



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS MATERIALES

**Formación por vía electroquímica de materiales metálicos
nanoestructurados**

Qco. José Joaquín Arroyo Gómez

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

Prefacio

La siguiente tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química, durante el período comprendido entre diciembre de 2009 y marzo de 2016, bajo la dirección de la Profesora Dra. Silvana García, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.

Qco. José Joaquín Arroyo Gómez



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional De Investigaciones Cientificas y Tecnicas (CONICET), Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC) y a la Universidad Nacional del Sur por haberme brindado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.
- A la Dra. Silvana G. García por su apoyo y guía durante el transcurso de esta tesis, aún en momentos muy difíciles, y al Dr. Daniel Salinas (21/06/1959 – 15/07/2011) cuya gestión y trato hizo posible mi llegada a este país.
- Al Dr. Ricardo Ferullo y a la Dra. Carolina Zubieta por su colaboración en los estudios teóricos realizados en esta tesis.
- A mis padres José y Guadalupe, por estar siempre presentes y animarme a seguir adelante.
- A mis hermanas Claudia, Ana y Tania por brindarme su apoyo y confianza desde la distancia.
- A Francisco Escanes, por abrirme las puertas de su hogar y ser un segundo padre desde el primer momento de mi llegada.
- Finalmente quisiera agradecer a mis compañeros del INIEC Rafael y Cecilia por su generosidad y buena disposición en todo momento, y finalmente a Ariana, Raquel, Rubén y Nicolás, por ser amigos tanto dentro y fuera del lugar de trabajo.

Resumen

Durante la presente tesis doctoral se llevó a cabo el estudio del proceso de formación por vía electroquímica y caracterización de nanoestructuras conformadas por uno o dos metales, con potenciales propiedades electrocatalíticas para diferentes reacciones de interés. Los sistemas estudiados fueron estructuras constituidas por Au, Pt y Pt/Au soportadas sobre sustratos carbonosos de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y carbón vítreo (CV). Las estructuras metálicas fueron depositadas sobre dichos sustratos a partir de soluciones acuosas en medio ácido, conteniendo sales de dichos metales, empleando técnicas electroquímicas convencionales. Las microscopías STM, AFM ex-situ, y SEM-EDX se usaron para la caracterización superficial de los depósitos formados.

Inicialmente se analizó la cinética de nucleación y crecimiento del Au sobre HOPG y CV. En ambos casos, la deposición de Au siguió un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. El análisis por AFM corroboró este mecanismo, pudiéndose también analizar los sitios de nucleación y la distribución de tamaño de las partículas generadas. En el caso del sustrato de HOPG, se pudieron determinar las condiciones experimentales adecuadas para la formación de estructuras unidimensionales sobre los bordes de escalón, que fueron luego caracterizadas por AFM y SEM. Para este tipo de depósitos, se efectuó un estudio teórico-computacional confirmando la tendencia de los átomos de Au a ubicarse sobre los bordes de escalón del HOPG para posteriormente formar nanoalambres continuos.

Luego se estudió la deposición de Pt sobre los sustratos de HOPG y CV, demostrando que el proceso sigue también un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión en ambos sustratos. El fenómeno de la deposición espontánea del Pt sobre ambos electrodos fue igualmente estudiado, evidenciándose, la formación de partículas de mayor tamaño con el incremento del tiempo de inmersión. Para el electrodo de HOPG, se observaron además, junto con estas partículas, arreglos ordenados de depósitos cuya naturaleza es aún desconocida, los que pueden atribuirse tanto al Pt, como a defectos superficiales. Para el caso del CV, los depósitos obtenidos espontáneamente presentaron forma hemisférica, distribuidos sobre toda la superficie del sustrato; como así también depósitos de forma dendrítica de gran tamaño. Para ambos sustratos, el análisis EDX corroboró la presencia de C y Pt en la superficie, y para el CV se observó también la presencia de oxígeno debido a óxidos superficiales.

Finalmente, las partículas bimetálicas de Pt/Au fueron producidas sobre CV mediante el proceso de *reemplazo redox limitado a la superficie*, SLRR (Surface Limited Redox Replacement), utilizando el Cu como capa de sacrificio. Se estudió la deposición a subpotencial de Cu sobre las partículas de Au para determinar las mejores condiciones de deposición, y las partículas así obtenidas fueron expuestas a una solución de Pt para conformar el sistema bimetálico. Según estudios preliminares mediante voltamperometría cíclica, es factible que los sistemas bimetálicos estudiados ($Pt_n-Au_{20\ s}$ y $Pt_n-Au_{30\ min}$) puedan ser utilizados como electrocatalizadores para la reacción de oxidación del metanol en medio ácido, y para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, evidenciándose un efecto sinérgico entre ambos metales.

Abstract

During the present doctoral thesis the study of the electrochemical formation process and characterization of nanostructures composed by one or two metals, with potential electrocatalytic properties for different reactions of interest, was performed. The studied systems were structures composed of Au, Pt and Pt/Au supported on HOPG and GC carbonaceous substrates. The metallic structures were deposited on these substrates from aqueous solutions in acidic medium containing salts of such metals, employing conventional electrochemical methods. The ex-situ STM and AFM and SEM-EDX were used for the surface characterization of the formed deposits.

Initially, the nucleation and growth kinetics of Au on HOPG and GC was analyzed. In both cases, the deposition of Au followed a 3D nucleation and growth mechanism controlled by diffusion. The AFM images corroborated this mechanism, allowing also to analyse the nucleation sites and the size distribution of the generated particles. In the case of the HOPG substrate, it was possible to determine suitable experimental conditions for the formation of one-dimensional structures on the step edges. The generated structures were then characterized by AFM and SEM. For this type of deposits, theoretical calculations were carried out confirming the tendency of Au atoms to place on the HOPG step edges and to form later continuous nanowires.

Afterwards, the deposition of Pt on HOPG and GC substrates was studied, showing that, the deposition also followed a 3D nucleation and growth mechanism controlled by diffusion. The phenomenon of spontaneous deposition of Pt on the carbonaceous substrates was also studied, evidencing the formation of larger particles

with the increase of immersion time. For the HOPG electrode, it was also observed, together with these particles, ordered arrays of deposits of uncertain nature that they could be related to the Pt or surface defects. In the case of GC, the deposits obtained spontaneously presented hemispherical shape, distributed over the entire substrate surface, but large dendritic deposits were also observed. The EDX analysis corroborated the presence of C and Pt on the surface, and for the GC, the EDX spectrum revealed also the presence of O due to superficial oxides.

Finally, the Pt/Au bimetallic particles were produced by means of the process *surface limited redox replacement* (SLRR), using Cu as sacrificial layer. The underpotential deposition of Cu on Au particles was studied in order to obtain the best deposition conditions, and the obtained Cu_{UPD}/Au particles were exposed to Pt solution to constitute the bimetallic system.

According to preliminary cyclic voltamperometric studies, it is feasible that the studied bimetallic systems (Pt_n-Au_{20 s}, Pt_n-Au_{30 min}) can be used as electrocatalysts for the methanol oxidation reaction in acidic medium, and for the hydrogen evolution reaction, showing a synergistic effect between the two metals.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Dra. Silvana G. García

Glosario de Símbolos y Acrónimos

A : constante de velocidad de nucleación

a : área

AFM : microscopía de fuerzas atómicas

$a_{Me^{Z+}}$: actividad del ion metálico

c : concentración del ion metálico

CV : carbón vítreo

D : coeficiente de difusión

d : diámetro

dE/dt : velocidad de barrido en voltamperometría cíclica

e : carga del electrón

E : energía de interacción

E : potencial eléctrico

$E^0_{Me/Me^{Z+}}$: potencial estándar de equilibrio

E_{CO} : potencial de *crossover* o de entrecruzamiento en voltamperometría cíclica

ECS : electrodo de calomel saturado

EDX : espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

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

E_{OCP} : potencial a circuito abierto

$E_{\text{OCP-SLRR}}$: potencial a circuito abierto para el reemplazo SLRR

E_{UPD} : potencial UPD

F : constante de Faraday

h : altura de un núcleo cilíndrico

$HOPG$: grafito pirolítico altamente orientado

i : densidad de corriente

i_{max} : máximo valor de densidad de corriente obtenido en una experiencia
cronoamperométrica

k : constante de velocidad de crecimiento

k^+ : factor de frecuencia

$LDOS$: densidad de estados local

M : peso molecular

M^0_{UPD} : adátomo metálico UPD sobre la superficie de S

Me : fase metálica

n : número de electrones transferidos

N : número de núcleos

N_0 : número de sitios activos

n_k : número de átomos en el núcleo crítico

OCP: potencial a circuito abierto

OPD: deposición a sobrepotencial

Q_{UPD} : carga UPD depositada

r_{eq} : radio equivalente

S: sustrato

SC: sustrato carbonoso

SEM: microscopía electrónica de barrido

SLRR: reemplazo redox limitado a la superficie

STM: microscopía de efecto túnel

t : tiempo

t_c : tiempo de crecimiento

t_{dep} : tiempo de deposición

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

t_N : tiempo de nucleación

UPD: deposición a subpotencial

W_{Pt} : masa de Pt depositada

z : número de cargas

β : coeficiente de transición

$\Delta G(N)$: energía libre de formación

η : sobrepotencial ($\eta = E - E_{Co}$)

η_C : sobrepotencial de crecimiento

η_N : sobrepotencial de nucleación

Θ : atraso del recubrimiento por la nucleación lenta

μ_B : magnetón de Bohr

ρ : densidad del depósito

$\varphi(n_k)$: función que tiene en cuenta la interacción del núcleo y el sustrato

Φ : función relacionada con la integral de Dawson y refleja el retardo de la corriente debido a un proceso de nucleación lenta

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

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

Índice

Prefacio	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract	v
Glosario de Símbolos y Acrónimos	vii
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tablas	xvii
1. Introducción	19
1.1 Fabricación de materiales en la escala nanométrica	19
1.1.1 Métodos de fabricación <i>top-down</i>	20
1.1.2 Métodos de fabricación <i>bottom-up</i>	23
1.2 Deposición electroquímica	25
1.2.1 Mecanismos de formación de fases	26
1.2.2 Nucleación y crecimiento	31
1.2.3 Velocidad y tipos de nucleación	33
1.2.4 Crecimiento de los núcleos	35
1.3 Deposición espontánea	38
1.4 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados	40
1.4.1 Sistema: Au/sustrato carbonoso	40
1.4.2 Sistema: Pt/sustrato carbono	46
1.4.3 Sistema bimetálico Pt/Au/sustrato carbonoso	52
1.5 Formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres)	54
1.6 Electrocatálisis	59
Referencias	62
2. Técnicas Experimentales e Instrumentación	69
2.1 Electroodos de trabajo	69
2.2 Soluciones de trabajo	70
2.3 Técnicas electroquímicas	71
2.3.1 Cronoamperometría	71
2.4 Técnicas de caracterización	73
2.4.1 Microscopía de barrido por sondas	73
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido	84

Referencias	87
3. Resultados y Discusión	90
3.1 Estudio de los sustratos carbonosos.....	90
3.1.1 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).....	92
3.1.2 Carbono Vítreo (CV).....	95
3.2 Sistema Au/HOPG.....	98
3.2.1 Estudio voltamperométrico	98
3.2.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Au sobre HOPG	100
3.2.3 Estudio morfológico de los depósitos de Au sobre HOPG	107
3.2.4 Formación de nanoalambres de Au sobre HOPG	109
3.2.5 Estudio teórico de la interacción Au – grafito	113
3.3 Sistema Pt/HOPG.....	121
3.3.1 Estudio voltamperométrico	121
3.3.3 Estudio morfológico de los depósitos de Pt sobre HOPG	127
3.3.4 Deposición espontánea de Pt sobre HOPG.....	129
3.4 Sistema Au/CV	141
3.4.1 Estudio voltamperométrico	141
3.4.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Au sobre CV	142
3.4.3 Estudio morfológico de los depósitos de Au sobre CV.....	147
3.5 Sistema Pt/CV	153
3.5.1 Estudio voltamperométrico	153
3.5.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Pt sobre CV	154
3.5.3 Deposición espontánea de Pt sobre CV	159
3.6 Formación del sistema bimetalico Pt/Au sobre carbón vítreo	167
3.6.1 Estudios voltamperométricos	168
3.6.2 Estudio de UPD de Cu sobre Au	171
3.6.3 Reemplazo redox de Cu por Pt.....	173
3.6.4 Estudios electroquímicos del sistema Pt-Au/CV	176
Referencias	185
4. Conclusiones y Líneas de Trabajo Futuras	191

Índice de Figuras

Figura 1.1. Representación esquemática del método litográfico de nanofabricación.....	20
Figura 1.2. Representación esquemática de la formación de fases de baja dimensionalidad [11].	28
Figura 1.3. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de crecimiento en la región OPD: a) Volmer - Weber, b) Fank - van der Merwe y c) Stranski-Krastanov [11].	31
Figura 1.4. Relación entre ΔG y N . ΔG_s y ΔG_v , son las energías libres de la superficie y del volumen, respectivamente.	32
Figura 1.5. Métodos para preparar nanoalambres basados en la técnica ESED: a) Electrodeposición de un óxido metálico conductor seguido de una reducción en hidrógeno y b) Electrodeposición directa de nanoalambres metálicos [8].	56
Figura 1.6. Efecto de la oxidación de la superficie de HOPG sobre la densidad de nucleación metálica a lo largo de los bordes de escalón, a) sin activación y b) con activación [64].	58
Figura 2.1. Representación esquemática del soporte del electrodo de trabajo.	70
Figura 2.2. Representación esquemática de un escalón simple de potencial.	72
Figura 2.3. Representación esquemática de un doble escalón de potencial.	73
Figura 2.4. Representación esquemática de los componentes principales del SPM. Tanto STM y AFM incluyen scanner piezoeléctrico, sonda y detector [5].	74
Figura 2.5. a) Scanner piezoeléctrico con las configuraciones eléctricas de x-y-z-[7] y b) Esquema del movimiento durante un escaneo, el voltaje aplicado a los ejes x- e y- produce el patrón de movimiento [6].	75
Figura 2.6. a) Esquema básico del microscopio de efecto túnel y b) Montaje típico de un STM.	76
Figura 2.7. Esquema básico del microscopio de fuerzas atómicas.	79
Figura 2.8. Curva típica de fuerza en función de la separación punta-muestra.	80
Figura 2.9. Modos de operación en AFM: a) contacto, B) no contacto e c) intermitente o “tapping”.	82
Figura 2.10. Esquema general del funcionamiento del SEM.	85
Figura 3.1. Diferentes formas alotrópicas del carbono.	92
Figura 3.2. Imágenes ex-situ del HOPG: a) AFM y b) STM.	93
Figura 3.3. Representación esquemática del grafito: vista superior, lateral e imágenes STM ideal y usual.	94
Figura 3.4. a) Imagen STM ex-situ con resolución atómica de la superficie de HOPG y b) sección transversal correspondiente.	94
Figura 3.5. Representación esquemática de la estructura del CV [7].	96
Figura 3.6. Imágenes AFM ex-situ del CV: a) vista superior y b) vista 3D.	97
Figura 3.7. Voltamperograma cíclico obtenido para HOPG y CV en 0,5 M H_2SO_4 . $ dE/dt =50$ mVs^{-1}	98
Figura 3.8. Voltamperograma cíclico para el sistema HOPG/1 mM $AuHCl_4$ + 0,16 M H_2SO_4 . $ dE/dt =10mVs^{-1}$	99
Figura 3.9. Transitorios de corriente para la deposición de Au sobre HOPG partiendo de una solución de 1 mM $AuHCl_4$ + 0,16 M H_2SO_4 a diferentes sobrepotenciales.	101
Figura 3.10. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.....	103

Figura 3.11. Transitorio de corriente a $\eta=-478$ mV. En el recuadro: ajuste según la ecuación de Cottrell para determinar el coeficiente de difusión.....	108
Figura 3.12. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A, con el sobrepotencial aplicado, η	106
Figura 3.13. Imágenes AFM de los depósitos de Au sobre HOPG obtenidos por la técnica de simple pulso, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. Condiciones de deposición: $t_{dep}= 20$ s y $\eta=$ a) -100 mV, b) $\eta=-300$ mV y c) $\eta=-700$ mV.....	108
Figura 3.14. Imágenes AFM de los depósitos obtenidos con la condición 1: a) vista 2D y b) vista 3D.	111
Figura 3.15. Imágenes AFM de los depósitos de Au obtenidos usando la condición 2: a) ventana $5 \times 5 \mu\text{m}$ y b) magnificación del recuadro marcado. A la derecha: vista 3D.	112
Figura 3.16. Micrografía SEM a 25000 X de los depósitos de Au sobre HOPG usando la técnica del doble escalón de potencial, depósitos obtenidos usando la condición 1.....	113
Figura 3.17. a) Geometría optimizada de la cadena zig-zag de Au monoatómico sobre el grafito (dos átomos de Au por celda) y b) Dos vistas de la estructura 1D de Au sobre el borde de escalón del grafito (seis átomos de Au por celda). Distancias expresadas en Å.....	115
Figura 3.18. a) LDOS de átomos de Au de las cadenas zig-zag soportados y no soportados (dos átomos por celda) y b) LDOS de dos átomos de Au diferentes que corresponden a la estructura 1D de Au (seis átomos por celda). También se muestran las LDOS de los átomos de C unidos directamente con el Au(1). La línea punteada vertical corresponde al nivel de Fermi. Valores positivos: estados spin up y negativos: estados spin down.....	120
Figura 3.19. Voltamperograma cíclico del sistema HOPG/1mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$. $ dE/dt =10 \text{ mVs}^{-1}$	122
Figura 3.20. Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Pt sobre HOPG a partir de una solución 1 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	124
Figura 3.21. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.....	125
Figura 3.22. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A, con el potencial aplicado, E. Ajuste realizado para calcular el número crítico aplicando la teoría atomística... ..	127
Figura 3.23. Imágenes AFM del depósito de Pt sobre HOPG en dos zonas diferentes. A la derecha: distribución de tamaños correspondientes.	128
Figura 3.24. Evolución temporal del potencial a circuito abierto (E_{OCP}) para el HOPG inmerso en una solución 1mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	130
Figura 3.25. Imágenes AFM de los depósitos de Pt sobre HOPG obtenidos por deposición espontanea luego de 2 h de inmersión.....	132
Figura 3.26. Imagen STM de un nanoalambre de Pt obtenidos por deposición espontánea luego de 2 h junto con su perfil de sección transversal.....	133
Figura 3.27. Imágenes AFM de los depósitos de Pt sobre HOPG obtenidos por deposición espontánea luego de 3 h de inmersión. a) $4 \times 4 \mu\text{m}$, b) $10 \times 10 \mu\text{m}$	134
Figura 3.28. Micrografías SEM de los depósitos de Pt obtenidos espontáneamente sobre HOPG luego de 2 h de inmersión: a) 10000 X, b) 1500 X y c) espectro EDX de b).	135
Figura 3.29. Imágenes STM junto con sus perfiles de sección transversal obtenidos a diferentes tiempos de inmersión: a) 200 s, b) 2 h y c) 3 h.	136
Figura 3.30. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H_2SO_4 de las superficies de HOPG y modificadas con Pt luego de un tiempo de inmersión de 200 s y 2 h. $ dE/dt =10 \text{ mVs}^{-1}$	138
Figura 3.31. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H_2SO_4 de la superficie de HOPG modificada con Pt ($t= 2$ h). Recuadro: respuesta voltamperométrica para un alambre de Pt policristalino. $ dE/dt = 50 \text{ mVs}^{-1}$	140

Figura 3.32. Voltamperograma cíclico para el sistema CV/1 mM AuHCl ₄ + 0,16 M H ₂ SO ₄ . dE/dt =10 mVs ⁻¹	141
Figura 3.33. Familia de transitorios de corriente para la deposición de Au sobre CV a partir de una solución de 1 mM AuHCl ₄ + 0,16 M H ₂ SO ₄ a diferentes sobrepotenciales.	143
Figura 3.34. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.....	144
Figura 3.35. Transitorio de corriente a η=-517 mV. En el recuadro: ajuste de la ecuación de Cottrell para determinar el coeficiente de difusión.....	145
Figura 3.36. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A, con el sobrepotencial aplicado, η.	147
Figura 3.37. Imágenes AFM de los depósitos obtenidos de Au sobre CV por 20 s a diferentes sobrepotenciales: a) η=-267 mV, b) η= -367 mV y c) η=-417 mV, junto a sus respectivas distribuciones de tamaño.....	148
Figura 3.38. a) Micrografía SEM de los depósitos de Au sobre CV obtenidos por un simple escalón de potencial a η=-317 mV durante 5 s y b) Espectro EDX de la imagen mostrada.....	150
Figura 3.39. Imagen AFM ex-situ de los depósitos de Au sobre CV obtenidos mediante doble pulso de potencial usando la condición 1, junto a su distribución de tamaño.....	151
Figura 3.40. Imagen AFM ex-situ de los depósitos de Au sobre CV obtenidos mediante doble pulso de potencial usando la condición 2, junto a su distribución de tamaño.....	152
Figura 3.41. Voltamperograma cíclico del sistema CV/1 mM H ₂ PtCl ₆ + 0,05 M H ₂ SO ₄ . dE/dt =10 mVs ⁻¹	154
Figura 3.42. Familia de transitorios de corriente para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución 1 mM H ₂ PtCl ₆ + 0,05 M H ₂ SO ₄ a diferentes potenciales.	155
Figura 3.43. Comparación de los transitorios de corriente para E=-270 mV para los sustratos de CV y HOPG.	156
Figura 3.44. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva, con los obtenidos experimentalmente.....	157
Figura 3.45. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A, con el potencial aplicado, E. Ajuste realizado para calcular el número crítico aplicando la teoría atomística... ..	159
Figura 3.46. Evolución temporal del potencial a circuito abierto (E _{OCP}) para el CV sumergido en una solución 1 mM H ₂ PtCl ₆ + 0,05 M H ₂ SO ₄	160
Figura 3.47. Imágenes AFM los depósitos de Pt sobre CV obtenidos por deposición espontánea luego de 2 h de inmersión.....	162
Figura 3.48. Imágenes AFM de los depósitos dendríticos de Pt sobre CV obtenidos luego de 2 h de inmersión.	163
Figura 3.49. Micrografías SEM de los depósitos dendríticos de Pt sobre CV obtenidos luego de 2 h de inmersión: a) 1500 X, b) 10000 X y c) espectro EDX.	164
Figura 3.50. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H ₂ SO ₄ de la superficie de CV modificado con Pt depositado espontáneamente por 2 h. En el recuadro, respuesta voltamperométrica de un alambre de Pt policristalino. dE/dt = 50 mVs ⁻¹	165
Figura 3.51. Voltamperograma cíclico de CV y modificado con Pt a diferentes tiempos. dE/dt =10 mVs ⁻¹	166
Figura 3.52. Voltamperograma cíclico del sistema CV/1 mM CuSO ₄ + 0,1 M H ₂ SO ₄ . dE/dt =50 mVs ⁻¹	169
Figura 3.53. Respuesta voltamperométrica del CV modificado con depósitos de Au formados a η=-417 mV por: 20 s (línea roja) y 30 min (línea negra), en 1 mM CuSO ₄ + 0,1 M H ₂ SO ₄ . Línea punteada vertical E ⁰ _{Cu/Cu²⁺} . dE/dt =20 mVs ⁻¹	170

Figura 3.54. Gráficos de carga vs. tiempo de deposición para diferentes subpotenciales para el CV modificado con partículas de Au depositadas por: a) 20 s y b) 30 min.	172
Figura 3.55. Esquema de la preparación de los depósitos de Pt sobre nanopartículas de Au.	173
Figura 3.56. Comparación de la evolución temporal del potencial a circuito abierto entre el reemplazo redox de Cu por Pt y la deposición espontánea de Pt sobre CV.	174
Figura 3.57. Variación de la masa de Pt depositado vs. número de reemplazos.	175
Figura 3.58. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt _n -Au _{20 s} sobre CV en H ₂ SO ₄ 0,5 M. dE/dt =20 mVs ⁻¹	177
Figura 3.59. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt _n -Au _{20 s} sobre CV en 0,5 M H ₂ SO ₄ , en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. dE/dt =20 mVs ⁻¹	178
Figura 3.60. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt _n -Au _{30 min} sobre CV en 0,5 M H ₂ SO ₄ . dE/dt =20 mVs ⁻¹	179
Figura 3.61. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt _n -Au _{30 min} en H ₂ SO ₄ 0,5 M en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. dE/dt =20 mVs ⁻¹	180
Figura 3.62. Voltamperograma cíclico del sistema Pt _n -Au _{20s} sobre CV en 1,0 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . En el recuadro, respuesta voltamperométrica del electrodo de Pt policristalino. dE/dt =50 mVs ⁻¹	182
Figura 3.63. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas de Pt _n -Au _{30 min} sobre CV en 1,0 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . En el recuadro, respuesta voltamperométrica de Pt policristalino. dE/dt =50 mVs ⁻¹	183

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Au sobre HOPG.....	105
Tabla 3.2. Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Pt sobre HOPG.....	126
Tabla 3.3. Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Au sobre CV.	146
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Pt sobre CV.	158

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

En este capítulo, se hará una revisión sobre los antecedentes y diferentes métodos de fabricación de nanomateriales describiendo luego particularmente el método de la deposición electroquímica y su fundamentación. Más tarde, se hablará sobre los usos en electrocatálisis de las nanoestructuras obtenidas mediante la deposición electroquímica y finalmente se hará una revisión bibliográfica de los sistemas a estudiar en esta tesis.

