  es subestimado un 5 % con respecto a los valores experimentales ( $a = 2,462$  Å,  $c = 6,707$  Å) [11].



**Figura 5.1:** (a) Celda unidad del bulk de grafito. (b) Modelo de slab construido con 3 capas, con tamaño de  $4 \times 4$  celdas unidad y un espacio vacío de 22 Å.

El valor calculado para el modulo de Bulk,  $B$ , es 34,2 GPa, el cual se aproxima bien a los valores experimentales [11-16], fue calculado ajustando las energías para una serie de relajaciones a volumen constante (i.e., todos los grados de libertad excepto el volumen han sido optimizados) con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [17,18].

En los cálculos se usaron los parámetros DFT previamente obtenidos de la optimización del *bulk* y una grilla de puntos-k de  $8 \times 8 \times 1$ , concluyendo que tres capas son suficientes para asegurar la convergencia de la energía (ver tabla 5.1). La misma conclusión fue obtenida por Ooi et al. [19], realizando el cálculo de la energía superficial de la superficie grafito (0001) para un *slab* incrementando el número de capas. Ellos emplearon la aproximación LDA porque la aproximación GGA sin la contribución de dispersión falla para generar el enlace interplanar. En su trabajo obtuvieron valores oscilando en el intervalo 0,075-0,085 J/m<sup>2</sup>. Estas oscilaciones se incrementan con el espesor del *slab*, atribuyendo este comportamiento a la imposibilidad de LDA de reproducir el enlace de van der Waals. En nuestro caso la inclusión del término de Van der Waals a GGA arrojó energías superficiales que convergen con solo unas pocas capas.

**Tabla 5.1:** Energía superficial calculadas como función del número de capas, y energía de dispersión del slab ( $E_{vdw}$ ).

Número de Capas	Energía Superficial ( $J/m^2$ )	$E_{vdw}$ (eV)
1	0,18	-0,11
2	0,18	-0,35
3	0,19	-0,59
4	0,19	-0,84
5	0,19	-1,09
6	0,19	-1,33
7	0,19	-1,58
8	0,19	-1,83
9	0,19	-2,08
10	0,19	-2,33
11	0,19	-2,57
12	0,19	-2,82
13	0,19	-3,07
14	0,19	-3,32

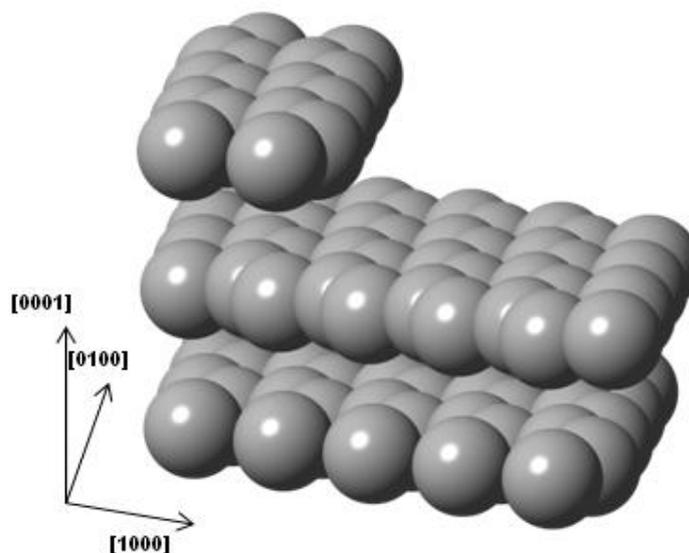
La superficie fue modelada con un *slab* consistente en tres capas de carbono con 4x4 celdas unidad y un espacio vacío entre los *slabs* de aproximadamente 22 Å, para la superficie sin defectos (Fig.5.1(b)). El tamaño de la supercelda es lo suficientemente grande para permitir el estudio de las especies adsorbidas y el espacio vacío asegura que no exista interacción entre los *slabs*. Siendo la supercelda para la superficie considerable mayor, una grilla de puntos-k centrada en Gamma de 3x3x1 fue usada en este caso. Para el estudio de la adsorción de más de 3 átomos de Ag se utilizó una supercelda mayor.

Los átomos de carbono de la superficie fueron relajados en todas las direcciones para las dos primeras capas, dejando la capa de abajo fija. La posición de los átomos de carbono no cambió en la dirección paralela a la superficie, sino solo en

la dirección perpendicular a la misma, con un incremento en la distancia entre las capas de aproximadamente  $0,06 \text{ \AA}$ . La energía superficial calculada fue  $0,2 \text{ J/m}^2$  la cual está de acuerdo con valores reportados en literatura [20-22]. No se observa la magnetización de esta superficie.