1.1 Fabricación de materiales en la escala nanométrica

En el discurso *There's Plenty of Room at the Bottom* (En el fondo hay espacio de sobra), Richard Feynman [1] habla sobre la posibilidad y potencialidades de la manipulación de materia a escala atómica tomando como base las leyes físicas, las cuales no prohíben la manipulación de la materia átomo por átomo; además predice que al satisfacer las leyes de la mecánica cuántica, la materia a esta escala no se comportaría como lo hace en la escala macroscópica, y desafía a los científicos a explorar este nuevo campo de la ciencia. Esta conferencia se considera el primer antecedente de ese nuevo campo que luego sería llamado nanotecnología, término usado por primera vez por Norio Taniguchi y haciendo referencia a *“los procesos de separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo o molécula por molécula”* [2]. Posteriormente, Edwards [3] establece la definición actual de nanotecnología, que se define como *“la ingeniería y fabricación de objetos en la escala nanométrica”*, la cual comprende tamaños entre 1 y 100 nm.

La fabricación de materiales en la escala nanométrica está dividida en dos categorías: *top-down*, en el que se parte de materiales de grandes dimensiones, los cuales son reducidos hasta formar nanoestructuras con las formas y las características deseadas. La otra categoría, *bottom-up*, donde átomos o moléculas se usan para construir nanoestructuras de mayor complejidad. Este último método es muy promisorio ya que al usar los átomos y moléculas como bloques de construcción en estructuras multinivel, se pueden fabricar una amplia variedad de dispositivos de diferentes formas sin que haya material desperdiciado o sin uso [4].

1.1.1 Métodos de fabricación *top-down*

En esta metodología, las técnicas litográficas son las más ampliamente difundidas. En este caso, el material se protege con una máscara y la parte descubierta se expone a reactivos químicos, radiación o a un haz de electrones, obteniéndose un patrón sobre el que puede depositarse luego otro material el cual conserva sus características luego de removido el patrón (figura 1.1).

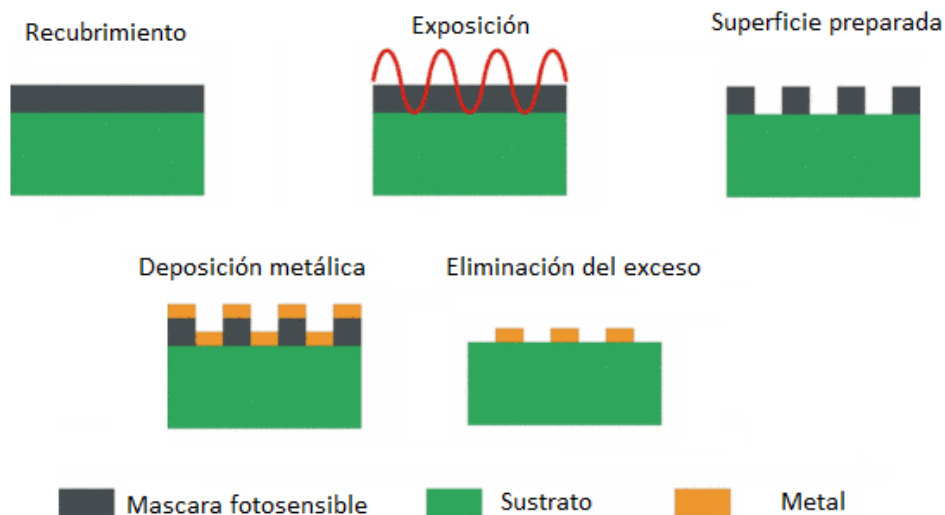


Figura 1.1. Representación esquemática del método litográfico de nanofabricación.

Algunos de los métodos litográficos más utilizados en la fabricación de nanomateriales se detallan a continuación:

1.1.1.1 Litografía óptica

La litografía óptica es una técnica simple en la que se pueden obtener resoluciones de hasta 1 μm usando radiación con longitud de onda de 400 nm. Una mejor resolución se puede lograr mediante el uso de lentes, cambios en el plano focal, inmersión del sistema para cambiar los índices de refracción, y cambios en la longitud de onda de la luz utilizada, entre otros. Esta técnica ha mostrado ser eficiente en la micro- y nanofabricación, especialmente, de chips electrónicos con un alto nivel de resolución y rendimiento, pero tiene el inconveniente de que se debe compensar la resolución con la sensibilidad del proceso, además de necesitarse cuartos limpios para la fabricación [4].

1.1.1.2 Litografía de haz de electrones

Como su nombre lo indica, se utiliza un haz de electrones de entre 1 y 200 keV [5] para producir un patrón sobre la superficie deseada. Esta técnica es preferida sobre la litografía óptica al permitir mayor resolución. Gracias a que el haz de electrones supera el límite de difracción de la luz es posible producir estructuras en el rango de los nanómetros. Esta técnica es la más comúnmente usada y puede producir estructuras con tamaños inferiores a los 20 nm con la desventaja de ser costosa, lenta y difícil para la nanofabricación por debajo de 5 nm [4].

1.1.1.3 Litografía suave

La litografía suave o impresión de microcontacto es usada para transferir patrones moleculares a la superficie, la transferencia se realiza con el estampado de un

elastómero que es una estructura a microescala, la cual se realiza moldeando un polímero que generalmente es poli-dimetil siloxano y el moldeado resulta en una monocapa autoensamblada (SAM) sobre la superficie [4, 5]. Este método permite una nanofabricación rápida y efectiva, permitiendo producir estructuras de menos de 10 nm pero con la desventaja de no poder producir en gran escala nanoestructuras densamente empaquetadas.

1.1.1.4 Litografía de copolímeros bloque

Como su nombre lo sugiere, este tipo de ensamble se basa en unidades poliméricas. El ensamble más simple es el copolímero dibloque, es decir, que tiene dos componentes poliméricos. El tamaño de cada micro-/nanofase está directamente relacionada con el tamaño de las cadenas poliméricas utilizadas [6]. Para la fabricación de geometrías más exóticas se usan copolímeros tribloque. Este método permite la fabricación, a bajo costo, de nanoestructuras de diferentes formas, tales como esferas, cilindros, y láminas, entre otros. Las desventajas principales son la dificultad de preparar nanopatrones autoensamblados con periodicidad variable necesaria para aplicaciones funcionales y la alta densidad de defectos en los copolímeros bloque [4].

1.1.1.5 Litografía con sonda de barrido

Esta litografía se basa en el uso de las microscopías de barrido por sondas (Ver sección 2.4) logrando la manipulación a nivel molecular y el mapeo en paralelo de la superficie con resolución atómica [4]. Esta técnica tiene una alta resolución y permite manipular fácilmente desde átomos hasta moléculas grandes con el inconveniente de ser costoso en los casos que se requiere ultra alto vacío.

1.1.2 Métodos de fabricación *bottom-up*

Los métodos de fabricación *bottom-up* parten de bloques de construcción tan pequeños como átomos y moléculas para transformarlos en sistemas más complejos. Esta metodología tiene el potencial de generar dispositivos multicomponentes funcionales mediante el ensamblaje controlado de átomos y moléculas sin generar residuos. Algunos desafíos tecnológicos siguen sin resolver, los cuales incluyen la preparación de la superficie y las condiciones adecuadas para la deposición controlada de los átomos, el control de impurezas y la pureza de reactivos, entre otros. Se describen a continuación algunos de los métodos de fabricación *bottom-up* más prominentes:

1.1.2.1 Deposición atómica por capas

La deposición atómica por capas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) es una técnica con el potencial de procesar nanomateriales altamente complejos. La ALD se basa en reacciones superficiales secuenciales de auto terminación usando precursores químicos, para producir films extremadamente delgados y de alta calidad. Esta técnica permite la producción de gran variedad de nanomateriales con precisión atómica con la desventaja de ser un proceso lento y costoso por el uso de vacío. Además, algunos metales presentan dificultad para depositarse como así también ciertos óxidos y semiconductores (Si, Ge, etc.) [4].

1.1.2.2 Nanofabricación sol-gel

El proceso sol-gel ha sido implementado ampliamente para la fabricación de óxidos metálicos y aleaciones. Es un proceso muy efectivo y eficiente desde el punto de vista económico. Este método sol-gel se basa en una combinación de precursores metálicos en solución y la deposición de dichos precursores sobre un sustrato adecuado

con el subsecuente tratamiento térmico para generar los óxidos o sinterizar el material final. Con esta técnica se pueden producir nanomateriales de hasta 50 nm. Si bien es una técnica de bajo costo y que permite la fabricación de una variedad de materiales, incluyendo materiales multicomponente, no es fácilmente escalable y asimismo, la síntesis y el secado resultan difíciles de controlar.

1.1.2.3 Autoensamblaje molecular

El autoensamblaje molecular (*MSA, Molecular Self Assembly*) es el proceso en cual las moléculas se ensamblan sin la presencia de interacciones externas, es decir, de manera espontánea. Este método puede ser útil para el desarrollo de nanosistemas multifuncionales pudiéndose generar también, nanomateriales no obtenidos previamente. Debido a que este método sigue sin ser completamente comprendido, se puede considerar como una aproximación experimental que ha mostrado ser útil para producir nanopatrones con espesor inferiores a 20 nm.

1.1.2.4 Deposición de fase vapor

Las técnicas de deposición en fase vapor se dividen en dos categorías: deposición química (*CVD, Chemical Vapor Deposition*) y física (*PVD, Physical Vapor Deposition*) de vapor. La CVD generalmente implica el proceso de disociación de moléculas de reactivos gaseosos, los cuales reaccionan químicamente para formar varias estructuras cuando se activan con calor, luz o descarga de plasma.

En la PVD los materiales son evaporados por un haz de electrones, de iones, plasma o láser. El material evaporado (monómeros, moléculas, átomos, etc.) se deposita sobre la superficie de un sustrato aplicando energía o aditivos. Estos procesos se llevan a cabo en alto y ultra alto vacío.

La deposición de fase vapor es una herramienta versátil de fabricación de nanomateriales, incluyendo algunos de alta complejidad, también permite la deposición simultánea de varios materiales, pudiéndose obtener tamaños inferiores a 5 nm. Sin embargo, esta técnica es costosa debido a los componentes necesarios para realizar alto y ultra alto vacío, además se requieren altas temperaturas y es riesgoso debido a la exposición a gases tóxicos y corrosivos.

Todos los métodos mencionados anteriormente, permiten la obtención de una amplia variedad de nanomateriales, cada uno con sus ventajas y desventajas. A continuación, se describirá un método de fabricación que permite la obtención de nanomateriales a partir de una solución, realizando cambios de potencial eléctrico en la superficie que se desea modificar. Esta se denomina deposición electroquímica.

1.2 Deposición electroquímica

El creciente interés que han tenido los nanomateriales debido a sus fascinantes propiedades ha hecho que sea necesario el estudio de diferentes métodos de producción, ya que una síntesis controlada permite correlacionar características estructurales con las propiedades físicas, químicas y biológicas de estos materiales. Sin embargo quedan algunos retos para formar nanomateriales de manera precisa, algunos de ellos son: requerimiento de uniformidad en tamaño y forma; síntesis libre de plantillas o templates en estructuras complejas; obtención de parámetros claves en la cristalización y crecimiento de nanocristales, y desarrollo de métodos de formación bien controlados a gran escala, entre otros [7].

La deposición electroquímica a partir de soluciones acuosas ha probado ser un método confiable para la obtención de nanoestructuras metálicas [8] (nanopartículas y nanoalambres) sobre superficies conductoras, esto se debe a que el crecimiento en dirección normal a la superficie puede controlarse fácilmente, posibilitando así la formación de nanoestructuras cero- y uni-dimensionales (0D y 1D) [9].

El proceso de electrodeposición de un metal sobre un sustrato (de naturaleza diferente al metal a depositar) tiene lugar en la interfase electrolito/electrodo bajo la influencia y control de un potencial eléctrico, en este proceso pueden estar presentes, generalmente, tres etapas [10]:

1. Adsorción de los átomos metálicos sobre el sustrato.
2. Formación de fases metálicas bi- y tri- dimensionales (2D y 3D).
3. Crecimiento 3D.

La posibilidad de controlar electroquímicamente no solo la naturaleza química de las nanoestructuras, sino también sus características físicas, resulta interesante para la preparación de nuevos materiales los cuales pueden ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones con un alto rendimiento.

1.2.1 Mecanismos de formación de fases

La estabilidad de la fase metálica (Me) sobre un sustrato (S) está dada por la ecuación de Nernst, la cual describe el equilibrio para la deposición y disolución de Me sobre S. Para una fase metálica tridimensional (3D) en contacto con un electrolito que contiene iones Me^{z+} la ecuación de Nernst toma la forma:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \right) \quad (1.1)$$

donde $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ es el potencial de equilibrio de Me/Me^{z+} , $E^0_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ es el potencial estándar de equilibrio, $a_{\text{Me}^{z+}}$ es la actividad del ión en solución y a_{Me} es la actividad de la fase metálica. Los demás parámetros tienen su significado usual. Para la fase metálica 3D pura, el valor de a_{Me} es igual a la unidad y disminuye a medida que se forman aleaciones y/o compuestos intermetálicos [10, 11]. Para la formación de nanofases metálicas o nanoestructuras de baja dimensionalidad, $i\text{D}$, con $i = 0, 1$ y 2 , se puede proponer la siguiente ecuación de Nernst [11]:

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

Cuando $i = 3$, la ecuación se convierte en la Ec. 1.1.

Los sistemas de baja dimensionalidad, con $i\text{D}$, con $i=0, 1$ y 2 , particularmente aquellos con bajo número de constituyentes (átomos o moléculas) se denominan como sistemas de baja dimensionalidad, siendo cero-dimensionales (0D) los *clusters*, uni-dimensionales (1D) los nanoalambres o cadenas y bi-dimensionales (2D) las monocapas expandidas o condensadas, estas estructuras se forman a potenciales más negativos o positivos que el potencial de equilibrio para la formación de las estructuras 3D ($E_{3\text{DMe}}$) [11].

Para una fase metálica sobre un sustrato, el equilibrio termodinámico está dado por la ec. 1.1, donde el potencial de electrodo, E , determina la estabilidad de la fase metálica. De esta forma, se pueden definir dos zonas de deposición respecto al $E_{3\text{DMe}}$: la de *subpotencial* (UPD, *Underpotential Deposition*) y la de *sobrepotencial* (OPD, *Overpotential Deposition*) siendo:

$$E - E_{3\text{DMe}} = \begin{cases} \Delta E \text{ (subpotencial)} > 0 \\ \eta \text{ (sobrepotencial)} < 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Para } E > E_{3\text{DMe}} \\ \text{Para } E < E_{3\text{DMe}} \end{array} \quad (1.3)$$

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, se puede decir que el tipo de fase formada puede ser modificada a través de la variación de E . Si se parte desde un potencial lo suficientemente positivo y desplazándose en sentido catódico (Figura 1.2), se puede observar la fase 0D decorando los defectos puntuales, sitios *kink*, puntos de emergencia de dislocaciones, etc.; al disminuir el potencial se pueden formar estructuras 1D con decoración de los escalones monoatómicos, bordes de grano, etc.; y luego se sigue con la formación de estructuras 2D expandidas y condensadas. La formación de las estructuras condensadas podría requerir procesos de nucleación y crecimiento 2D, mientras que los sistemas 0D y 1D, según el modelo clásico, son formados sin necesidad de una energía de activación [11].

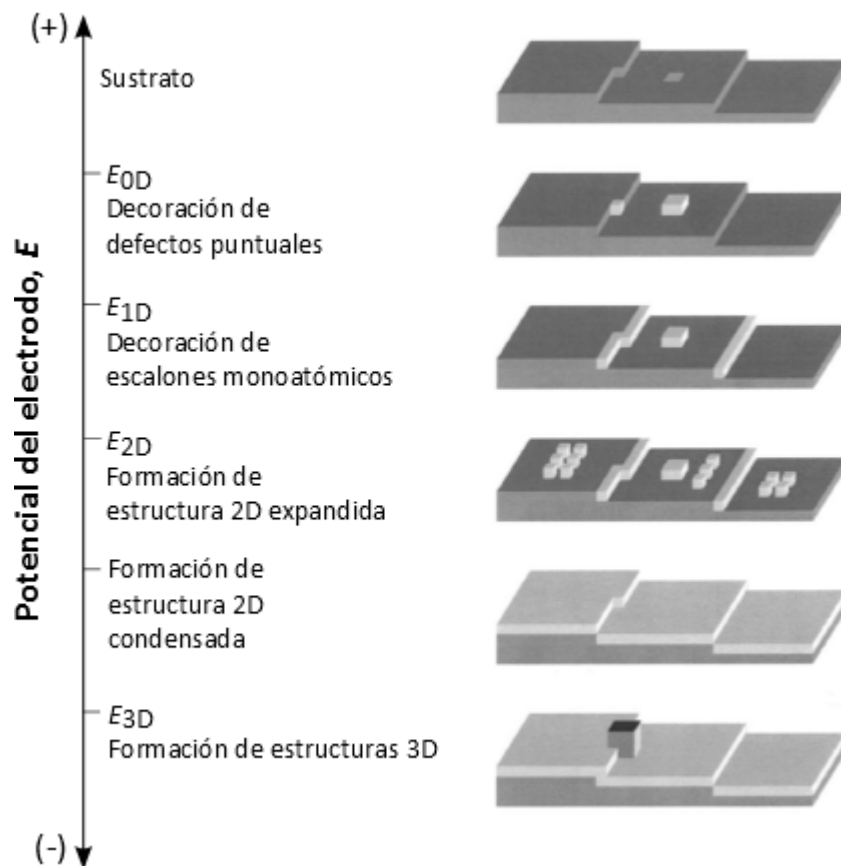


Figura 1.2. Representación esquemática de la formación de fases de baja dimensionalidad [11].

La *deposición a subpotencial*, UPD, es un proceso en el cual se forman fases 2D y aleaciones superficiales 2D, y se produce debido a la fuerte interacción Me-S. La deposición desde una solución de iones Me^{z+} sobre un sustrato del correspondiente metal (ej. Ag^+ sobre Ag) comienza en el potencial termodinámicamente reversible (de equilibrio), al menos en las superficies que poseen sitios para el crecimiento. Sin embargo, si se intenta depositar Me^{z+} sobre un sustrato diferente a Me (ej. Ag^+ sobre Au), esto ocurre varios milivoltios antes del potencial de equilibrio. Normalmente, la deposición de Me^{z+} sobre S tiene lugar a cualquier potencial, siempre y cuando sea *menor* al potencial de equilibrio. Cuando la deposición ocurre a un potencial *mayor* al potencial de equilibrio, ocurre la deposición UPD [12].

El fenómeno de UPD ha sido observado en sistemas en los que se usan sustratos mono- y policristalinos, y en soluciones acuosas, no acuosas y líquidos iónicos como electrolitos [13, 14]. En la práctica, este fenómeno se evidencia mediante la presencia de picos a diferentes ΔE positivos en la voltametría cíclica. En sustratos monocristalinos, estos picos están bien definidos y dependen en gran medida de la orientación de $S(hkl)$ y de la densidad de defectos cristalinos; mientras que en los sustratos policristalinos, los picos UPD son menos pronunciados debido a la contribución de los diferentes dominios cristalográficos y a la mayor densidad de imperfecciones cristalográficas [10].

Cuando se supera el potencial de equilibrio de la fase 3D, ocurre la *deposición a sobrepotencial*, OPD, sobre las capas 2D, las que actúan como precursoras a la formación de estructuras 3D. En este caso, los parámetros que definen el crecimiento OPD son la energía de interacción y el desfasaje cristalográfico de Me-S [10, 15], por lo que en la

formación de la fase Me sobre S se pueden distinguir los siguientes mecanismos, despreciando los procesos de aleación:

- I. En el primer caso (Fig. 1.3a), la energía de adsorción de Me sobre S, $\Psi_{\text{Meads-S}}$, es menor que la del adsorbato sobre un sustrato de su misma especie, $\Psi_{\text{Meads-Me}}$. Como consecuencia, la deposición ocurre solamente en la región OPD, es independiente del desfasaje cristalográfico y la deposición tiene lugar en los sitios activos de la superficie tales como imperfecciones, rayas, picaduras, etc. Este mecanismo recibe el nombre de mecanismo *Volmer-Weber* o *crecimiento de islas 3D* [10, 16], en algunos sistemas donde se ha observado este crecimiento es en HOPG(0001)/Ag⁺, HOPG(0001)/Zn²⁺, Au(111)/Ni²⁺, entre otros.
- II. En el segundo caso (Fig. 1.3b y 1.3c), $\Psi_{\text{Meads-S}}$ es mayor que $\Psi_{\text{Meads-Me}}$ por lo que se produce la formación de fases 2D sobre S en la región UPD, pudiéndose formar una o más monocapas de Me_{ads}.

En este caso, son posibles dos mecanismos diferentes de crecimiento:

- a) Cuando hay un desfasaje cristalográfico Me-S despreciable, los depósitos formados crecen de manera epitaxial sobre el sustrato hasta que desaparece la fuerte atracción Me-S. El crecimiento posterior de Me continúa de forma similar a como lo haría sobre sí mismo. Este mecanismo se conoce como de *Frank - van der Merwe* o *capa por capa* [10, 17], este mecanismo se presenta en los sistemas Au(hkl)/Ag⁺ y Au(hkl)/Pd²⁺.
- b) En los sistemas con desfasaje cristalográfico significativo, la fase 2D formada en la región de UPD tiene una estructura diferente comparada con la fase 3D, y contiene tensiones internas considerables. El sistema disminuye su energía formando islas 3D en donde las tensiones pueden ser resueltas por la aparición

de dislocaciones. Este mecanismo se conoce como de *Stranski-Krastanov* o *crecimiento de islas 3D sobre monocapas predepositadas* [10, 18], la deposición de Pb^{2+} sobre $Ag(hkl)$ es un clásico ejemplo.

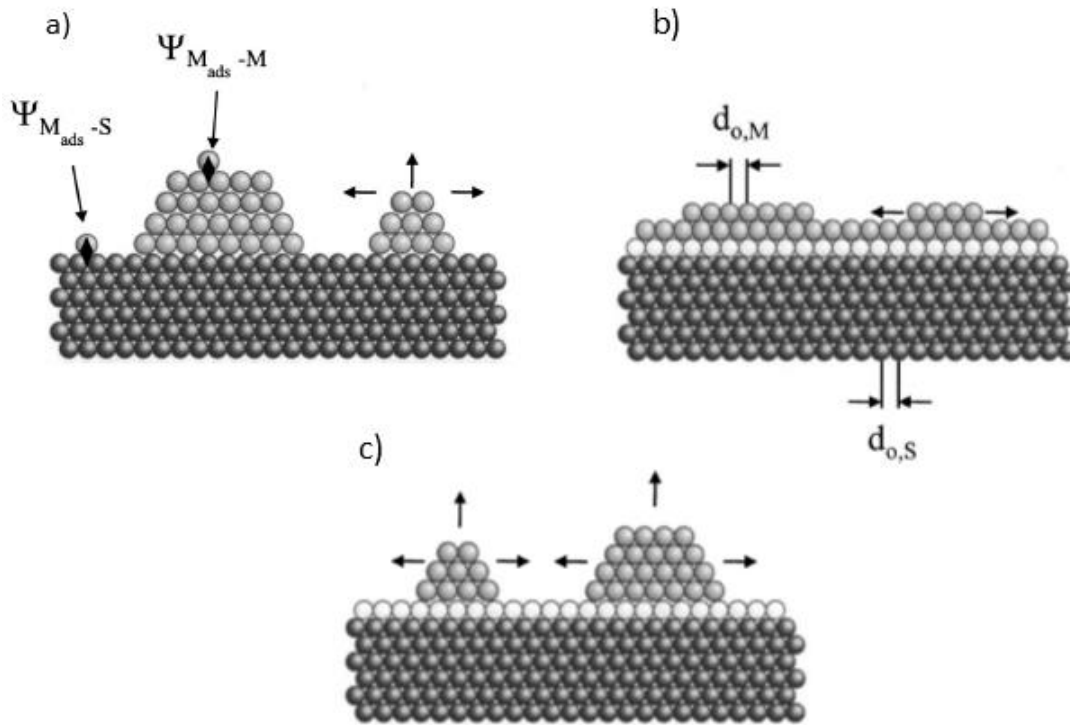


Figura 1.3. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de crecimiento en la región OPD:

a) Volmer - Weber, b) Fank - van der Merwe y c) Stranski-Krastanov [11].

1.2.2 Nucleación y crecimiento

En la formación de una nueva capa sobre la superficie del sustrato, hay dos procesos fundamentales: la llegada y adsorción de los átomos (iones) en la superficie y el movimiento de los adsorbatos sobre la misma. Los adsorbatos depositados no son estables en toda la superficie y la estabilidad puede incrementarse mediante la formación de un clúster. Este crecimiento debe superar una barrera energética, denominada energía de formación, la cual se expresa por la siguiente ecuación:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (1.4)$$

donde el primer término está relacionado con la transferencia de N iones desde la solución hasta la superficie del sustrato por acción de un sobrepotencial η y el segundo término está relacionado al incremento de la energía superficial debido al aumento de superficie del clúster, siendo z el número de cargas y e la carga del electrón. La relación entre ΔG y N , es una función con un máximo que determina la barrera energética a superar $\Delta G_{\text{crit}}(N)$ para un tamaño crítico de clúster, N_c , denominado núcleo (figura 1.4), luego de sobrepasado este máximo, el sistema crece y su energía de formación disminuye.

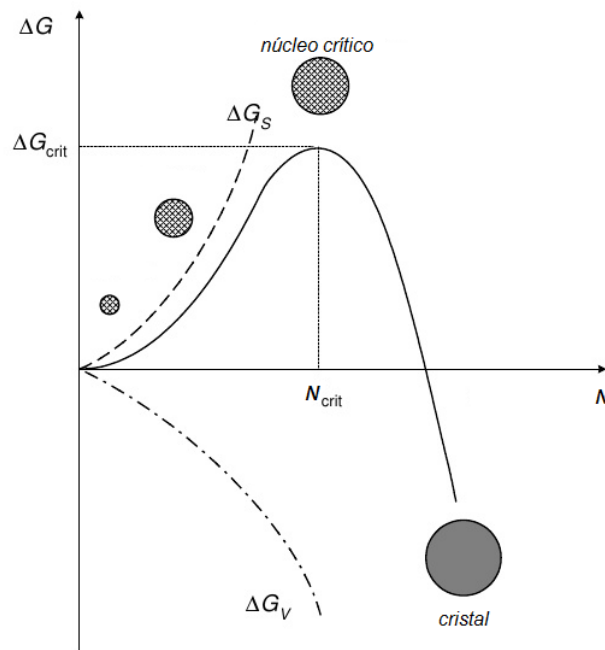


Figura 1.4. Relación entre ΔG y N . ΔG_s y ΔG_v , son las energías libres de la superficie y del volumen, respectivamente.

La función $\Delta G(N)$, puede tener diferentes formas, dependiendo de los sobrepotenciales aplicados y de las condiciones de deposición utilizadas (OPD o UPD) [19, 20].

La existencia de una barrera energética hace que la nucleación sea un proceso probabilístico, con una velocidad, J (núcleos $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) relacionada con ΔG_{crit} y la probabilidad de su formación [21]:

$$J = A_J e^{\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right)} \quad (1.5)$$

siendo A_J una constante de proporcionalidad, k es la constante de Boltzman y T la temperatura. La barrera de energía ΔG_{crit} es el máximo de la función dada por la ecuación 1.4, y luego de alcanzado este máximo, es posible el crecimiento espontáneo del clúster donde N_c tiene igual probabilidad de crecimiento o disolución [22].

1.2.3 Velocidad y tipos de nucleación

En los procesos de deposición electroquímica, es de gran importancia conocer las primeras etapas de formación de la nueva fase, ya que éstas son las que van a determinar en gran medida las características de los depósitos finales, por lo que han surgido, como consecuencia de los diferentes puntos de vista, gran cantidad de teorías para modelar los principios básicos que se llevan a cabo, para intentar explicar estos fenómenos. Sin embargo, es sabido que la electrodeposición ocurre por un proceso de nucleación y crecimiento, los núcleos se generan en los sitios activos del sustrato de acuerdo a cierta ley de nucleación y luego crecen por la incorporación de iones adicionales provenientes de la solución.

Fleischmann y Thirsk [23] fueron pioneros en el uso del método de “sobrevoltaje constante”, en el cual un potencial constante es aplicado a la celda electroquímica y la corriente es medida en función del tiempo (transitorios de corriente). Este método fue utilizado para extraer información acerca de los procesos de nucleación a partir del análisis de los gráficos de los transitorios de corriente. Estos muestran inicialmente un aumento de la corriente a tiempos cortos hasta alcanzar un máximo, seguido por un decaimiento aproximadamente exponencial a tiempos relativamente largos. Se sugirió que los núcleos se forman de acuerdo a la expresión (diferencial o integrada):

$$\frac{dN}{dt} = AN_0e^{-At} \quad (1.6)$$

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (1.7)$$

donde t es el tiempo desde que se aplica el potencial, N es el número de núcleos, N_0 es el número de sitios activos y A es la constante de velocidad de nucleación (dependiente del potencial y con unidades de núcleos s^{-1}). Para el desarrollo de las ecuaciones 1.6 y 1.7 se asumió que los núcleos crecen en las tres dimensiones de manera proporcional al área superficial y que el número de núcleos es, inicialmente, proporcional al tiempo. Otra suposición implícita es que existe una probabilidad uniforme con el tiempo que todos los sitios activos pueden convertirse en núcleos [23].

Existen dos casos límites para las etapas iniciales de nucleación (tiempos cortos). El primero, para un valor alto de A , se denomina **nucleación instantánea** y se considera que, al aplicar el potencial, todos los núcleos se forman simultáneamente. La ecuación 1.7 se reduce a:

$$N \cong N_0 \quad (1.8)$$

El segundo caso límite, corresponde a la **nucleación progresiva**, para valores bajos de A y t . En este caso, N es función de t , lo que conduce a la obtención de núcleos de diferente tamaño. Si se realiza una aproximación lineal en la ec 1.7 ($-e^{-At} = -1-At$), se obtiene para la nucleación progresiva:

$$N \cong AN_0t \quad (1.9)$$

Partiendo de la definición de los dos tipos de nucleación antes mencionados y observando que A es dependiente del potencial aplicado (ecuación 1.6), es posible preparar depósitos con núcleos que tengan el mismo tamaño o distintos tamaños, es decir, se puede modificar el potencial aplicado de tal manera que los depósitos puedan generarse de forma instantánea o progresiva según los requerimientos y/o aplicaciones.

1.2.4 Crecimiento de los núcleos

Cuando el paso de transferencia de carga en una reacción de electrodeposición es rápido, la velocidad de crecimiento de los núcleos está determinada por el paso de incorporación a la red y/o la difusión hacia los núcleos, de los iones electrodepositados (difusión en solución) [22]. En las etapas iniciales del crecimiento de los núcleos, es decir, a tiempos cortos, se puede asumir que los núcleos crecen de manera independiente. En este caso, la densidad de corriente de un solo núcleo cilíndrico 2D está dada por:

$$i = \frac{2nFk^2\pi hM}{\rho} t \quad (1.10)$$

donde n es el número de electrones transferidos durante la electrodeposición, F es la constante de Faraday, k es la constante de Boltzman, h es la altura de un núcleo cilíndrico, M es el peso molecular y ρ es la densidad del depósito. Para un núcleo 3D la densidad de corriente está dada como sigue:

$$\dot{i} = \frac{2nFk^3\pi M^2}{\rho^2} t^2 \quad (1.11)$$

La principal suposición hecha a partir de las ecuaciones 1.10 y 1.11 es que los núcleos son independientes, pero esto solo es válido en las etapas iniciales de crecimiento.

Para la nucleación y crecimiento simultáneos, la relación corriente-tiempo depende del tipo de núcleo (2D, 3D) y del tipo de nucleación (instantánea o progresiva). Así, para la nucleación instantánea 2D se tiene:

$$\dot{i}_{2D,inst} = \frac{2nF\pi M h N_0 K^2}{\rho} t \quad (1.12)$$

y para el caso 2D progresiva:

$$\dot{i}_{2D,prog} = \frac{nF\pi M h A N_0 K^2}{\rho} t^2 \quad (1.13)$$

Asimismo, para la nucleación 3D instantánea:

$$\dot{i}_{3D,inst} = \frac{2nF\pi M^2 N_0 K^3}{\rho} t^2 \quad (1.14)$$

y para la progresiva:

$$\dot{i}_{3D,prog} = \frac{2nF\pi M^2 A N_0 K^3}{3\rho^2} t^3 \quad (1.15)$$

Para las etapas posteriores en el crecimiento, hay que tener en cuenta la influencia de los núcleos vecinos, que generan efectos de solapamiento de las zonas de difusión alrededor de los núcleos que crecen. El resultado de este solapamiento es el desarrollo de distribuciones locales de concentración y sobrepotencial. Las áreas de solapamiento son zonas de concentración y velocidad de crecimiento reducida, donde los núcleos no crecen libremente dado que se afectan unos con los otros.

Tomando en cuenta lo anterior, las relaciones corriente-tiempo para la nucleación 2D instantánea y progresiva se transforman respectivamente en:

$$i_{2D,inst} = \frac{2nF\pi hMN_0k^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.16)$$

$$i_{2D,prog} = \frac{nF\pi hMAk^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 Ak^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (1.17)$$

En el caso de nucleación y crecimiento 3D, Scharifker y Hills [24] han propuesto un modelo para identificar el mecanismo de nucleación basado en la adimensionalización de los datos de corriente y tiempo, al referirlos a su máximo valor (i_{max} y t_{max}), que es el que se obtiene cuando se produce el solapamiento en las zonas de difusión. Estos resultados pueden luego así compararse con los datos teóricos:

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}} \left\{1 - \exp\left[-1,2564 \left(t/t_{max}\right)\right]\right\}^2 \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}} \left\{1 - \exp\left[-2,3367 \left(t/t_{max}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (1.19)$$

Para comparar los resultados, los datos experimentales se pueden representar en un gráfico adimensional $(i/i_{max})^2$ vs t/t_{max} y junto con éstos, los datos teóricos para la nucleación instantánea y progresiva, dados por las ecuaciones 1.18 y 1.19, respectivamente.

El modelo de Scharifker-Hills ha probado ser un modelo útil para determinar el carácter instantáneo o progresivo de un proceso de nucleación, pero presenta dificultad al momento de extraer parámetros cinéticos tales como A y N_0 [25, 26]. Recientemente, Heerman y Tarallo [27], partiendo de las teorías propuestas por Scharifker - Mostani [28] y Sluyters – Rehbach [29], desarrollaron una ecuación en la que es posible obtener los

parámetros cinéticos sin la necesidad de clasificar los procesos de nucleación. De acuerdo con este modelo, los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente, en todos sus puntos y no solo en su máximo, poseen información sobre los parámetros de nucleación [30], que pueden extraerse ajustando los datos con la siguiente expresión [29, 30]:

$$i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} \left(1 - \exp \left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta \right] \right) \quad (1.20)$$

donde:

$$\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp \lambda^2 d\lambda \quad (1.21)$$

$$\Theta = 1 - \frac{1 - e^{-At}}{At} \quad (1.22)$$

donde $\alpha = 2\pi (2MDc/\rho)^{1/2}$, c es la concentración del ion a electrodepositar y D es el coeficiente de difusión. Φ está relacionada con la integral de Dawson y refleja el retardo de la corriente debido a un proceso de nucleación lenta, y Θ refleja el atraso del recubrimiento por la nucleación lenta.

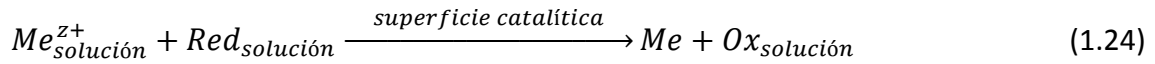
1.3 Deposición espontánea

Como se discutió en la sección 1.1.2.3, en la deposición espontánea los átomos y moléculas se ensamblan sin ayuda de medios externos.

Las reacciones globales de electrodeposición y deposición espontánea pueden ser usadas para estudiar estos procesos. La electrodeposición del metal Me se representa por la siguiente reacción, donde una fuente externa provee z electrones:



Mientras que para la deposición espontánea, la reacción global es:



donde Ox es el producto oxidado del agente reductor Red. La superficie catalítica puede ser el mismo sustrato, S, o un núcleo metálico catalítico Me' disperso sobre la superficie de un sustrato no catalítico. En la deposición espontánea, un agente reductor Red en solución es la fuente de los electrones; la cual dona los electrones a la superficie catalítica o a los iones metálicos Me^{z+} en la superficie.

En la deposición espontánea, las reacciones de reducción de $Me_{solución}^{z+}$ y la oxidación de $Red_{solución}$ ocurren en el mismo electrodo y en la misma interfase electrodo-electrolito. Por esto, existe una división estadística de los sitios catalíticos del sustrato en sitios anódicos y catódicos. Dado que estos sitios catalíticos son parte del mismo sustrato, hay un flujo de electrones entre estos sitios [22].

Este tipo de formación procede por dos etapas básicas:

1. *Etapas de film delgado (hasta 3 μm):* el mecanismo de formación del film delgado está caracterizado por tres procesos de formación de cristales que ocurren simultáneamente: nucleación (formación), crecimiento y coalescencia de los cristales tridimensionales (*three-dimensional crystallites*, TDCs). En las etapas iniciales de la deposición espontánea, la densidad promedio de los TDC se incrementa con el tiempo; en el cual, la nucleación es el proceso predominante. Luego, la densidad promedio de los TDCs alcanza un máximo que luego disminuye con el tiempo. En el intervalo de tiempo en que la densidad de TDCs disminuye, la coalescencia es el proceso predominante. Finalmente, se forma

espontáneamente un film debido al crecimiento lateral y coalescencia de los TDCs.

2. *Etapas "bulk"*: luego de la formación de un film continuo, sigue la deposición de un film grueso (3 – 25 μm) mediante los procesos siguientes: (1) crecimiento preferencial de granos orientados favorablemente, (2) restricción (inhibición) del crecimiento vertical de granos orientados de forma no favorable, (3) unión lateral de los granos que crecen, (4) cese del crecimiento de los granos iniciales y (5) nucleación de una nueva capa de granos.

1.4 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados

1.4.1 Sistema: Au/sustrato carbonoso

Schmidt y col. [31] estudiaron las primeras etapas de la electrodeposición de Au sobre sustratos de carbón vítreo (CV) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), a partir de una solución 6 M LiCl conteniendo diferentes concentraciones de $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Estos autores realizaron este estudio mediante voltamperometría, cronoamperometría y microscopía. Los resultados obtenidos mostraron que la deposición de Au, sobre CV y HOPG, es un proceso de reducción que involucra tres electrones, y que la formación de la fase tridimensional de Au corresponde a un proceso lento controlado por difusión. El mecanismo de nucleación no puede clasificarse como puramente instantáneo o progresivo. La dependencia de la velocidad de nucleación con el potencial indica que los átomos de Au individuales reducidos sobre la superficie del electrodo, constituyen los núcleos críticos, los cuales se vuelven estables por la adición de nuevos átomos.

Martín y col. [32] estudiaron la dependencia del tipo de crecimiento de partículas de Au con el potencial en la electrodeposición de Au sobre HOPG, a partir de soluciones acuosas ácidas usando técnicas electroquímicas complementadas con STM ex situ. Los resultados mostraron que la cinética de la electrodeposición es consistente con un proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Las imágenes STM mostraron que en las etapas iniciales de deposición, se forman núcleos cuasi esféricos de Au (111) ubicados sobre las terrazas o los bordes de escalón del sustrato, y cuando las nanopartículas alcanzan un cierto tamaño se observan transformaciones en el modo de crecimiento a medida que el potencial aplicado varía en sentido negativo, los núcleos esféricos cambian de una morfología euclidiana a una dendrítica. Los autores determinaron que esta transición puede deberse a la difusión anisotrópica superficial de los átomos adsorbidos, y propusieron un modelo en el cual la barrera energética dependiente del potencial y la presencia de los aniones Cl^- en solución, juegan un papel relevante en el modo de crecimiento de los cristales de Au.

En un trabajo posterior, los mismos autores estudiaron la influencia de distintos adsorbatos (ácido cítrico y cloruro de sodio) en los modos de crecimiento del Au electrodepositado sobre el plano basal de grafito [33]. Los depósitos de Au formados a partir de una solución 0,5 mM $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ libre de adsorbatos consistían de núcleos centrales 3D y largas ramas dendríticas 2D. Las imágenes STM ex situ mostraron que la adición de ácido cítrico a la solución de Au dificulta la formación de ramas y promueve el crecimiento de islas 3D. Por el contrario, la adición de un exceso de NaCl facilita el crecimiento de islas 2D y la formación de ramas más densas. Estos resultados pueden explicarse considerando que la presencia de los adsorbatos incrementa o reduce la altura de la barrera de energía de activación para la difusión superficial entre terrazas.

Por ejemplo, el ácido cítrico causa un incremento en la altura de la barrera de energía de activación para la difusión de átomos de Au en los bordes de escalón, favoreciendo un crecimiento de islas de Au más isotrópico.

La preparación por vía electroquímica de nanopartículas de Au sobre HOPG con distintas condiciones superficiales fue analizada por Jing et al. [34]. Las imágenes obtenidas por AFM en modo Tapping de los depósitos obtenidos revelaron que el tamaño y la morfología de las nanopartículas de Au dependen de las condiciones de polarización usadas. Se encontró además, que la deposición de Au sobre HOPG activado electroquímicamente (oxidación anódica en solución de ácido fosfórico) y no activado sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo e instantáneo, respectivamente.

Boxley et al. [35] mostraron mediante las técnicas de AFM ex situ y SEM, que la electrodeposición de Au sobre el plano basal del HOPG a partir de una solución de $\text{AuCl}_4^-/\text{LiCl}$ ocurre mediante un mecanismo que involucra la evolución de tres tipos de morfologías de los depósitos metálicos. Una alta densidad de nanopartículas de Au de aproximadamente 3,3 nm de alto y 10 nm de diámetro se obtuvieron a tiempos de deposición inferiores a 1 s. La densidad de las nanopartículas es comparable a la densidad de defectos puntuales en el plano basal del HOPG, sugiriendo que estos funcionan como sitios activos para la nucleación. En una segunda fase de deposición, una pequeña fracción (7% aprox.) de las nanopartículas continúa creciendo por aprox. 50 s, alcanzando un diámetro máximo de ~300 nm antes de coalescer, en la etapa final, para formar cristales de más de 1 μm de diámetro. Este crecimiento se debe a un flujo desigual de los iones metálicos hacia las partículas vecinas, las partículas más grandes

reciben una gran porción del flujo de iones de AuCl_4^- procedentes de la solución. Los resultados de microscopía evidenciaron también la deposición preferencial sobre el plano superior de los bordes de escalón del sustrato, sugiriendo que la densidad electrónica no uniforme creada por la terminación de la red de grafito tiende a inducir la nucleación de las partículas de Au sobre estos sitios.

Por otro lado, arreglos de nanopartículas 1D de Au de 2-15 nm de diámetro generado por deposición física de vapor (PVD) (ver sección 1.1.2.4) sobre el plano basal del HOPG, fueron usados como plantillas para la preparación de nanoalambres de Au por electrodeposición [36]. Estas partículas depositadas a partir de la fase vapor nuclean selectivamente sobre los bordes de escalón lineales de la superficie del HOPG, formando nanoarreglos 1D no continuos, que son posteriormente usados como centros de nucleación para depositar electroquímicamente Au y formar nanoalambres continuos con diámetros entre 70-90 nm, y varios μm de longitud. La deposición se realizó a bajos sobrepotenciales para garantizar que el Au creciera solamente sobre los depósitos generados por PVD. El uso de esta técnica permitió obtener pocos depósitos de Au sobre las terrazas del HOPG y así obtener nanoalambres continuos sobre los bordes de escalón del sustrato.