### 5.5.1.2 Superficie de grafito limpia con escalón.

También se estudió una superficie escalonada con un escalón en la dirección  $[0100]$ . Para modelar el escalón, algunos átomos de la capa superior del *slab* fueron removidos. La figura 5.2 muestra un *slab* de  $5 \times 4$  la celda unidad del *bulk*, usada para modelar la superficie escalonada. La superficie fue relajada, dejando solo la capa inferior fija. No se observó mayor cambio en la distancia de enlace de C-C entre pares de átomos de carbono en el escalón, comparados con los pares de carbonos en la terraza. Los cálculos de *spin* muestran un valor significativo del momento magnético; se cree que esto es debido a la disminución de la coordinación de los átomos de carbono que forman el escalón.



**Figura 5.2:** Superficie de grafito con un escalón en la dirección  $[0100]$ , equivalente a  $5 \times 4$  celdas unidad con algunos de los átomos de la capa superior removidos.

## 5.5.2 Resultados sistema Cd/Ag.

### 5.5.2.1 *Bulk* de Ag y Cd.

El análisis de la energía del sistema Cd/Ag muestra que el uso de una grilla de puntos-k  $13 \times 13 \times 13$  Monkhorst-Pack y una  $15 \times 15 \times 15$  centrada en Gamma para la zona de Brillouin,  $E_{\text{cut}} = 400$  eV y  $E_{\text{cut}} = 500$  eV, fueron suficientes para que la energía total converja con una tolerancia de 10 meV, para el *bulk* de Ag y Cd respectivamente. Cálculos con *spin* develaron que los sistemas de *bulk* no se magnetizan.

El método de Methfessel-Paxton de primer orden para la ocupación parcial de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi, fue aplicado para ambos metales. Para todos los cálculos llevados a cabo con estos dos metales (no solo para el *bulk*), se usó un ancho de *smearing* de 0,2 eV.

Las posiciones de los iones, volumen de la celda y forma de la celda fueron relajados simultáneamente. Los parámetros de red calculados fueron  $a = 4,154$  Å para la Ag, el cual sobreestima un 1,6 % el valor para parámetro de red experimental de 4,09 Å, mientras que para el Cd se hallaron los parámetros  $a = 3,018$  Å y  $c = 5,845$  Å. Ambos parámetros están sobreestimados un 1,3 y 4 % respectivamente con respecto a los valores experimentales ( $a = 2,98$  Å,  $c = 5,62$  Å) [23]. Para todos los valores de parámetro de red hubo buena concordancia con los valores experimentales, obteniendo mayor error para el caso del parámetro c del Cd.

### 5.5.2.2 Superficies de Ag(111) y Ag(100).

**Tabla 5.2:** Energía superficial de las superficies de Ag para la orientación (111) y (100).

Número de capas	Energía Superficial/eV	
	Ag(111)	Ag(100)
3	0,314	0,436
4	0,339	0,426
5	0,327	0,423
6	0,331	0,422
7	0,331	0,423

En los cálculos de energía superficial, se usaron los parámetros DFT previamente obtenidos de la optimización del *bulk* y una grilla de puntos-k de 13x13x1, concluyendo que la utilización de 5 capas para el *slab*, permite una convergencia de la energía superficial con una tolerancia por debajo de 10 meV, como se aprecia en la tabla 5.2. Además se puede observar que la energía de superficial de la Ag(100) es mayor que la de la Ag(111), como es de esperar debido a que esta última tiene una mayor coordinación para los átomos de la superficie siendo más estable y por lo tanto menos reactiva. Cálculos de *spin*, no mostraron magnetización.

### 5.5.2.3 Monocapa de Cd adsorbida sobre superficies de Ag y formación de aleación superficial.

Nuevamente los parámetros DFT obtenidos para el *bulk* de Ag se mantuvieron. La superficie con especies adsorbidas fue modelada con un *slab* consistente en cinco capas de plata con 4x4 celdas unidad y un espacio vacío entre los *slabs* de aproximadamente 12 Å, en el caso de la adsorción de átomos de Cd, mientras que para la adsorción de una monocapa con recubrimiento unitario de Cd sobre la superficie la dimensión del *slab* utilizado fue de 1x1, también utilizando cinco capas. La malla de puntos-k para los adátomos y la monocapa de Cd fue 5x5x1 y 13x13x1, respectivamente. El tamaño de la supercelda es lo suficientemente grande para

permitir el estudio de las especies adsorbidas y el espacio vacío asegura que no exista interacción entre los *slabs*. En las relajaciones efectuadas se fijaron las dos capas inferiores de los *slabs*.