La electrodeposición de cristales de Au también fue examinada empleando sustratos de CV. Finot y col. [37] estudiaron las propiedades de nanopartículas de Au depositadas electroquímicamente sobre CV aplicando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y SEM. Los depósitos de Au se generaron mediante pulsos potencioestáticos a partir de una solución 0,5 M H_2SO_4 conteniendo KAuCl_4 . Los resultados mostraron que el área superficial del Au, así como también el tamaño de los

nanocristales, la densidad y la textura superficial pueden controlarse variando las condiciones de deposición. El interés de los autores fue desarrollar un procedimiento estándar para preparar electrodos de CV modificados con nanopartículas de Au pequeñas y bien dispersas sobre las cuales se puedan adsorber específicamente grupos funcionales y que las mismas sirvan como base para la modificación química. Posteriormente, dos de autores comprobaron el método desarrollado para adsorber grupos funcionales a los electrodos de CV combinando la deposición electroquímica con el autoensamblado de monocapas de n-alcanotiolatos [38]. Los resultados electroquímicos y espectroscópicos revelaron que las monocapas adsorbidas sobre los nanocristales de Au adoptan una estructura más desordenada, comparada con las adsorbidas sobre un sustrato plano de Au. Esto es debido, probablemente, a la alta densidad de escalones presentes en los depósitos de Au sobre CV.

El mecanismo y la cinética de electrocristalización de Au sobre CV a partir de una solución 1 mM KAuCl_4 + 0,1 M HClO_4 fueron estudiados por Komsiyiska y Staikov [39]. Los resultados experimentales mostraron que la electrodeposición de Au sigue el mecanismo Volmer – Weber, el cual involucra la formación de islas 3D de Au sobre la superficie de CV. El análisis de los transitorios de corriente indicó que a valores de potencial de 0,84 V, la cinética de deposición corresponde al modelo teórico para nucleación progresiva y crecimiento 3D controlado por difusión. A un potencial de 0,64 V, la frecuencia de nucleación es muy alta y el proceso de electrocristalización ocurre bajo condiciones de nucleación instantánea. La aplicación del doble pulso de potencial permitió obtener nanopartículas de Au con tamaño uniforme y de una distribución de tamaño estrecha.

El-Deab et al. [40] electrodepositaron Au de varias morfologías (nanocristales, nanoesferas perfectas, nanoagregados, etc.) sobre diferentes sustratos (CV, HOPG y Au (111)) partiendo de una solución de H_2SO_4 y NaAuCl_4 . En este trabajo los autores determinaron las condiciones para generar los distintos tipos de morfologías, las cuales son dependientes de la naturaleza del sustrato y de la solución de partida. Por ejemplo, la adición de iones yoduro durante la electrodeposición tiende a producir un crecimiento de nanopartículas 2D, de tamaños muy pequeños hasta 10 nm; mientras que la inclusión de L-cisteína resultó en una influencia significativa sobre la morfología de las nanopartículas. En presencia de L-cisteína, las nanopartículas generadas sobre el sustrato de Au(111) presentaron una geometría cristalina, y en las mismas condiciones experimentales, se obtuvieron agregados de hasta 300 nm sobre el sustrato de CV y sobre el HOPG se obtuvieron depósitos perfectamente esféricos. Las nanopartículas de Au presentaron un amplio espectro de comportamiento electroquímico frente a la reacción de reducción de oxígeno, ORR (*Oxygen Reduction Reaction*), desde una reacción reversible de dos electrones hasta una reacción irreversible de cuatro electrones.

Estos mismos autores, en un trabajo posterior [41], sintetizaron nanopartículas de Au por vía electroquímica sobre CV y HOPG, con el objetivo de usar estos electrodos modificados como electrocatalizadores para estudiar la ORR. Los electrodos fueron preparados por electrodeposición de Au a partir de soluciones de H_2SO_4 y NaAuCl_4 o $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ en presencia de aditivos como cisteína o iones yoduro, obteniendo depósitos con distintas morfologías como se observó mediante SEM. Los autores concluyeron que la actividad electrocatalítica está inherentemente relacionada a las condiciones de electrodeposición (ausencia o presencia de aditivos) y a la naturaleza del sustrato. Por

ejemplo, las nanopartículas de Au depositadas sobre CV partiendo de una solución de $K[AuCl_4]$ en presencia de 25 μM cisteína originaron depósitos grandes de forma redondeada con tamaño promedio de ~ 900 nm, con una alta actividad electrocatalítica para la ORR. En el caso del HOPG, la presencia de iones yoduro indujo a la formación de cristallitos de tamaño muy pequeño (> 20 nm). Por otro lado, las nanopartículas de Au obtenidas sobre el sustrato oxidado previamente, modificaron su morfología y el grado de cristalinidad, y resultaron más activas que las depositadas sobre el sustrato sin oxidar.

1.4.2 Sistema: Pt/sustrato carbono

Zubimendi y col. [42] estudiaron las primeras etapas de la electrodeposición de Pt sobre HOPG, complementando los estudios electroquímicos con el análisis superficial mediante STM ex-situ y SEM. Los resultados obtenidos mostraron que la nucleación y crecimiento 3D de Pt se inicia sobre los defectos superficiales del sustrato, particularmente sobre los bordes de escalón de la superficie. Las imágenes STM evidenciaron que el crecimiento 3D de los depósitos comienza antes que se forme una monocapa de Pt y por lo tanto, es consistente con un mecanismo de crecimiento tipo Volmer. Los depósitos de Pt formados sobre HOPG tienden a formar “clusters” compactos a medida que el potencial se desplaza a valores más negativos. Finalmente, los resultados electroquímicos combinados con las imágenes de STM pueden ser interpretados en términos de una reacción de reducción de Pt(IV) a Pt(II) controlada por difusión sobre el HOPG y una reacción superficial que conduce a Pt(0) sobre los defectos del HOPG.

Por otro lado Xu y col. [43] estudiaron la electro-oxidación del ion $PtCl_4^{2-}$ sobre CV, y a través de este proceso propusieron un método para formar ultramicropartículas

de Pt sobre la superficie de un electrodo de CV. Para este análisis el complejo de Pt(II) fue oxidado sobre la superficie de CV previamente activada en forma electroquímica, para formar el complejo de Pt(IV), mediante la coordinación del átomo de oxígeno de un grupo funcional oxidado sobre el electrodo. Este complejo superficial puede transformarse luego en partículas de Pt(0) mediante ciclados de potencial en una solución de H₂SO₄, lográndose dispersar ultramicropartículas de Pt sobre la superficie del CV. Este método resulta diferente de la técnica de deposición usual que emplea la electroreducción de una sal de Pt de la solución. Las partículas así obtenidas mostraron alta actividad catalítica y estabilidad hacia la oxidación de iones de haluro (Cl⁻, I⁻ y Br⁻) y otras moléculas orgánicas [44].

Zoval y col. [45] analizaron la deposición electroquímica de nanocristales de Pt sobre el plano basal del HOPG partiendo de soluciones diluidas (1 mM) de iones PtCl₆²⁻ y usando el método de pulso potencioestático. Las mediciones de difracción de electrones mostraron que las nanopartículas obtenidas no están alineadas epitaxialmente con el sustrato, y los resultados electroquímicos junto con los datos de las imágenes obtenidas por TEM revelaron que las orientaciones (111) y (100) están presentes en las superficies de los nanocristales. Los autores también encontraron que el Pt se deposita espontáneamente (en ausencia de un potencial aplicado) sobre la superficie del HOPG y sugirieron que este fenómeno puede ocurrir debido a la existencia de grupos oxidados en la superficie del sustrato, los cuales actúan como sitios de reducción para el ion PtCl₆²⁻ presente en la solución. Las imágenes de AFM en modo no contacto mostraron que los depósitos no están distribuidos homogéneamente sobre la superficie, sino más bien se concentran en la parte superior de los bordes de escalón. Este inconveniente fue resuelto por los autores previniendo la deposición espontánea

mediante una oxidación del sustrato previa a su uso, antes del inicio de la deposición metálica. El mecanismo de la nucleación y crecimiento del Pt sobre el HOPG reportado en este trabajo, fue sustancialmente diferente al reportado por Zubimendi et al. [42]. Luego de la aplicación de un pulso potencioestático, los nanocristales de Pt nuclean instantáneamente sobre el plano basal del HOPG, particularmente sobre los bordes de escalón y defectos puntuales sobre las terrazas. Estos nanocristales crecen bajo control difusional radial en tiempos del orden de los microsegundos, seguido por la coalescencia de los cristalitos adyacentes, generando un campo de difusión planar. Estos resultados fueron corroborados por simulaciones de dinámica Browniana.

El crecimiento de nanopartículas de Pt electroquímicamente sobre HOPG a partir de soluciones sin y con electrolito soporte (HClO_4 y KClO_4) fue investigado por Lee y col. [46, 47] mediante AFM en modo tapping. La electrodeposición se llevó a cabo empleando diferentes concentraciones de H_2PtCl_6 y distintos tiempos de deposición. En ausencia de electrolito soporte, las imágenes de AFM exhibieron núcleos de Pt elipsoidales de diámetros 10-20 nm y alturas 1,3-1,6 nm, formando conglomerados a medida que se incrementó el tiempo de deposición, por lo que el crecimiento de las nanopartículas siguió el mecanismo de Volmer-Weber. Estas partículas mostraron una tendencia a formar depósitos alineados 2D, sin embargo, en presencia de iones perclorato se acelera la coalescencia y el crecimiento 3D, y las nanopartículas presentaron formas hemisféricas en lugar de elipsoidales. Los autores también demostraron que los tamaños de partícula se incrementan y la densidad disminuye con la concentración de electrolito. A tiempos de deposición muy largos, se observaron estructuras interconectadas.

Un estudio extensivo sobre la electrodeposición de Pt sobre HOPG fue llevado a cabo por Lu y Zangari [48, 49] mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y AFM en modo tapping. Los autores evaluaron el efecto del sobrepotencial, la concentración de H_2PtCl_6 , el electrolito soporte y la adición de aniones en el proceso de electrodeposición. Se demostró que la presencia de iones cloruros inhibe la reducción del Pt debido a la formación de películas de cloruro adsorbido, las cuales ocupan los sitios disponibles para la descarga de los complejos de Pt. Por el contrario, la adición de aniones perclorato o sulfato a la solución promueve levemente el proceso de reducción. Los ajustes de los transitorios de corriente con el modelo de Scharifker y Hills [24] mostraron una transición de nucleación progresiva a instantánea con el incremento del sobrepotencial. El aumento de la conductividad con la adición de cloruro, sulfato o perclorato promueve el carácter instantáneo de la nucleación. Por otro lado, se determinó que los iones cloruro inhiben fuertemente el proceso de reducción, el cual es desplazado en dirección catódica. Con el fin de evitar la deposición espontánea de Pt sobre HOPG, estos autores emplearon un método similar al sugerido por Zoval et al. [45], que consistió en aplicar un potencial anódico al electrodo antes y después del pulso de deposición, disminuyendo significativamente dicho proceso. Las imágenes AFM mostraron que las nanopartículas de Pt nuclean tanto sobre las terrazas como así también sobre los bordes de escalón del sustrato. Además, se comprobó que la adición de HCl como electrolito soporte, permitió obtener partículas más uniformes y con menos agregación, indicando una nucleación instantánea, en concordancia con las conclusiones obtenidas anteriormente por métodos electroquímicos.

Particularmente, la deposición espontánea del Pt sobre HOPG fue estudiada por Quaino y col. [50], mediante voltamperometría cíclica y STM ex situ. Las imágenes STM

mostraron que la deposición ocurre preferentemente sobre los bordes de escalón del sustrato, y que tanto la densidad de partículas como sus dimensiones dependen del tiempo de inmersión en la solución hexacloroplatínica. Luego de 3 h de inmersión se observó la formación de “alambres” de Pt de 7 nm de ancho y 0,7 nm de altura, mientras que para un tiempo de inmersión de 90 s, los cristales típicos son principalmente hemisféricos. Estas estructuras fueron caracterizadas mediante voltamperometría cíclica en H_2SO_4 mostrando la presencia de los picos característicos de Pt.

Shen y col. [51] estudiaron el fenómeno de deposición espontánea para el mismo sistema a partir de una solución de acetonitrilo conteniendo iones PtCl_6^{2-} . Las imágenes AFM en modo tapping mostraron que las partículas de Pt depositadas a circuito abierto presentaron una distribución no uniforme, sin embargo, aplicando una carga eléctrica a estas nanopartículas se obtuvo una reconstrucción superficial que permitió obtener una distribución de tamaños más estrecha, con depósitos más uniformes y pequeños. Nuevamente, el tratamiento anódico a la superficie permitió eliminar la deposición espontánea.

Bayati y col. [52] estudiaron la influencia del estado superficial del sustrato de HOPG sobre la electrodeposición de Pt. Las nanopartículas de Pt se prepararon mediante los métodos de pulsos potencioestáticos múltiples sobre HOPG y HOPG electroquímicamente oxidado. El uso de doble y triple pulso potencioestático permitió separar los procesos de nucleación y crecimiento para así obtener control sobre el recubrimiento superficial y el tamaño de las nanopartículas. Se pudieron preparar nanopartículas con un amplio rango de alturas, desde 1,4 nm a 52 nm, dependiendo de los parámetros del pulso. Se comprobó que la oxidación anódica del sustrato condujo al

incremento de la densidad de sitios de nucleación para la formación de superestructuras de Pt.

Las nanopartículas de Pt también han sido formadas en otros sustratos carbonosos. Duarte y col. [53] electrodepositaron Pt sobre fibras de grafito mediante la aplicación de pulsos cortos de potencial, comparando los depósitos obtenidos con aquellos formados sobre CV. Para este último caso, según las micrografías SEM, los diámetros de las partículas oscilaron entre 10 y 20 nm, mientras que bajo condiciones similares, las partículas sobre las fibras de carbón resultaron ser más grandes, mostrando una tendencia a coalescer. Este comportamiento se atribuyó a la superficie altamente hidrofóbica de las fibras.

Dominguez-Dominguez y col. [54] estudiaron la electrodeposición de nanopartículas de Pt sobre diferentes sustratos carbonosos: carbón macroporoso comercial, CV y grafito, y polímeros conductores. Los autores encontraron que ajustando los parámetros experimentales tales como el número de pulsos, el tiempo y el potencial de los mismos se pueden obtener partículas entre 9 y 30 nm, concluyendo que el proceso de múltiples pulsos es el más adecuado para obtener partículas uniformes de poco tamaño. Se encontró que la estructura del soporte también juega un rol importante en la naturaleza de las nanopartículas obtenidas y, en consecuencia, en la actividad catalítica. Además, se comprobó que la electrodeposición de Pt sobre soportes carbonosos sigue un mecanismo de nucleación progresivo 3D, en concordancia con otros autores [55, 56], mientras que en el caso de polímeros conductores, tanto la deposición como el mecanismo de crecimiento dependen del tipo de polímero empleado durante el proceso.

1.4.3 Sistema bimetálico Pt/Au/sustrato carbonoso

La revisión bibliográfica para la formación del sistema bimetálico Pt/Au está referida a la técnica empleada en esta tesis, denominada *reemplazo redox limitado a la superficie* (SLRR, Surface Limited Redox Replacement) que fue desarrollada por Brankovic y su grupo [57, 58].

La deposición de Pt sobre cristales de Au(111) fue estudiada por Brankovic y col. [57] reemplazando galvánicamente una capa adsorbida de Cu obtenida por UPD (Ver sección 1.2.1) sobre la superficie de Au, por un metal más noble (Pt, Pd y Ag) mediante un proceso redox espontáneo e irreversible, llevado a cabo a circuito abierto. Los autores observaron que no hubo deposición preferencial sobre los defectos del Au(111), contrariamente a lo que ocurre en la electrodeposición convencional. Una característica importante de esta técnica, es que la deposición metálica es una reacción controlada superficialmente, donde la cantidad de metal depositado (Ag, Pt y Pd) se define por la estequiometría de la reacción redox y la estructura de Cu depositada a subpotencial. Los resultados sugieren que la morfología del depósito está determinada por el mecanismo de transferencia de carga entre los cationes metálicos (Pt^{4+} , Pd^{2+} o Ag^+) y los adátomos de Cu formados por UPD en un proceso redox. En un trabajo reciente, Gokcen y col. [58] desarrollaron un modelo teórico apropiado para estudiar y cuantificar la cinética de la deposición metálica vía SLRR de monocapas depositadas a subpotencial. Como base de estos estudios, los autores analizaron la deposición de Pt sobre Au(111) mediante reemplazo redox de Pb y Cu UPD. Los autores concluyeron que la cinética de deposición del Pt vía SLRR es función directa de la naturaleza de la capa metálica depositada a subpotencial. Los experimentos mostraron que el $\text{Pb}_{\text{UPD}}/\text{Au}(111)$ en H_2SO_4 presenta una cinética de deposición más rápida que para el $\text{Cu}_{\text{UPD}}/\text{Au}(111)$ en las mismas condiciones,

indicando una menor energía de activación para la reacción de transferencia de carga entre del complejo $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -adátomo de Pb UPD, comparado con el complejo activado $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -adátomo de Cu UPD. Se evidenció además, que la naturaleza de los aniones en el electrolito soporte también tienen un rol importante en la cinética de deposición, siendo el efecto menor en el caso de $\text{Cu}_{\text{UPD}}/\text{Au}(111)$

Jin et al. [59] prepararon nanopartículas de Au en forma coloidal sobre electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) y aplicaron esta técnica para formar el par bimetalico Pt/Au, mostrando que un solo ciclo de reemplazo de Cu UPD con Pt^{2+} produjo un depósito de Pt ultradelgado y uniforme sobre las superficies del Au coloidal. Los análisis electroquímicos y de XPS, confirmaron depósitos delgados de Pt (aprox. 1 - 2 monocapas) y nanopartículas Pt/Au tipo core-shell. Los resultados obtenidos mediante la técnica de electrodo de disco rotante, mostraron que las nanopartículas así preparadas, reducen el O_2 predominantemente por cuatro electrones a H_2O , pudiendo ser usadas como material para aplicaciones electrocatalíticas.

La obtención de nanopartículas bimetalicas de Pt/Au sobre sustratos carbonosos también ha sido estudiada en años recientes. Tang et al. [60] obtuvieron nanopartículas bimetalicas sobre discos de grafito activados electroquímicamente. Las mismas fueron caracterizadas por SEM y su composición elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX). Los depósitos de Au se obtuvieron aplicando un pulso potencioestático al sustrato carbonoso, y una capa de Pt se generó sobre estos depósitos por reemplazo de una monocapa de Cu UPD. Los resultados mostraron que el sistema bimetalico presenta una estructura tipo core-shell con buena estabilidad en el tiempo y una alta actividad electrocatalítica frente a la reacción de oxidación de metanol.

La aplicación de la técnica SLRR también se ha usado para el caso de Au soportado sobre sustratos carbonosos. Se han preparado sistemas bimetálicos a partir de: membranas de Au nanoporoso soportado sobre CV [61], Au policristalino (coloidal) con carbón Vulcan XC-72R sobre CV [62] y Au coloidal sobre papel carbón [63]. Los autores de estos trabajos, han las cargas a partir de las curvas de desorción de las capas de Cu depositadas, y analizando los parámetros óptimos de potencial y tiempo, obteniendo, en cada caso, el mejor recubrimiento de Cu UPD. Teniendo en cuenta que deposición de Cu UPD ocurre tanto sobre el Au como el Pt, este proceso fue repetido varias veces obteniendo así nanopartículas tipo core-shell [61] las cuales luego de varios ciclos de deposición UPD y reemplazo redox empezaron a mostrar un comportamiento voltamperométrico similar al Pt policristalino [61, 63]. Las partículas bimetálicas obtenidas mostraron una alta capacidad catalítica para reacciones tales como la oxidación de metanol [61, 63], etanol [61], ácido fórmico [62] y para la reacción de reducción de oxígeno [63]. Todos los autores demostraron que estos sistemas presentan una gran tolerancia al envenenamiento por CO debido al efecto sinérgico entre el Pt y el Au.

1.5 Formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres)

En la sección 1.1.1 se trató el tema de la fabricación de nanopartículas por aproximación *top-down* y *bottom-up*, que pueden permitir la fabricación de nanoestructuras 1D. A pesar de esta facilidad, generalmente se requiere el uso de agentes externos, tales como máscaras restrictivas, los cuales dificultan la obtención de un método rápido de nanofabricación.

El aprovechamiento de las propiedades del HOPG como sustrato, el cual proporciona una superficie plana formada por terrazas y escalones, junto con la deposición electroquímica, han permitido la obtención de nanoalambres sin usar máscaras restrictivas o templates. Este método, denominado “decoración electroquímica de bordes de escalón” ESED (*Electrochemical Step Edge Decoration*), fue desarrollado por Penner y su grupo, y puede ser implementado para generar arreglos de estructuras unidimensionales mediante dos alternativas distintas [8, 64] (figura 1.4): la primera involucra la electrodeposición del óxido metálico sobre la superficie de HOPG, seguida por una reducción a 500 °C en atmósfera de H₂ para obtener los nanoalambres metálicos (figura 1.5 a). Ejemplos de la aplicación de la metodología anterior son la obtención de nanoalambres de Mo, Cu y Mn a partir de sus respectivos óxidos [65]. La otra alternativa consiste en la electrodeposición “directa” de los nanoalambres metálicos sobre los bordes de escalón del HOPG (figura 1.5 b), permitiendo la obtención de nanoalambres de Au, Pt y Pd, dado que son metales termodinámicamente estables y no hay óxidos conductores de estos metales. Este último caso es más difícil de implementar dado que no existe un potencial adecuado para el crecimiento de los nanoalambres: un sobrepotencial lo suficientemente negativo causa la nucleación progresiva, obteniéndose finalmente un film metálico; si se usa un sobrepotencial pequeño se obtiene una baja densidad de partículas para producir nanoalambres. La solución a este inconveniente se tiene empleando tres pulsos de potencial, durante los cuales ocurren distintos fenómenos [8]: primero, se aplica un potencial lo suficientemente positivo al electrodo para oxidar los bordes de escalón del sustrato y así diferenciarlos de las terrazas; segundo, un pulso muy negativo ($\eta \approx -1.0V$) durante un tiempo muy corto (<20 ms) para formar núcleos metálicos con alta densidad evitando

que crezcan; tercero, los núcleos formados en el paso anterior se hacen crecer usando un sobrepotencial muy pequeño ($\eta < -50$ mV) para evitar así el crecimiento de nuevos núcleos.