En el estudio de la formación de aleación superficial tanto por el mecanismo de sustitución o por intercambio de sitios vertical, se utilizaron *slabs* de 6 capas, con espacio vacío de aproximadamente 12 Å. Las dimensiones de los mismos en las direcciones paralelas a la superficie fueron variándose según la estructura estudiada. Para cada caso se lleva a cabo una optimización de los puntos-k. En todas las relajaciones se liberaron los átomos de las primeras cinco capas en todas las direcciones, dejando las dos capas inferiores fijas. Además, se corroboró la ausencia de magnetización de los sistemas estudiados.

#### **5.5.2.4 Energías de unión de dímeros metálicos y bimetálico.**

También, con el objetivo de cuantificar las energías de interacción Ag-Ag, Cd-Cd y Ag-Cd, se procedió a estimar la energía de unión y distancia de enlace de dímeros de estos elementos. Los mismos se observan en la tabla 5.3. También se contrastaron algunos de los valores obtenidos, con valores experimentales para verificar si estas energías se encuentran bien estimadas por medio del funcional PBE, adoptado para la realización de los cálculos. En base a estos valores se observa que la energía de unión para el Cd se encuentra subestimada con la utilización de PBE. Esto se puede deber a que el Cd tiene una configuración electrónica  $5s^24d^{10}$ , por lo cual los átomos de Cd interactúan entre sí, principalmente a través de fuerzas de Van der Waals en su estado basal [24]. Pero debido a que la energía de unión del Cd con respecto a la energía de unión de la Ag es despreciable, y que la energía de unión del Cd experimental y teórica difiere porcentualmente con respecto al cálculo de la energía de unión Ag-Cd en un 89 y 96 % respectivamente, la utilización de PBE para evaluar la formación de aleación es suficiente para predecir cálculos confiables. Por otro lado, la

inclusión de las fuerzas de dispersión mediante el método de Grimme [10] para calcular la energía de unión del Cd, llevó a un valor de -0,103 eV, mientras que para la energía del enlace Ag-Cd se obtuvo un valor de -0,360 eV. Esto significa que el error obtenido para la energía del Cd es mayor al incluir las fuerzas de dispersión, mientras que para el caso de la Ag y el Cd el efecto es despreciable, debido a que estos átomos interactúan entre sí principalmente a través de enlace químico. Por los motivos expuestos se emplean solo modelos cuánticos para evaluar la interacción de los metales Ag y Cd, sin tener en cuenta la influencia de fuerzas físicas de dispersión.

**Tabla 5.3:** Energías de unión y distancias de enlace de dímeros, teóricos y experimentales.

Dímero	Teórico		Experimental	
	$E_{\text{unión}}/\text{eV}$	distancia de enlace/Å	$E_{\text{unión}}/\text{eV}$	distancia de enlace/Å
<b>Ag</b>	-1,75	2,58	-1,65 [24]	2,53 [25]
<b>Cd</b>	-0,014	3,49	-0,038 [24]	3,02 [24]
<b>Ag-Cd</b>	-0,339	2,76	-	-

## 5.6 Referencias.

- [1] P. Klapetek, D. Nečas, C. Anderson, *Gwyddion User Guide* (2009), <http://gwyddion.net>
- [2] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 13115-13118.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 14251-14269.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computat. Mater. Sci.*, 6 (1996) 15-50.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169-11186.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.
- [7] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 17953-17979.
- [8] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1758-1775.
- [9] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York (1986) 301.
- [10] S. Grimme, *J. Comp. Chem.*, 27 (2006) 1787-1799.
- [11] O.A. Von Lilienfeld, A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 234109.
- [12] P. Jinwoo, D.Y. Byung, H. Suklyun, *J. of the Korean Phys. Soc.*, 59 (2011) 196-199.
- [13] Y.X. Zhao, I.L. Spain, *Phys. Rev. B*, 40 (1989) 993-997.
- [14] R.C.E. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, (1984-1985) p. D58.
- [15] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 12598-12603.
- [16] T. Bučko, J. Hafner, S. Lebegue, J.G. Angyán, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 11814-11824.
- [17] F. Birch, *J. Appl. Phys.*, 9 (1938) 279-288.
- [18] F. Birch, *Phys. Rev.*, 71(1947) 809-824.
- [19] N. Ooi, A. Rairkar, J.B. Adams, *Carbon*, 44 (2006) 231-242.
- [20] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Pergamon Materials Series: Wettability at High Temperatures*, Elsevier Science, Amsterdam (1999).

[21] H. Zaidi, F. Robert, D. Paulmier, *Thin Solid Films*, 264 (1995) 46-51.

[22] J. Abrahamson, *Carbon*, 11 (1975) 337-362.

[23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Séptima Edición, John Wiley & Sons, Capítulo 1, pag.23.

[24] M.D. Morse, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1049.

[25] B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, P.R.R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.*, 186 (1991) 415.