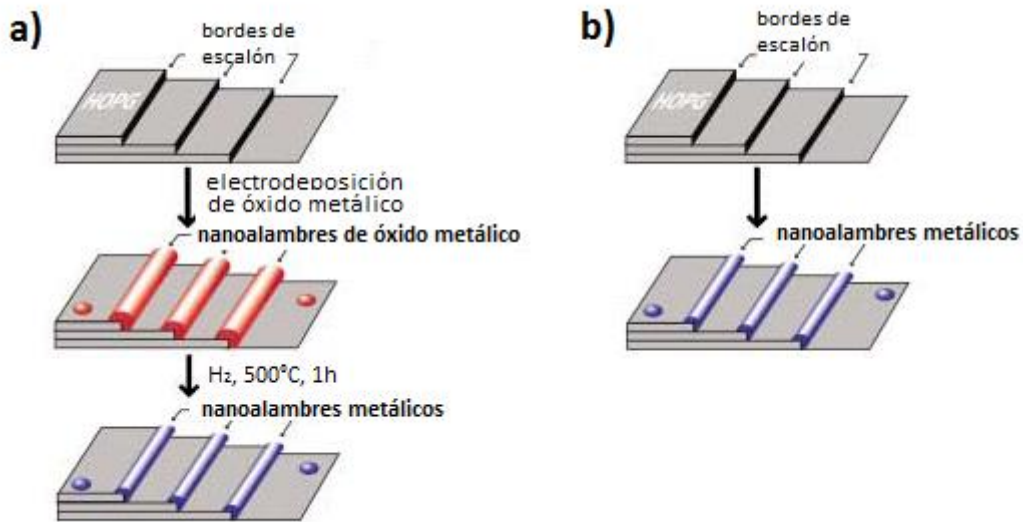


Figura 1.5. Métodos para preparar nanoalambres basados en la técnica ESED: a) Electrodeposición de un óxido metálico conductor seguido de una reducción en hidrógeno y b) Electrodeposición directa de nanoalambres metálicos [8].

Si se considera que la corriente está asociada únicamente con la deposición de nanoalambres hemcilíndricos, se tiene una relación directa entre el radio de los nanoalambres, $r(t)$, y la raíz cuadrada del tiempo, $t^{1/2}$, de aquí se desprende que la derivada del radio con respecto al tiempo, dr/dt , es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, entonces, las nanopartículas que han crecido a tiempos cortos crecen más rápido que aquellas que han crecido por más tiempo, obteniéndose así una distribución de tamaños más uniforme a medida que el tiempo de crecimiento y el diámetro de los alambres aumenta. Este análisis predice que los nanoalambres crecen más rápidamente en las zonas de menor diámetro en comparación con las zonas más

anchas, conduciendo a un crecimiento convergente, el cual es una consecuencia importante del crecimiento electroquímico de los nanoalambres. Esto significa que es posible formar nanoalambres continuos a lo largo de los bordes de escalón del HOPG, comportamiento que ha sido verificado experimentalmente a través de microscopia SEM [8, 66].

La oxidación electroquímica de la superficie del grafito es esencial para la formación de nanoalambres, pero aún se desconoce cómo se altera la química superficial del HOPG con esta oxidación. De acuerdo con McCreery y col. [67-70], las condiciones de oxidación usadas en la ESED son muy leves para oxidar los carbonos sp² de las terrazas, produciendo de esa manera la fractura de la red de grafito y formación de planos de borde en la superficie de HOPG. Sin embargo, Walter y col. [64] especularon que la oxidación de la superficie produce preferencialmente en los escalones grupos carbonilo, éteres, hidroxilos y otras funcionalidades oxigenadas, aumentando de este modo la afinidad de los adátomos metálicos por los escalones, reduciendo el sobrepotencial de nucleación e incrementando la densidad de nucleación a lo largo de los escalones. Este efecto se muestra en la figura 1.6.

La importancia de estas estructuras radica en el hecho que los nanoalambres pueden ser utilizados en dispositivos que exploten sus propiedades específicas, como por ejemplo en el diseño de electrosensores. Se ha reportado que, los nanoalambres de Pt pueden ser útiles como biosensores de H₂O₂ y glucosa [71, 72] ya que mejoran el rendimiento analítico de los biosensores convencionales mejorando la relación señal-ruido y expandiendo el límite de detección gracias al mayor número de sitios electroactivos; también los nanoalambres de Pt/Au han probado ser adecuados como

sensores de H_2O_2 [73] y, por otro lado, los nanoalambres de Pd pueden ser usados como electrosensores de H_2 [74, 75].

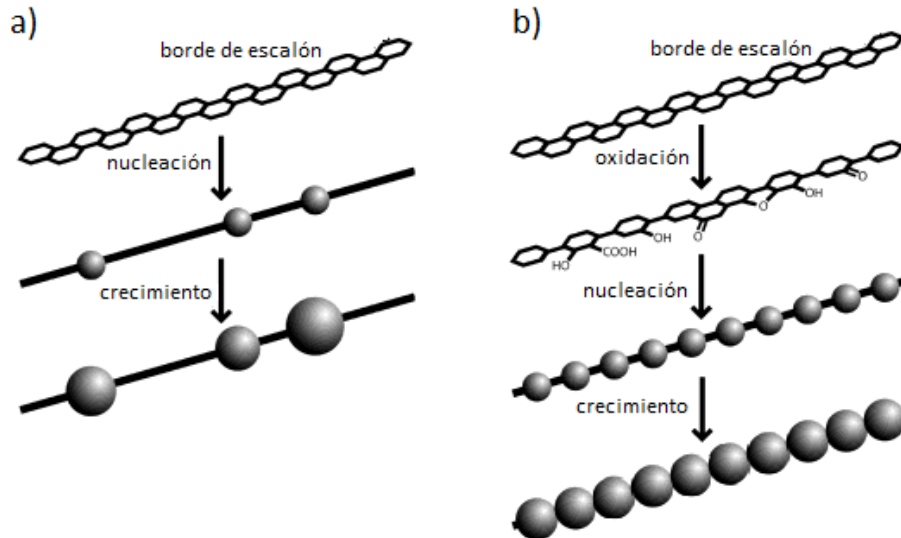


Figura 1.6. Efecto de la oxidación de la superficie de HOPG sobre la densidad de nucleación metálica a lo largo de los bordes de escalón, a) sin activación y b) con activación [64].

Los nanoalambres obtenidos sobre el HOPG empleando ESED tienen una característica importante, que pueden ser manipulados, esto es, pueden transferirse a una superficie de vidrio, extrayéndolos del grafito con el uso de una gota de adhesivo, el cual varía según la aplicación (epoxi, cianoacrilato, poliestireno, etc.). De esta manera, se logran nanoalambres paralelos sobre vidrio a los que posteriormente se les añade un contacto eléctrico (pintura de plata, metal evaporado, etc.) para evaluar su conductividad y respuesta frente a distintas sustancias [8].

1.6 Electrocatálisis

Considerando la importancia del uso de electrocatalizadores como cátodos y/o ánodos en celdas de combustible, no es de sorprender que se haya hecho un trabajo intensivo durante las últimas décadas para mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores existentes y para desarrollar nuevos materiales.

Respecto a la aplicación en electrocatálisis de las nanopartículas soportadas, se han reportado innumerables trabajos que tienen como finalidad mejorar la actividad de estos materiales nanoestructurados, algunos de ellos han sido comentados en secciones anteriores. Sin embargo, se ha mostrado, en algunos casos, que las nanopartículas bimetalicas poseen una mayor actividad electrocatalítica que aquellas formadas por un único metal, esto se debe a un efecto sinérgico de los componentes metálicos sumado a la mejora de las propiedades al reducir el tamaño de las partículas a escala nanométrica.

Van Brussel et al. [76] prepararon catalizadores bimetalicos de alto rendimiento para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), depositando Cu sobre discos de Au, y reemplazándolo luego con Pt por inmersión en solución conteniendo dichos iones. Los autores analizaron la cinética de la reacción sobre el electrodo modificado mediante la técnica de disco rotante y encontraron que la actividad catalítica es función de la dirección del barrido de potencial. Esta dependencia puede ser indicativo que la formación de PtOH afecte la cinética de la reacción de oxígeno. Khosravi et al. [63] encontraron que los electrodos de Pt/Au/PC (PC, papel carbón) presentan una mayor actividad frente a la ORR comparada con electrodos formados por Pt y Au/C, e

igualmente llegan a la conclusión que hay un efecto de inhibición debido a la formación de hidróxidos que se adsorben y bloquean sitios de la superficie.

La reacción de oxidación de CO sobre sustratos modificados de Pt/Au(111) fue estudiada por Strbac y col. [77] empleando XPS, STM in situ y mediciones electroquímicas. Los depósitos de Pt se obtuvieron por deposición espontánea múltiple sobre el monocristal de Au. Los resultados de voltamperometría cíclica demostraron que la oxidación del CO tiene lugar a valores de potencial más positivos en comparación con el Pt puro, comportamiento característico para islas de Pt menores a 10 nm [78]. Además, se observó que la oxidación del CO ocurre en una amplia región de potencial con un pico de desorción ancho indicando una variedad de sitios de adsorción, probablemente debido a la variación del tamaño de las islas de Pt. También se evidenció que con el incremento en el recubrimiento de Pt, el pico de desorción de CO cambia a valores más negativos, indicando una menor influencia del sustrato de Au.

Park y col. [79] estudiaron la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Pt/Au(coloidal)/C para la electrooxidación de metanol. Los resultados mostraron, dependiendo de la cantidad de Pt depositado, es posible un incremento de la actividad catalítica de 250% en comparación con catalizadores comerciales. El incremento en esta actividad puede ser atribuida a una utilización más eficiente de los átomos de Pt para dicha reacción de oxidación. Otros autores [58] mostraron además, que la presencia de Au (que es mal catalizador para esta reacción) en el sistema bimetálico mejora sustancialmente la tolerancia al envenenamiento por CO, mostrando así un efecto sinérgico entre estos dos metales.

Por último, Podlovchenko y col. [80] recientemente han analizado, junto con la oxidación de metanol, la electrooxidación de ácido fórmico partiendo de electrodos bimetalicos de Pt/Au(policristalino) obtenidos por desplazamiento de adátomos de Cu. Los resultados voltamperométricos mostraron que el Pt forma una monocapa sobre el Au, a recubrimientos de Cu menores a 0,5; a recubrimientos mayores, tiene lugar la formación parcial de una segunda capa de Pt, dejando aproximadamente un 30% de la superficie de Au libre. La actividad específica del Pt sobre Au frente a la electrooxidación de metanol mostro ser menor que en el Pt policristalino, esto puede ser explicado por la ausencia de suficientes áreas requeridas para la adsorción de las moléculas de metanol. Frente a la oxidación de ácido fórmico, se reportó un fuerte incremento de actividad catalítica respecto al Pt policristalino (por uno o más ordenes de magnitud), asumiendo que en el Pt/Au se forman nuevos sitios activos que aceleran selectivamente la oxidación de forma directa o a través de intermediarios.

Referencias

1. Feynman, R.P.; *Caltech Eng. and Sci.* 23 (1960) 22.
2. Taniguchi, N.; *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*; Tokyo; (1974).
3. Edwards, S.A.; *The nanotech pioneers: Where are they taking us?* ; Wiley-VCH; Weinheim; (2006).
4. Biswas, A.; Bayer, I.S.; Biris; A.S., Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F.; *Adv. Colloid. Interfac.* 170 (2012) 2.
5. Chen, Y.; Pépin, A.; *Electrophoresis* 22 (2001) 187.
6. Marrian, C.R.K.; Tennant, D.; *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (2003) S207.
7. Sun, C.; Xue, D.; *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2012) 108.
8. Walter, E.C.; Zach, M.P; Favier, F.; Murray; B.J; Inazu, K.; Hemminger, J.C.; Penner, R.M.; *ChemPhysChem* 4 (2003) 131.
9. Bhushan, B. (Ed.); *Springer Handbook of Nanotechnology*; 2a Ed.; Springer Verlag; ISBN: 978-3-540-29838-0; (2007).
10. Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W.J.; *Electrochemical Phase Formation and Growth*; VCH; Weinheim; (1996).
11. Lorenz, W.J.; Staikov, G.; Schindler, W.; Wiesbeck, W.; *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) K47.
12. Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; Gamboa-Aldeco, M.; *Modern Electrochemistry*; Vol, 2A; 2a Ed.; Klower Academic / Plenum Publishers; New York (2000).
13. Borissov, D.; Aravinda, C.L.; Freyland, W.; *J. Phys. Chem. B*; 109 (2005) 11606.

14. Palomar-Pardavé, M.; Garfias-García, E.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M.T.; Batina, N.; *Electrochim. Acta*; 56 (2011) 10083.
15. Lorenz, W.J.; Staikov, G.; *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
16. Volmer, M.; Weber, A.; *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 277.
17. Frank, F.C.; van der Merwe, J.H.; *Proc. R. Soc. London A* 198 (1949) 205.
18. Stranski, I.N.; Krastanov, L.; *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb* 146 (1938) 797.
19. Mariscal, M.M.; Oviedo, O.A.; Leiva, E.P.M.; *J. Mater. Res.*; 27 (2012) 1777.
20. Oviedo, O.A.; Leiva, E.P.M.; *Modeling of Metal Electrodeposition*. En Aliofkhazrei, M.; Hamdy Makhoulouf, A.S. (Eds.); *Handbook of Nanoelectrochemistry*; Springer International Publishing (2016).
21. Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W.J.; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2559.
22. Paunovic, M.; Schlesinger, M.; *Fundamentals of electrochemical deposition*; 2a Ed.; John Wiley & Sons; New Jersey; (2006).
23. Fleischman, M.; Thirsk, H.R.; *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 71.
24. Scharifker, B.; Hills, G.; *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
25. Hyde, M.E.; Jacobs, R.; Compton, R.G.; *J. Phys. Chem. Sect. B* 106 (2002) 11075.
26. Hyde, M.E.; Compton, R.G.; *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 1.
27. Heerman, L.; Tarallo, A.; *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
28. Scharifker, B.; Mostany, J. *Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
29. Sluyters-Rehbach, M.; Wijenberg, J.H.O.J.; Bosco, E.; Sluyters, J.H.; *J. Electroanal. Chem* 236 (1987) 1.
30. Heerman, L.; Tarallo, A.; *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 85.
31. Schmidt, U; Donten, M.; Osteryoung, J.G.; *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2013.

32. Martín, H.; Carro, P.; Hernández Creus, A.; González, S.; Salvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *Langmuir* 13 (1997) 100.
33. Martin, H.; Carro, P; Hernández Creus, A.; González, S.; Andreasen, G.; Salvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *Langmuir* 16 (2000) 2915.
34. Jing, T.; Jian-Ming, W.; Zhao-Xiong, X.; Bing-Wei, M.; *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.* 20 (2001) 599.
35. Boxley, C.J.; White, H.S.; Lister, T.E.; Pinhero, P.J.; *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 451.
36. Cross, C.E.; Hemminger, J.C.; Penner, R.M.; *Langmuir* 23 (2007) 10372.
37. Finot, M.O.; Braybrook, G.D.; McDermott, M.T.; *J. Electroanal. Chem.* 466 (1999) 234.
38. Finot, M.O; McDermott, M.T.; *J. Electroanal. Chem.* 488 (2000) 125.
39. Komsiyaska, L.; Staikov, G.; *Electrochim. Acta* 54 (2008) 168.
40. El-Deab, M.S.; Sotomura, T.; Ohsaka, T.; *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C730.
41. El-Deab, M.S.; Sotomura, T.; Ohsaka, T.; *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1792.
42. Zubimendi, J.L; Vázquez, L.; Ocón, P.; Vara, J.M.; Triaca; W.E.; Salvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5095.
43. Xu, I.; Li, F.; Dong, S.; *J. Electroanal. Chem.* 383 (1995) 133.
44. Li, A.; Xu, L.; Li, T.; Dong, S.; Wang, E.; *J. Chromatogr. A* 699 (1995) 39.
45. Zoval, J.V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R.M; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1166.
46. Lee, I.; Chan, K.-Y.; Phillips, D.L.; *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) 321.
47. Lee, I.; Chan, K.-Y.; Phillips, D.L.; *Ultramicroscopy* 75 (1998) 69.
48. Lu, G.; Zangari, G.; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7998.
49. Lu, G.; Zangari, G.; *Electrochim. Acta* 51(2006) 2531.

50. Quaino, P.M.; Gennero de Chialvo, M.R.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C.; *J. Argent. Soc.* 93 (2005) 215.
51. Shen, P.; Chi, N.; Chan, K.-Y.; Phillips, D.L.; *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 159.
52. Bayati, M.; Abad, J.M.; Nichols, R.J.; Schiffrin, D.J.; *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 18439.
53. Duarte, M.M.E.; Pilla, A.S.; Sieben, J.M.; Mayer, C.E.; *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 159.
54. Domínguez-Domínguez, S.; Arias-Pardilla, J.; Berenguer-Murcia, A.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 259.
55. Gloaguen, F.; Léger, J.M.; Lamy, C.; Marmann, A.; Stimming, U.; Vogel, R.; *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1805.
56. Montilla, F.; Morallón, E.; Duo, I.; Comninellis, Ch.; Vázquez J.L.; *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3891.
57. Brankovic, S.R.; Wang, J.X.; Adžić, R.R.; *Surf. Sci.* 474 (2001) L173.
58. Gokcen, D.; Bae, S.-E.; Brankovic, S.R.; *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5545.
59. Jin, Y.; Shen, Y.; Dong, S.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8142.
60. Tang, H.; Chen, J.H.; Wang, M.Y.; Nie, L.H.; Kuang, Y.F.; Yao, S.Z.; *Appl. Cat. A-Gen.* 275 (2004) 43.
61. Liu, P.; Ge, X.; Wang, R.; Ma, H.; Ding, Y.; *Langmuir* 25 (2009) 561.
62. Yu, Y.; Hu, Y.; Liu, X.; Deng, W.; Wang, X.; *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3092.
63. Khosravi, M.; Amini, M.K.; *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 10527.
64. Walter, E.C.; Murray, B.J.; Favier, F.; Kaltenpoth, G.; Grunze, M.; Penner, R.M.; *J. Phys Chem. B* 106 (2002) 11407.

65. Penner, R.M.; *Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration*. En Staikov, G. (Ed.); *Electrocristallization in Nanotechnology*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).
66. Zach, M.P.; Inazu, K.; Ng, K.H.; Hemminger, J.C.; Penner, R.M.; *Chem. Matter.* 14 (2002) 3206.
67. Rice, R. J.; McCreery, R. L.; *Anal. Chem.* 61 (1989) 1637.
68. Bowling, R. J.; McCreery, R. L.; Pharr, C. M.; Engstrom, R. C.; *Anal. Chem.* 61 (1989) 2763.
69. Robinson, R. S.; Sternitzke, K.; McDermott, M. T.; McCreery, R.L.; *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2412.
70. Bowling, R. J.; Packard, R. T.; McCreery, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1217.
71. Yang, M; Qu, F.; Lu, Y.; He, Y.; Shen; G.; Yu, R.; *Biomaterials* 27 (2006) 5944.
72. Yang, M.; Yang, Y.; Liu, Y.; Shen, G.; Yu, R.; *Biosens. Bioelectron.* 21(2006) 1125.
73. Zhou, y.; Yu, G.; Chang; F.; Hu, B.; Zhong, C.-J.; *Anal. Chim. Acta* 757 (2012) 56.
74. Favier, F.; Walter, E.C.; Zach, M.P.; Benter, T.; Penner, R.M.; *Science* 293 (2001) 2227.
75. Walter, E.C.; Favier, F.; Penner, R.M.; *Anal. Chem.* 74 (2002) 1546.
76. Van Brussel, M.; Kokkinidis, G.; Buess-Herman, C.; *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 808.
77. Strbac, S.; Petrovic, S.; Vasilic, R.; Kovac, J.; Zalar, A.; Rakocevic, Z.; *Electrochim. Acta* 53 (2007) 998.
78. Seidel, Y.E.; Linstrom, R.; Jesus, Z.; Cai, J.; Wiedwald, U.; Ziemann, P.; Behm, R.J. *Langmuir* 23 (2007) 5795.

79. Park, I.-S.; Lee, K.-S.; Jung, D.-S.; Park, H.-Y.; Sung, Y.-E.; *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5599.
80. Podlovchenko, B.I.; Maksimov, Yu. M.; Maslakov, K.I.; *Electrochim. Acta* 130 (2014) 351.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales e

Instrumentación

2. Técnicas Experimentales e Instrumentación

En este capítulo se presentará un resumen de las técnicas experimentales utilizadas en el transcurso de esta tesis, incluyendo los electrodos y soluciones. Se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales (voltametría cíclica, cronoamperometría, etc.) para la generación y caracterización de las nanopartículas metálicas, y para la caracterización se utilizaron técnicas de análisis superficial, tales como microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia de efecto túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM) ex-situ.

2.1 Electrodo de trabajo

Como electrodo de trabajo se utilizó grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) grado SPi2, cuya superficie se preparó removiendo las capas superficiales usando una cinta adhesiva antes de cada medición. Los electrodos así preparados fueron montados en un soporte de Teflón® (figura 2.1), dejando expuesta un área de 0,216 cm². También fueron utilizados como electrodos de trabajo cilindros de carbón vítreo (CV) de 3 mm de diámetro, los cuales fueron incluidos en un soporte de Teflón® dejando solamente expuesta su sección transversal ($a=0,071$ cm²). La preparación de la superficie de estos electrodos consistió en un pulido mecánico con papeles de lija de diferente granulometría (1000, 2000, 2500, etc.) y con pasta de alúmina de 0,3 μm. En todos los casos, los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con agua tridestilada previo a cada experiencia.

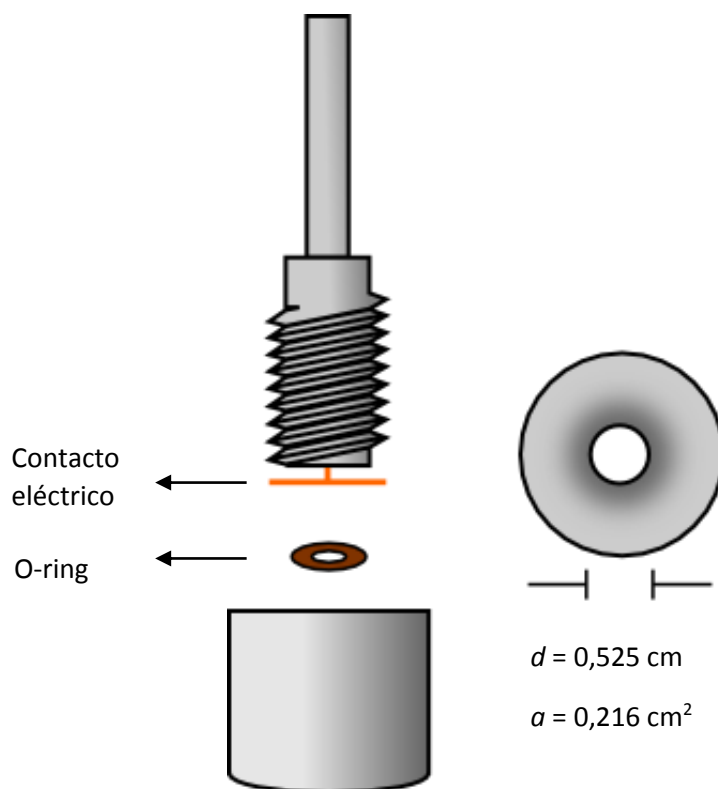


Figura 2.1. Representación esquemática del soporte del electrodo de trabajo.

2.2 Soluciones de trabajo

Las soluciones de trabajo utilizadas fueron preparadas a partir de reactivos ultrapuros (MERCK, Darmstadt) y agua tridestilada. Para la obtención de los depósitos metálicos y bimetálicos se emplearon las siguientes soluciones:

- 1 mM AuHCl_4 + 0,16 M H_2SO_4 (Deposición de Au)
- 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 (Deposición de Pt)
- 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 (UPD de Cu sobre Au)
- 0,5 M H_2SO_4 (Blancos)
- 0,5 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 (Estudios electrocatalíticos)

En cada caso, las soluciones fueron desaireadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso.

2.3 Técnicas electroquímicas

Los estudios de formación de nanoestructuras por electrodeposición se llevaron a cabo mediante técnicas electroquímicas convencionales (voltametría cíclica, cronoamperometría, medición de potencial a circuito abierto, etc.) utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado, $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0$ ($E_{\text{ECS}}=+0,2415$ V vs ENH). Como contraelectrodo se utilizó una placa de Pt de 1 cm^2 . Los electrodos de trabajo fueron previamente descritos en la sección 2.1.

Los experimentos se realizaron en un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A controlado por computadora.

2.3.1 Cronoamperometría

Los procesos de electrocristalización estudiados fueron llevados a cabo mediante cronoamperometría (escalones de potencial simple y doble). La técnica de simple escalón de potencial mide el cambio de corriente respecto al tiempo bajo control potencióstático, el electrodo de trabajo es polarizado hasta un potencial E_1 desde un valor inicial E_0 en un tiempo t_0 (Figura 2.2). Para estudiar la nucleación y crecimiento de un metal sobre un determinado sustrato, se parte de un determinado valor de E_0 mayor que el potencial de equilibrio de este metal en solución (E_{eq}), para luego llevarlo a un valor de potencial E_1 más negativo que E_{eq} y así reducirlo para formar una nueva fase aplicando un sobrepotencial $\eta_1 = E_1 - E_{eq}$. El potencial se mantiene hasta transcurrido un

tiempo t_1 . Durante el periodo de tiempo desde t_0 hasta t_1 se crean los sitios de nucleación para la formación y crecimiento de la nueva fase metálica M [1].

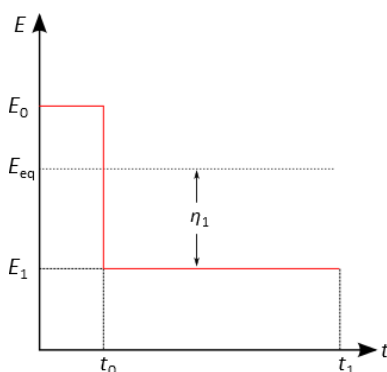


Figura 2.2 .Representación esquemática de un escalón simple de potencial.

Otra técnica cronoamperométrica empleada fue el doble escalón o doble pulso de potencial (Figura 2.3), el cual permite un mayor control sobre el tamaño y estructura de las nanopartículas formadas [2] y se basa en la aplicación de un pulso catódico muy corto de nucleación seguido de un pulso de crecimiento, a bajo sobrepotencial catódico, por un tiempo más prolongado [3]. La experiencia se inicia en $E_0 > E_{eq}$. En t_0 el potencial se lleva hasta $E_1 < E_{eq}$, el cual es lo suficientemente negativo para permitir la formación de los primeros núcleos metálicos. El sobrepotencial aplicado $\eta_N = E_1 - E_{eq}$ se denomina sobrepotencial de nucleación. Luego de transcurrido un periodo de tiempo, generalmente muy corto, $\Delta t_1 = t_1 - t_0$, el potencial se cambia hasta un valor E_2 muy cercano a E_{eq} . El sobrepotencial aplicado en este caso, $\eta_C = E_2 - E_{eq}$, se denomina sobrepotencial de crecimiento y es un valor pequeño para evitar la formación de nuevos núcleos. Este sobrepotencial se aplica en un intervalo de tiempo $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ lo suficientemente largo para permitir el crecimiento de los cristales formados al aplicar

η_N . Bajo estas circunstancias, el proceso de nucleación queda “congelado” permitiendo así evaluar la evolución de un determinado número de núcleos en el tiempo.

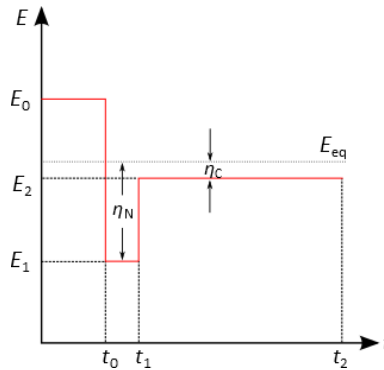


Figura 2.3. Representación esquemática de un doble escalón de potencial.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Microscopía de barrido por sondas

Las microscopías de barrido por sondas (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), tales como la microscopía por efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) y por fuerzas atómicas (AFM, *Atomic Force Microscopy*), son utilizadas para estudiar superficies con magnificaciones de entre 10^3 y 10^9 en las direcciones x -, y -, z - para adquirir imágenes macro hasta dimensiones atómicas con alta resolución [4]. Estos métodos permiten caracterizar muchas propiedades de casi cualquier material en un amplio espectro de condiciones. La superficie de la muestra es escaneada con una sonda puntiaguda a una distancia de unos nanómetros, o en contacto mecánico. El instrumental utilizado es muy similar (Figura 2.4) por lo que los microscopios contemporáneos están diseñados de tal forma que se puedan realizar ambas medidas simplemente cambiando los cabezales. Estos cabezales cuentan con un scanner en el cual se monta el elemento móvil (muestra o sonda) y un mecanismo de aproximación

gruesa para que las interacciones puedan ser medidas con un detector, esta señal se usa como señal de retroalimentación para ajustar la distancia sonda-muestra durante el escaneo [5].

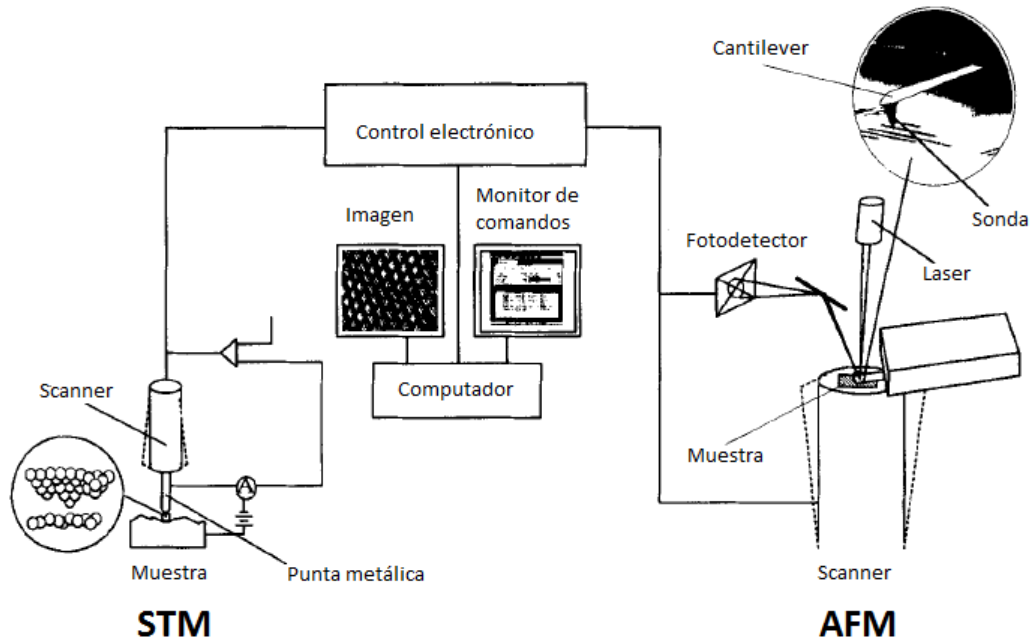


Figura 2.4. Representación esquemática de los componentes principales del SPM. Tanto STM y AFM incluyen scanner piezoeléctrico, sonda y detector [5].

En el scanner el movimiento es realizado por actuadores piezoeléctricos los cuales se expanden o contraen de manera proporcional al potencial eléctrico aplicado, los más utilizados son de tipo cilindro hueco [4-6], este tipo de scanner esta segmentado en cuatro sectores iguales a 90° y una parte sin segmentar (Figura 2.5.a), los sectores opuestos son movidos por señales de igual magnitud pero de signo opuesto generando un movimiento bidimensional de recorrido aproximadamente esférico (Figura 2.5.b), la parte sin segmentar controla el movimiento en el eje z- [4, 6, 7].

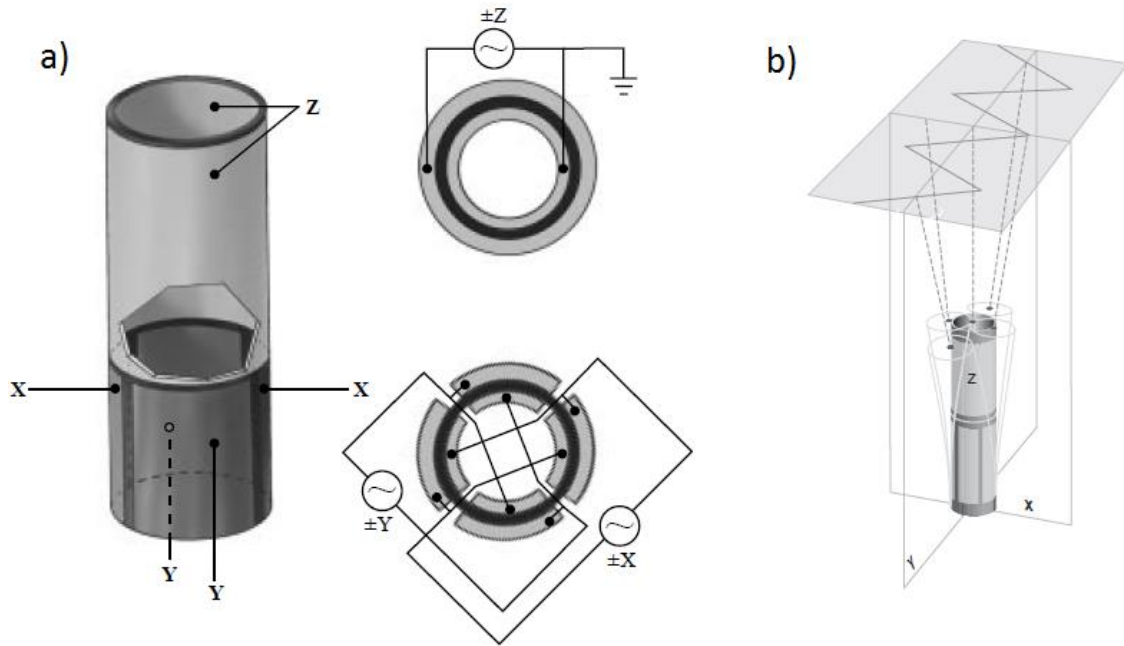


Figura 2.5. a) Scanner piezoeléctrico con las configuraciones eléctricas de x-y-z-[7] y b) Esquema del movimiento durante un escaneo, el voltaje aplicado a los ejes x- e y- produce el patrón de movimiento [6].

Las imágenes son creadas a partir del escaneo rasante de una sonda puntiaguda sobre la muestra y midiendo el tipo de interacción local. A partir de estas interacciones se generan diferentes tipos de SPM, siendo las más comunes: Microscopía de Efecto Túnel (STM) y Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM), las cuales serán descritas a continuación.

2.4.1.1 Microscopía de Efecto Túnel

La introducción de la microscopía de efecto túnel (STM) en el estudio de materiales hizo posible el estudio in-situ de las interfaces de los electrodos a nivel atómico y también la manipulación y modificación de la superficie a partir de la interacción sonda-muestra. En esta técnica genera una corriente, denominada corriente

túnel I_T entre el extremo de una sonda metálica y la superficie a analizar cuando se encuentran lo suficientemente cerca (algunos diámetros atómicos), mientras se aplica una diferencia de potencial entre ambos, este potencial se conoce como voltaje bias, V_T y permite el pasaje de electrones a través del vacío entre la sonda y la superficie. La corriente I_T resultante está relacionada con la posición de la sonda, el voltaje aplicado y los niveles electrónicos locales, esta corriente decae exponencialmente con la distancia sonda-muestra, lo que la convierte en la variable que permite controlar la separación entre ellas [8]. Los cambios de I_T medidos cuando la sonda barre la superficie permiten finalmente formar la imagen topográfica. Ya que en el STM se miden corrientes entre la sonda y la muestra, solo pueden analizarse muestras conductoras o semiconductoras.

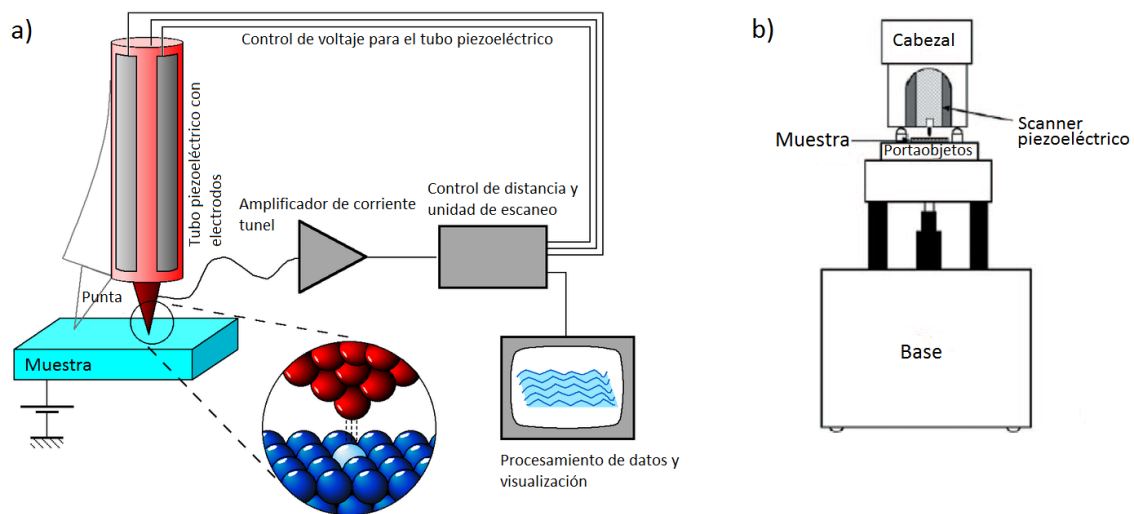


Figura 2.6. a) Esquema básico del microscopio de efecto túnel y b) Montaje típico de un STM.

El control de la posición de la sonda, barrido de la superficie y adquisición de datos se llevan a cabo en una computadora (Figura 2.6.a), la cual puede ser utilizada también para mejorar las imágenes obtenidas. El instrumental consta principalmente de un cabezal, donde está ubicado el scanner (ver sección 2.4) y la base, en la cual están los

circuitos de control (Figura 2.6.b). La conexión se realiza mediante un controlador o interfase análogo-digital, que permiten el control del microscopio y la adquisición de los datos que darán lugar a la imagen. Las sondas usadas constan de puntas metálicas idealmente monoatómicas, preparadas a partir de metales como W, Au, Pt/Ir (80/20) y Rh/Ir; y se agudizan mediante corte mecánico o por pulido electroquímico. Para medidas al aire, las puntas de Pt/Ir son las más utilizadas debido a la baja reactividad del Pt, lo que evita la oxidación de la sonda, y porque permiten una mayor definición de la superficie [4, 5, 7].

El STM puede ser operado en diferentes modos, siendo los más utilizados [9]:

1. *Corriente constante*: En este modo, un sistema de retroalimentación modifica el piezoeléctrico para que la sonda se encuentre a una distancia tal que la corriente túnel permanezca constante y se registra la altura de la punta $z(x, y)$ como función de la posición, se puede obtener una imagen topográfica. Este modo puede ser usado para superficies que no son planas en escala atómica.
2. *Altura constante*: En este modo, el sistema de retroalimentación se reduce o se desactiva completamente y la sonda se mueve sobre la muestra sin variar su altura, registrándose los cambios de corriente túnel en función de la posición. Este modo permite un barrido superficial a mayor velocidad lo que lo hace muy sensible a la superficie permitiendo así obtener imágenes con resolución atómica, por lo que este modo solo se puede aplicar a superficies atómicamente planas, de otra forma la sonda puede llegar a estrellarse con la superficie.

Además de los modos anteriormente mencionados, existen otros métodos topográficos en los que la punta puede moverse por caminos determinados, pudiéndose trazar líneas de igual altura o equipotenciales [9]. También existen modos espectroscópicos (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) donde se mide la corriente túnel como función del voltaje bias y de la altura de la punta (STS $i(v)$ y STS $i(s)$, respectivamente). Los métodos espectroscópicos dan información que puede ayudar a diferenciar entre diferentes especies pero puede ser difícil realizarlo al aire, por lo que los gráficos espectroscópicos pueden servir como ayuda en estudios comparativos entre muestras o diferentes regiones de una muestra , pero no podrá revelar la composición precisa de la muestra [7].

2.4.1.2 Microscopía de Fuerzas Atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es una de las técnicas principales para realizar estudios no destructivos de topografía superficial con alta resolución. Este método surge como alternativa del STM al permitir el estudio de muestras no conductoras, y su funcionamiento se basa en la interacción mecánica de una punta afilada en el extremo de un cantiléver flexible y las deflexiones son medidas usando un láser. Cuando el cantiléver se flexiona la posición del láser cambia y estos cambios son medidos en un fotodiodo sensible a la posición (Figura 2.4 y 2.7) [10, 11].

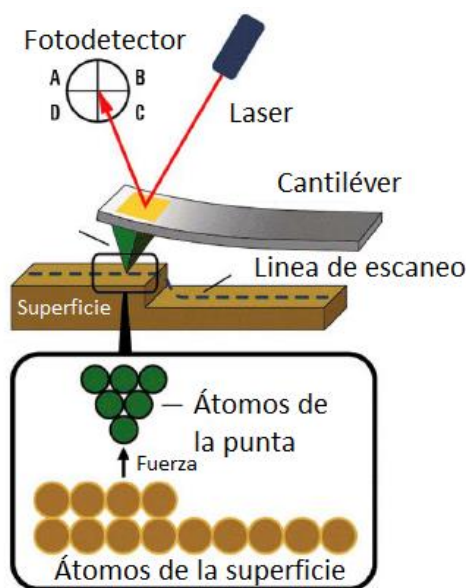


Figura 2.7. Esquema básico del microscopio de fuerzas atómicas.

El microscopio AFM puede ser operado en una gran variedad de ambientes, tales como aire, vacío y en líquidos, en un amplio rango de temperaturas. Independientemente del modo utilizado (contacto, no contacto e intermitente), los principios básicos de operación permanecen iguales.

Uno de los factores determinantes en la resolución de las imágenes obtenidas por AFM es la agudeza de la punta. El radio de ésta debe ser mucho menor que el radio de las corrugaciones en la muestra para que puedan ser medidas de manera adecuada, de lo contrario pueden presentarse artefactos que producen imágenes inexactas de la superficie, siendo los más comunes: cambios de tamaño en las características superficiales, objetos de formas extrañas, patrones repetitivos, etc. [12]. Las puntas, antiguamente, eran preparadas a mano partiendo de alambres metálicos a los cuales se les añadía una punta de diamante o por pulido electroquímico. Con los años se han utilizado diferentes tipos de cantilevers, cuya geometría más simple es en forma de L, la

cual es usualmente un alambre doblado a 90°; otras geometrías incluyen cantilevers en forma de V, doble V con la punta en el ápice y doble X con la punta en la intersección. Los cantilevers ha sido fabricados a partir de una amplia variedad de materiales, siendo Si₃N₄, Si y diamante los más comunes, éstos poseen integrada una punta de distintas formas tales como piramidal, cuadrado-piramidal, piramidal de alta relación de aspecto (HART), y últimamente se le han adicionado a estas puntas nanotubos de carbono de simple y múltiple pared con el objetivo de mejorar la resolución en los modos intermitente y no contacto [4].

Si se hace un gráfico de fuerza en función de la distancia de separación sonda-muestra, se obtiene una curva donde se observan los diferentes regímenes, los que pueden usarse como base de los diferentes modos (Figura 2.8).

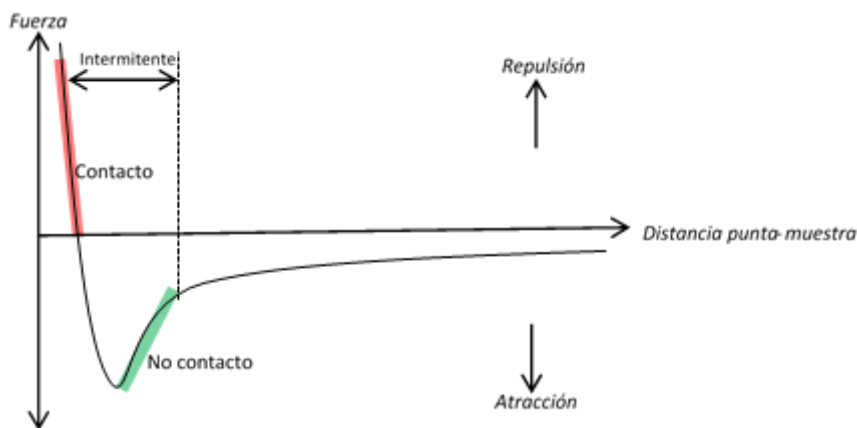


Figura 2.8. Curva típica de fuerza en función de la separación punta-muestra.

En el modo contacto, la punta hace un barrido rápido en el eje x en dos direcciones, luego hace un barrido lento en el eje y, y así sucesivamente hasta escanear una área determinada. Se puede trabajar en modo de altura constante, en el cual se mantiene fija la distancia punta-muestra, este modo es útil para hacer estudios de

resolución atómica, por lo que las muestras a trabajar en altura constante deben ser completamente lisas. El otro modo de operación que se puede usar es el de fuerza constante en el cual la punta se va a alejar o a acercarse de la muestra a medida que realiza el escaneo hasta una distancia que le permita siempre imponer la misma fuerza sobre toda la muestra. En el modo contacto se requiere que las muestras a estudiar sean duras y/o estén firmemente adheridas. Sin embargo, para minimizar los efectos de arrastre de muestra se hace necesario controlar la fuerza con la que la punta está “tocando” a la muestra. Para esto se estudian las curvas de fuerza en las que se observan las etapas desde la aproximación de la punta hasta el contacto en extensión y retracción del piezoeléctrico, estas curvas pueden ser un elemento útil a la hora de estudiar las propiedades de una muestra determinada, ya que al cambiar las características de la muestra, también cambia así su curva de fuerzas.

Cuando se cuenta con muestras blandas o no muy bien adheridas a la superficie, se opta por el modo no contacto, en el que la sonda se encuentra separada de 10 a 100 Å de la muestra y vibra con determinada frecuencia, la vibración varía dependiendo de las interacciones que tenga con la muestra. Este modo requiere un cantiléver especial en forma de vástago con una punta más dura que las de modo contacto. En modo no contacto hay dos métodos básicos de operación: de amplitud modulada (AM) y frecuencia modulada (FM). En AM, se fija una frecuencia de trabajo cercana a la frecuencia de resonancia del cantiléver, y cuando la punta se acerca a la muestra se generan interacciones elásticas e inelásticas que causan cambios en la amplitud y la fase del cantiléver. Estos cambios son usados como señal de retroalimentación del sistema. En el modo FM el cantiléver oscila a su frecuencia de resonancia con amplitud constante y al acercarse a la muestra las diferentes interacciones hacen que esta frecuencia

cambie, siendo este cambio una de las variables medibles y que se utilizan como señal de retroalimentación.

Otro de los modos es el modo intermitente, también conocido como *TappingMode*TM. En este modo, el cantiléver oscila mientras está en contacto con la muestra y se van detectando los cambios en la amplitud y en la fase a medida que la punta recorre y mide la topografía de la muestra. Los cambios de fase dan información sobre las propiedades de la muestra sin llegar a cuantificar las magnitudes medidas. Los cambios en la amplitud son utilizados como señal de retroalimentación. En este modo se eliminan problemas de fricción y daño por arrastre en la muestra y también se pueden estudiar regiones con cambios topográficos pronunciados. La figura 2.9 muestra los modos detallados anteriormente.

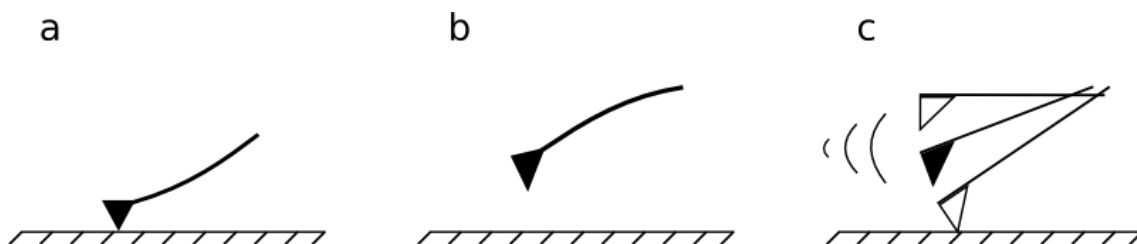


Figura 2.9. Modos de operación en AFM: a) contacto, b) no contacto e c) intermitente o "tapping".

En base a los modos de operación descritos anteriormente, se han desarrollado técnicas que permiten estudiar diferentes propiedades en base a las distintas interacciones, algunas de estas técnicas son:

1. *Microscopia de fuerzas laterales* (LFM): Está basada en el modo contacto, pero a diferencia de éste, el cantiléver se mueve de manera tal que, además de los movimientos de flexión típicos, hay un aporte de las fuerzas laterales. Por lo tanto, se tendrán imágenes en las que se identifiquen zonas de diferente fricción. Al no

ser una técnica cuantitativa, deben siempre obtenerse junto a las imágenes LFM, imágenes de topografía, ya que al estudiarse muestras que no sean lisas pueden existir errores de interpretación.

2. *Microscopía de fuerzas químicas (CFM)*: Esta técnica puede ser una extensión de la técnica anterior, ya que por medio de la funcionalización de la punta puede hacerse que sea afín o no a determinados grupos químicos que se encuentran en la superficie, con lo que se puede estudiar caracteres polares, apolares, hidrófobos e hidrófilos en las muestras, que no podrían ser determinados con LFM convencional.
3. *AFM conductivo (C-AFM)*: Se trabaja en modo contacto y se detecta la corriente que hay entre la punta y la muestra. De este modo se obtienen imágenes topográficas y de corriente, pudiendo correlacionarlas con sus propiedades eléctricas. Esta técnica a diferencia del STM puede utilizarse en muestras no conductoras, obteniéndose así información topográfica sin ningún tipo de información de corriente. Las puntas utilizadas en esta técnica son puntas convencionales recubiertas de una capa de Pt/Ir o Cr/Co.

En las técnicas de microscopía de fuerzas eléctricas (EFM) y magnéticas (MFM), se efectúan medidas de topografía con el modo intermitente y luego de tomada la imagen topográfica, la superficie es memorizada por el equipo, se levanta la punta a una distancia determinada (a la cual no hay interferencia topográfica) y recorre nuevamente la superficie haciendo oscilar la punta; obteniéndose así información sobre las interacciones de largo alcance. Esto se conoce como barrido intercalado (*interleave scanning*) o modo elevado (*lift mode*).

1. *Microscopia de fuerzas magnéticas* (MFM): Mide o mapea los diferentes gradientes de campo magnético que pueden encontrarse en la muestra. Se mide usando el lift mode, y las imágenes obtenidas tendrán información sobre la topografía y las propiedades magnéticas de la superficie. Las fuerzas magnéticas generarán cambios en la amplitud, la fase y la frecuencia de la oscilación del cantiléver. Estos tres cambios pueden medirse, pero los cambios en la fase y la frecuencia son los que dan mejores resultados e introducen menores artefactos en la imagen.
2. *Microscopia de fuerzas eléctricas* (EFM): Detecta los gradientes de campo eléctrico en el eje z. Para crear el campo eléctrico entre la punta y la muestra se aplica una diferencia de potencial determinada. Mediante el lift mode se hacen las mediciones tanto de topografía como de diferencias de campo eléctrico, permitiendo así diferenciar regiones aislantes y conductoras.

En las experiencias realizadas en esta tesis, se empleó un microscopio STM/AFM Nanoscope III operado al aire (ex-situ). Para STM se utilizaron puntas de Pt/Ir (80/20) y se trabajó en modo corriente constante. En AFM se usaron sondas de Si_3N_4 y se trabajó en modo contacto y la fuerza entre sonda y muestra fue menor a 10^{-8} N para evitar efectos de arrastre. A menos que se indique lo contrario, todas las medidas fueron tomadas bajo estas condiciones.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica [13]. Se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre la

muestra y como consecuencia se producen en la superficie diferentes tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros de diversas energías. Todas estas energías se han utilizado en estudios de superficies, pero los más usuales son los electrones retrodispersados y secundarios, que son los que se utilizan comúnmente para la formación de la imagen en el SEM [14].

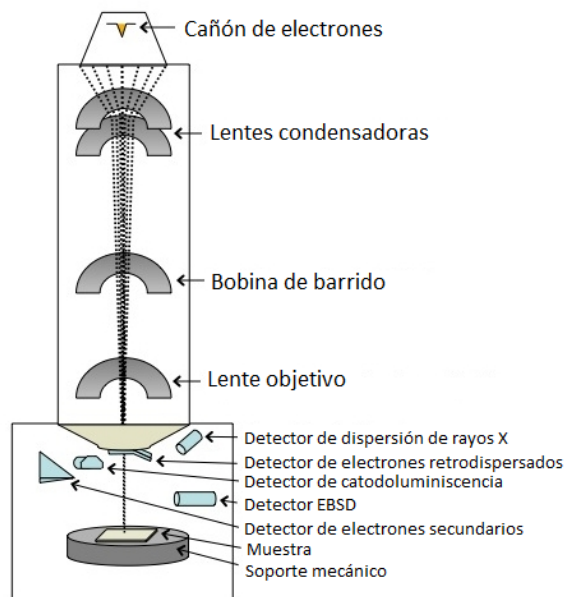


Figura 2.10. Esquema general del funcionamiento del SEM.

El SEM puede estar equipado con una variedad de detectores, de esta forma, se pueden observar las características superficiales de la muestra y analizarla al mismo tiempo. Uno de estos detectores permite analizar la dispersión de rayos X, usando la técnica denominada espectroscopia de dispersión de rayos X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS o EDX), el haz de electrones incide sobre la muestra conductora y provoca la remoción de electrones de capas internas de los átomos y los electrones de las capas externas pasan a ocupar las vacancias producidas, emitiendo un fotón de rayos

X característico. Los rayos X brindan información sobre la composición química de la muestra con una profundidad de hasta 1 μm .

En esta tesis, las muestras fueron analizadas en un equipo JEOL 35CF integrado con un analizador EDX EDAX DX-4.

Referencias

1. Milchev, A.; *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 35.
2. Ueda, M.; Dietz, H.; Anders, A.; Kneppe, H.; Meixner, A.; Plieth, W.; *Electrochim. Acta* 48 (2002) 377.
3. Sandmann, G.; Dietz, H.; Plieth, W.; *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 78.
4. Bhushan, B. (Ed.); *Springer Handbook of nanotechnology*; 2a Ed.; Springer Verlag; ISBN: 978-3-540-29838-0; (2007).
5. Magonov, S.N.; Whangbo, M.-H.; *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*; VCH; Weinheim, New York, Basel, Cambridge; Tokyo; (1996).
6. Digital Instruments Veeco Inc.; *Basic SPM Training Course*; (2000).
7. Digital Instruments Veeco Inc.; *MultiMode™ SPM Instruction Manual*; (1997).
8. Plieth, W.; *Electrochemistry for material science*; Elsevier; Hungary (2008).
9. Güntherodt, H.-J.; Wiesendanger, R. (Eds.); *Scanning Tunneling Microscopy I, General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*; 2a Ed.; Springer Verlag; ISBN: 978-3-540-58415-5; (1994).
10. Bhushan, B. (Ed.); *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*; Vol. 2; Springer Verlag; ISBN: 978-3-642-104961; (2011).
11. Agilent Technologies Inc.; *Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide*; (2009).
12. West, P.; Starostina, N.; *A Guide to AFM Image Artifacts*; Pacific Nanotechnology Inc.

13. Wells, O.C.; *Scanning Electron Microscopy*; McGraw-Hill; New York; (1974).
14. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª Ed; McGraw-Hill; (2001).

Capítulo 3

Resultados

3. Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados más relevantes obtenidos en la presente tesis. Se comenzará con el análisis superficial de los sustratos utilizados, seguido del estudio electroquímico para la obtención de nanopartículas de Au, Pt y Au/Pt y su caracterización. Finalmente, se evaluará la posibilidad de estos sistemas para su uso como electrocatalizadores en reacciones de interés comercial.

3.1 Estudio de los sustratos carbonosos

Los materiales a base de carbono han probado ser adecuados para su uso como soporte o sustratos en la formación de nanopartículas metálicas, debido a sus propiedades físicas y químicas, estabilidad en medios ácidos y básicos, buena conductividad eléctrica y alta área superficial específica. Estos materiales ejercen una fuerte influencia sobre las propiedades de los catalizadores soportados de metales nobles, tales como tamaño de partícula, morfología, distribución de tamaños, estabilidad y dispersión. Las propiedades del soporte carbonoso tienen efecto sobre los procedimientos de preparación y rendimiento del catalizador soportado sintetizado [1]. El origen físico y químico de estos efectos no son completamente comprendidos aún, y en años recientes se han realizado numerosos estudios para entender la influencia de los sustratos carbonosos y diseñar de esta manera catalizadores “hechos a medida”, puesto que las reacciones catalíticas altamente selectivas sobre metales nobles soportados en sustratos carbonosos son cuestiones cada vez más importantes teniendo en cuenta los aspectos económicos y ambientales actuales [1, 2].

El carbono existe en dos estructuras cristalinas diferentes: diamante, grafito, y en una forma amorfa menos ordenada (figura 3.1). La estructura cristalina del diamante es cúbica y los átomos de carbono están ubicados en una configuración tetraédrica con enlaces de hibridación sp^3 , este enlace covalente fuerte hace al diamante la sustancia más dura conocida, por esta razón dos aplicaciones comerciales para el diamante son como abrasivo y herramienta de corte. El grafito consiste en una estructura hexagonal con los átomos de carbono ubicados en una configuración trigonal con enlaces de hibridación sp^2 , este arreglo atómico permite la formación de capas planas o láminas de grafeno con un espaciado de 3,354 Å. Existe un fuerte enlace covalente entre los átomos de C dentro de la lámina de grafeno y, a diferencia del diamante, están presentes fuerzas débiles de Van der Waals entre los planos para mantenerlos juntos razón por la cual las hojas de grafeno se deslizan unas sobre otras, haciendo este material un buen lubricante. Existen además, modificaciones de la microestructura gráfitica que caracterizan otro tipo de carbonos sp^2 , por ejemplo, cuando la dimensión dentro del plano de las láminas de grafeno es pequeña, es decir, elevada fracción de bordes cristalinos, y el espacio entre ellas es grande, este tipo de carbono es categorizado como amorfo (polvo, carbón vítreo, etc.). También se encuentran films amorfos de carbono con mezclas de enlaces sp^3 y sp^2 . Una forma de carbono más exótica conocida como *buckyball* o fullereno ha sido descubierta en 1985 y contiene 60 átomos de carbono (C_{60}) en una estructura esférica con 20 hexágonos y 12 pentágonos. Este descubrimiento ha permitido la expansión en las investigaciones del C_{60} y variaciones de esta estructura (nanotubos) [3]. Una consecuencia que surge de las diferentes estructuras y química superficial de los materiales de electrodo carbonoso, es que las propiedades electroquímicas varían según el tipo de material y cómo fue procesado.

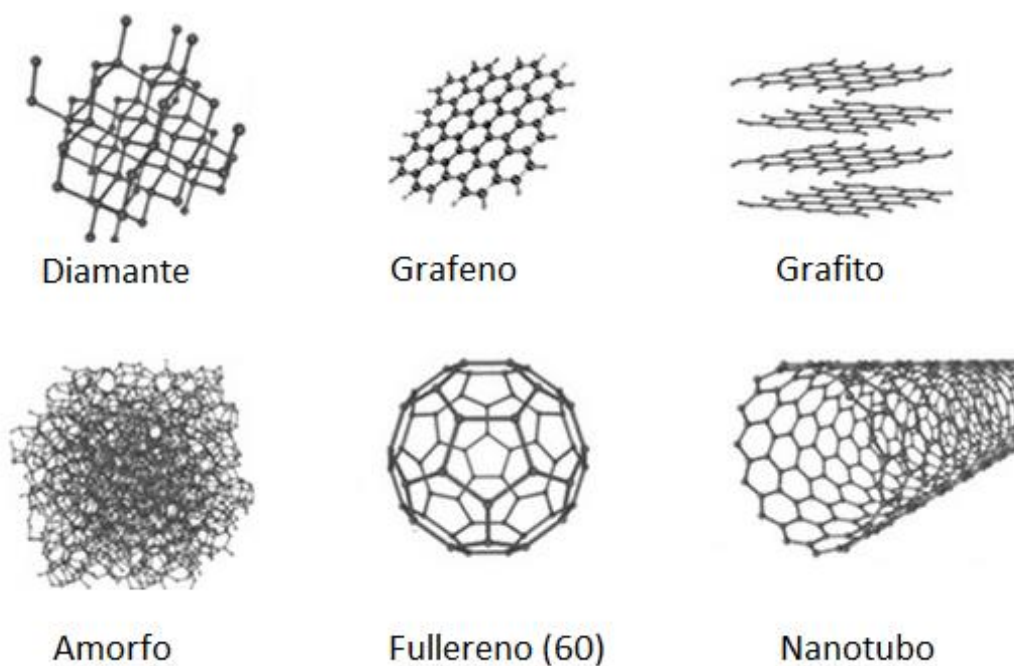


Figura 3.1. Diferentes formas alotrópicas del carbono.

En esta tesis se utilizaron como sustratos carbonosos para la deposición de las nanopartículas metálicas, el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y el carbón vítreo (CV).

3.1.1 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)

El HOPG es una forma alotrópica del carbono, que se prepara por exposición de grafito pirolítico a alta presión y temperatura. El material se compone de un arreglo laminar de planos condensados poliaromáticos (hojas de grafeno) apilados de forma ligeramente escalonada, con un espaciado interlaminar entre 3,35 y 3,39 Å. El material es turboestrático, lo que significa que las hojas de grafeno están rotacionalmente desordenadas y el patrón de apilamiento ABAB... alternado se observa solamente sobre distancias cortas a lo largo del eje vertical [3].

En la figura 3.2 se observan imágenes AFM (a) y STM (b) del sustrato de HOPG exhibiendo una superficie relativamente plana con alta densidad de escalones.

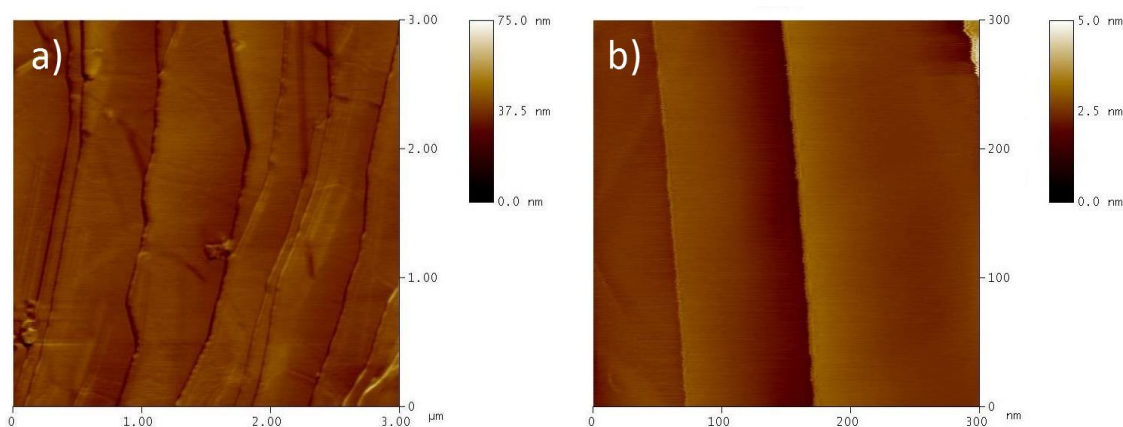


Figura 3.2. Imágenes ex-situ del HOPG: a) AFM y b) STM.

Los átomos de carbono forman un arreglo ordenado dentro de la lámina de grafeno. Cada átomo de carbono está unido a otros tres del mismo plano, y la distancia entre átomos vecinos es de 1,42 Å. Además de tener una estructura bien ordenada, la superficie es atómicamente plana sobre dimensiones relativamente grandes (micrómetros), haciendo de éste un material útil para el estudio de reacciones electroquímicas, adsorción molecular y degradación microestructural.

Las imágenes de STM con resolución atómica de la superficie de HOPG generalmente muestran dos tipos de arreglos diferentes: el triangular y el tipo *panal de abejas* (figura 3.3). El arreglo triangular es el más favorecido por razones de densidad electrónica, y en la imagen STM se observan solo aquellos átomos de C que no tienen otro justamente debajo (en la siguiente lámina de grafeno), sino que están situados sobre el centro de un hexágono; en este arreglo cada átomo se rodea de seis átomos vecinos con una distancia entre átomos de 0,246 nm.

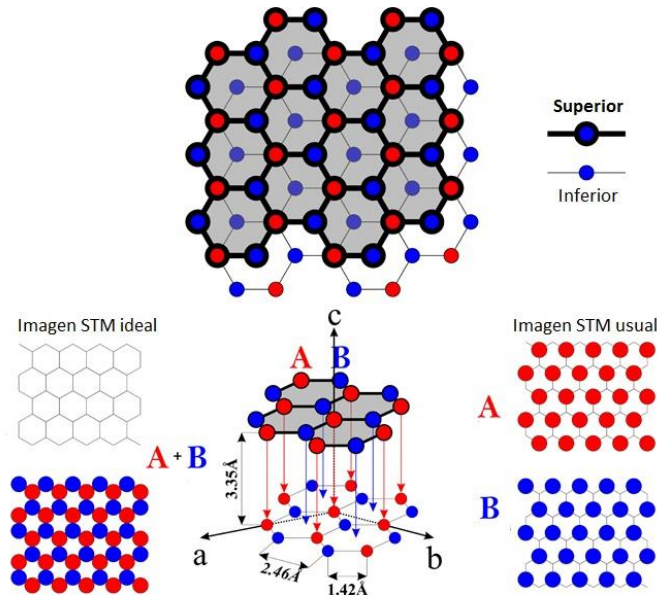


Figura 3.3. Representación esquemática del grafito: vista superior, lateral e imágenes STM ideal y usual.

En la figura 3.4 se observa una imagen STM *ex-situ* del HOPG donde se aprecia esta estructura triangular.

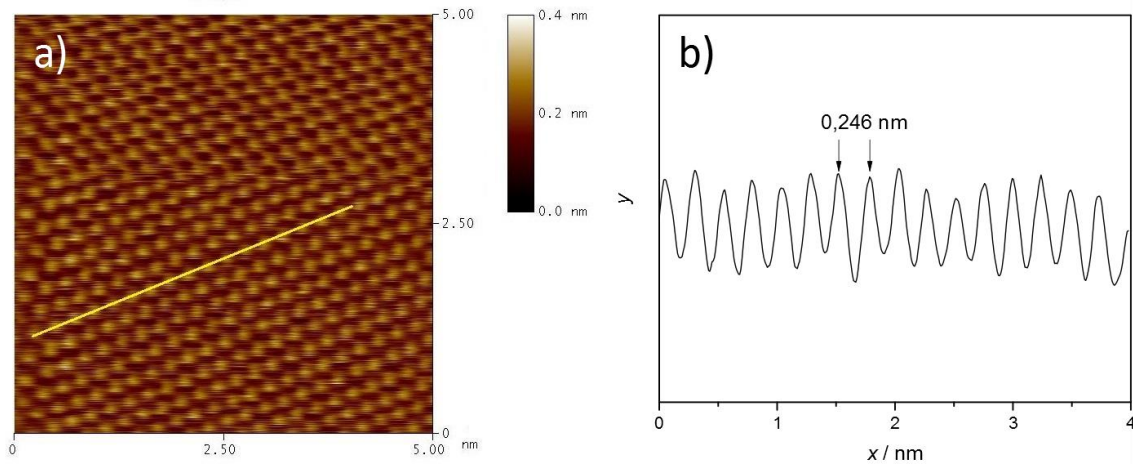


Figura 3.4. a) Imagen STM *ex-situ* con resolución atómica de la superficie de HOPG y b) sección transversal correspondiente.

El segundo arreglo, el tipo *panal de abejas*, es menos frecuente y es el tipo de arreglo que se esperaría en una superficie en la que no estuvieran presentes los efectos electrónicos que causan el arreglo triangular. Paredes y col. [4] han sugerido que la

aparición de este arreglo en las imágenes STM está relacionada con la presencia de interacciones, debido a las condiciones de tunelización empleadas, entre la sonda del STM y la muestra, las cuales generan un deslizamiento de la capa más superficial del grafeno.

Como ya se ha dicho, el grafito (incluido el HOPG) consta de láminas de grafeno, donde los átomos de carbono están enlazados fuertemente en dirección del mismo plano pero débilmente unidos a los átomos ubicados en planos sucesivos, explicándose así propiedad de descamado en este material. Teniendo en cuenta lo anterior, la superficie del HOPG puede ser preparada mediante la exfoliación mecánica presionando una cinta adhesiva sobre la superficie y retirándola luego con cuidado. De este modo, la cinta removerá una capa delgada de HOPG dejando una nueva superficie expuesta adecuada para ser utilizada como sustrato.

3.1.2 Carbono Vítreo (CV)

El otro sustrato utilizado para la preparación de partículas metálicas, es el CV. A diferencia del HOPG, es un material duro y microestructuralmente isotrópico, impermeable a gases y líquidos, y resistente al ataque químico [3, 5, 6], razones por las cuales es electrodo carbonoso más comúnmente empleado en electroanálisis. El CV es preparado por tratamiento térmico del poliacrilonitrilo (PAN) o resinas fenólicas bajo presión a temperaturas entre 1000 y 3000°C. Este tratamiento es lento (varios días) y causa la expulsión de átomos no-carbonosos produciendo una microestructura de carbono compleja que consiste en cintas de grafito entrelazadas como muestra la figura 3.5. Jenkins y Kawamura [7] analizaron el proceso de carbonización y la estructura de este sustrato mediante tratamientos térmicos y microscopía electrónica de alta

resolución. De los resultados obtenidos, los autores concluyeron que el material tratado a 900°C presenta un orden de corto alcance consistente de dos o tres capas paralelas imperfectas y ordenadas aleatoriamente. A 2700°C se observó una red de cintas apiladas con regiones perfectamente lineales. En esta estructura existen nanoporos muy pequeños y desconectados entre sí, lo que hace que el material sea, además de impermeable, menos denso que el HOPG [3].

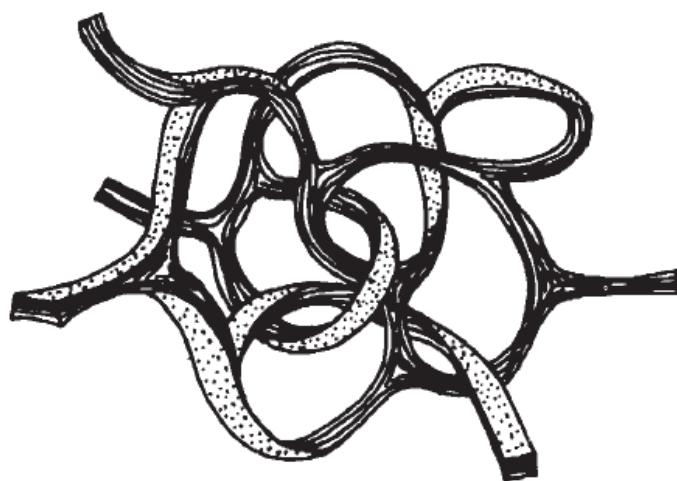


Figura 3.5. Representación esquemática de la estructura del CV [7].

Como todo electrodo sólido, la superficie del CV se desactiva gradualmente con el tiempo debido a la exposición a la atmósfera o bien durante su uso, por lo tanto es necesario un pretratamiento para exponer una superficie limpia previo a cada experimento. La manera más común es mediante el pulido mecánico usando material abrasivo (lijas, pasta de alúmina o diamante, etc.), disminuyendo el tamaño de grano del abrasivo, hasta obtener una superficie espejada.

En la figura 3.6 se observa una imagen AFM de la superficie del CV empleado en los sucesivos experimentos luego del pulido mecánico, siendo las rayas de pulido la característica superficial más notoria en este sustrato.

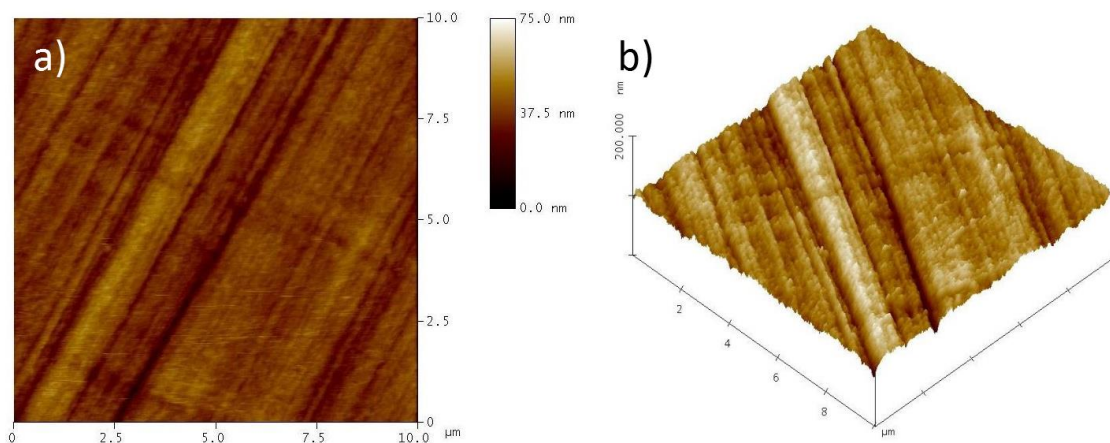


Figura 3.6. Imágenes AFM ex-situ del CV: a) vista superior y b) vista 3D.

Finalmente, el estudio por voltamperometría cíclica de ambos sustratos en solución 0,5 M de H_2SO_4 mostró que ambos electrodos no presentaron picos catódicos ni anódicos en una amplia región de potencial, siendo los límites de esta región, los potenciales correspondientes al desprendimiento de hidrógeno y a la formación de especies oxidadas de carbono. La diferencia en la naturaleza del sustrato entre las dos formas de carbono se refleja principalmente en la densidad de corriente relacionada con la reacción de hidrógeno en el extremo catódico del voltamperograma.

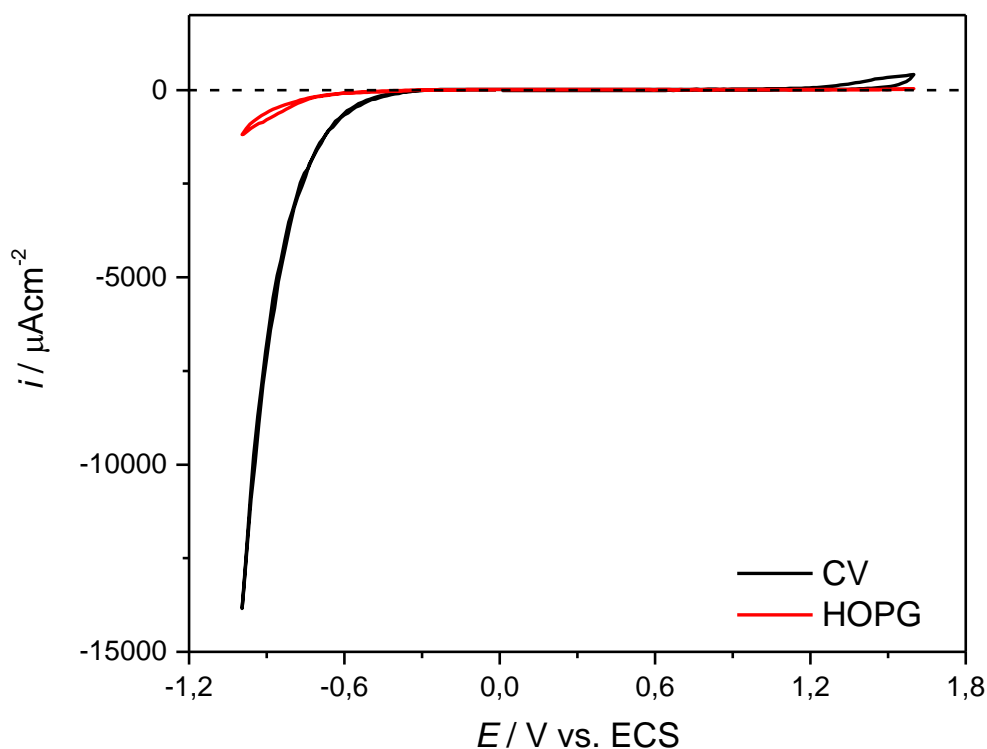


Figura 3.7. Voltamperograma cíclico obtenido para HOPG y CV en 0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt|=50 \text{ mVs}^{-1}$.

3.2 Sistema Au/HOPG

3.2.1 Estudio voltamperométrico

La electrodeposición de Au sobre HOPG se llevó a cabo partiendo de una solución 1 mM AuHCl_4 + 0,16 M H_2SO_4 y fue evaluada inicialmente por voltamperometría cíclica. La figura 3.8 muestra un voltamperograma típico, obtenido en la región de potenciales $0,1 \leq E / \text{V} \leq 1,5$. Durante el barrido catódico, a potenciales cercanos a 0,4 V se observa un pico catódico correspondiente a la reducción de las especies de Au en solución. La oxidación de los depósitos de Au generados está relacionada con el pico anódico, cuyo máximo aparece a $E \approx 1,1 \text{ V}$. La histéresis evidenciada durante el barrido anódico indica un comportamiento típico de procesos de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Durante el barrido catódico es necesario alcanzar un valor de potencial adecuado (sobrepotencial) para iniciar la formación de los núcleos sobre la superficie

del electrodo, observándose luego un aumento rápido en la corriente catódica. Luego, durante el barrido inverso se obtiene una mayor corriente catódica para $E \geq 0,458$ V debido al crecimiento continuo de los primeros núcleos formados, lo que provoca la presencia del cruce o *crossover* entre las ramas anódica y catódica a un determinado potencial, este potencial de *crossover* (E_{CO}) está relacionado generalmente con el potencial de equilibrio [9, 10]. En este caso particular, las especies de Au en solución son los iones complejos $[AuCl_4]^-$ y la deposición se puede expresar mediante la reacción global:

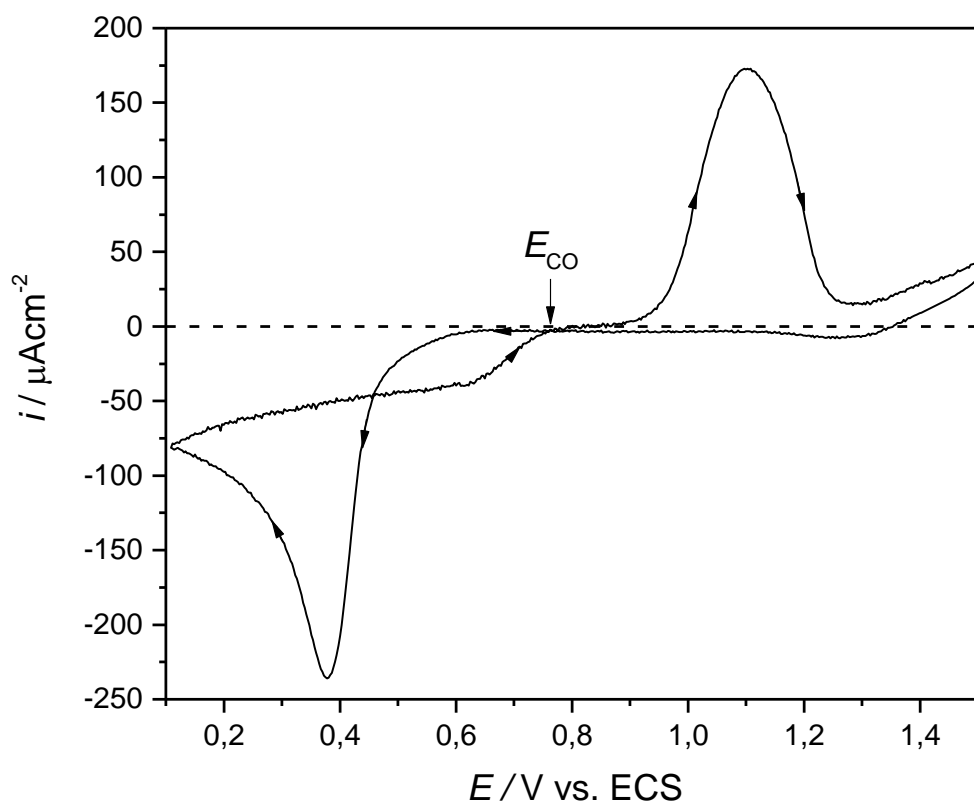


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico para el sistema HOPG/1 mM AuHCl₄ + 0,16 M H₂SO₄.

$$|dE/dt|=10mVs^{-1}.$$

De la figura, puede obtenerse un valor de $E_{Co} = 0,762$ V, que difiere del potencial de equilibrio correspondiente a la reacción (3.1) ($E_{eq} = 0,889$ V). Este comportamiento puede estar relacionado con un mecanismo de reacción propuesto recientemente [9], por el cual la reducción del ion $[AuCl_4]^-$ se lleva a cabo mediante dos etapas de transferencia de carga acopladas con una reacción química:



En el voltamperograma de la figura 3.8 se observa una diferencia en las cargas de los picos de deposición y disolución, indicando que la disolución durante el barrido anódico no es completa, este hecho también se corrobora en los siguientes ciclos del voltamperograma, ya que el pico de deposición aparece a valores de potencial más positivos (no mostrado). La inhibición de la disolución de las nanopartículas de Au puede ser debida a la presencia de cloruros en baja concentración y/o a la formación de un film pasivante de oxígeno adsorbido u óxido sobre la superficie del oro, la cual comienza en la misma región de potencial, y puede impedir significativamente la reacción de disolución de Au [11].

3.2.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Au sobre HOPG

3.2.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

La nucleación y crecimiento de partículas de Au sobre HOPG fue estudiada usando la técnica de pulsos potencioestáticos (ver sección 2.3). La figura 3.9 muestra una familia de transitorios de corriente para la electrodeposición de Au sobre HOPG,

partiendo de un potencial suficientemente positivo y aplicando distintos sobrepotenciales en la zona que se verifica la deposición metálica. El sobrepotencial se definió como $\eta = E - E_{Co}$ teniendo en cuenta lo mencionado en la sección 3.2.1 respecto al E_{Co} . La forma de los transitorios de corriente de la figura 3.9 es característica de los procesos de nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión, esto es, se observa un primer pico de densidad de corriente relacionado con la reorganización de la doble capa eléctrica, seguido de un segundo incremento en la densidad de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos discretos de Au. Luego de estas etapas, la corriente llega a un máximo donde las zonas de difusión individuales de los núcleos adyacentes se solapan [12], registrándose luego una caída de la corriente, que es inversamente proporcional a $t^{1/2}$ según la ecuación de Cottrell [13].

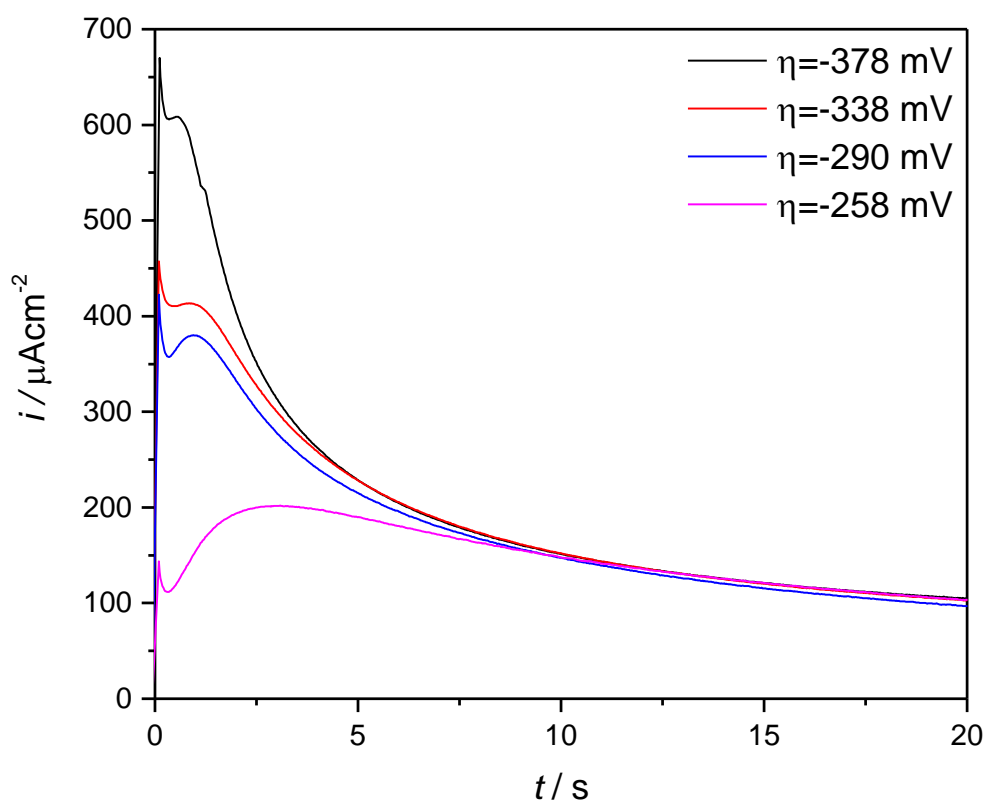


Figura 3.9. Transitorios de corriente para la deposición de Au sobre HOPG partiendo de una solución de 1 mM AuHCl₄ + 0,16 M H₂SO₄ a diferentes sobrepotenciales.

Como se mencionó en la introducción de la presente tesis (sección 1.2.3), el proceso de nucleación involucra dos casos límites, a saber: la *nucleación instantánea* en la cual todos los núcleos se forman simultáneamente, y la *nucleación progresiva* donde el número de núcleos aumenta gradualmente en función del tiempo de deposición. Los datos experimentales pueden ser utilizados para determinar la naturaleza de la nucleación del sistema, aplicando el modelo teórico de Scharifker y Hills [14], en el que los valores de densidad de corriente y tiempo son divididos por sus respectivos máximos (i_{\max} y t_{\max}), los cuales luego se presentan en un gráfico adimensional (t/t_{\max}) vs $(i/i_{\max})^2$ junto a los datos teóricos dados por las ecuaciones 1.18 y 1.19.

En la figura 3.10 se muestran las curvas experimentales adimensionalizadas junto con las curvas teóricas para nucleación instantánea y progresiva. Se puede observar que la deposición de Au sobre HOPG, en la región de potenciales analizada, sigue un mecanismo de nucleación instantáneo, el cual tiende a desviarse hacia un mecanismo mixto a menores sobrepotenciales.

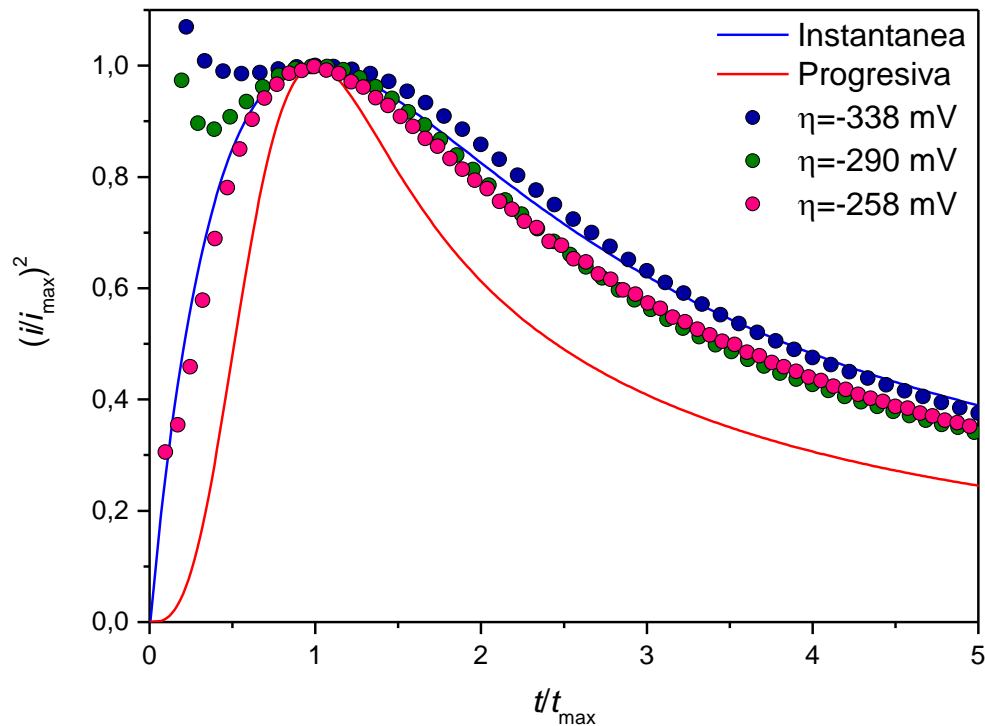


Figura 3.10. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.

3.2.2.2 Cálculo del coeficiente de difusión de Au en solución acuosa

Como se mencionó en la sección anterior, los transitorios de corriente presentan un máximo de corriente que luego decae con una dependencia inversamente proporcional a $t^{1/2}$ según la ecuación de Cottrell:

$$i = zFc \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (3.5)$$

donde z son los electrones intercambiados, F la constante de Faraday, c la concentración del ion metálico en el seno de la solución, y D , el coeficiente de difusión. Si se hace un gráfico i vs $t^{-1/2}$, puede obtenerse una recta a partir de la cual se puede calcular D . En la figura 3.11 se presenta un transitorio de corriente para $\eta=-478$ mV, partiendo de los datos del gráfico i vs $t^{-1/2}$ (recuadro de la figura 3.11) y de la ecuación 3.5, se obtuvo un

valor de $D_{Au}=1,51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ que está en concordancia con lo reportado por otros autores [11, 15].

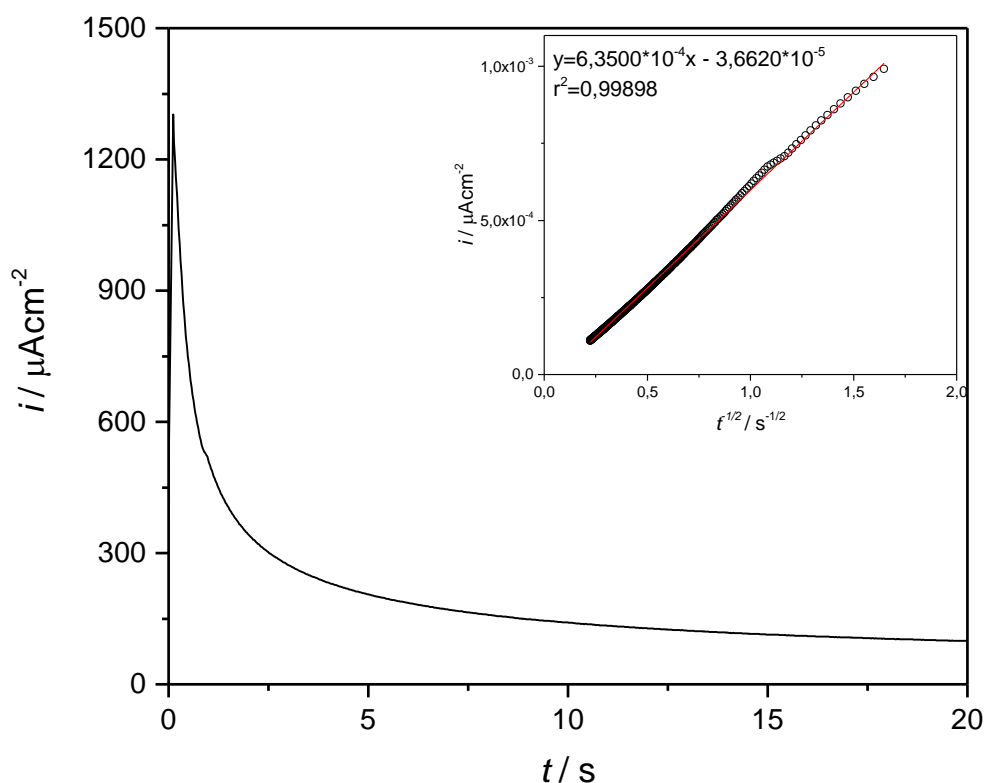


Figura 3.11. Transitorio de corriente a $\eta=-478 \text{ mV}$. En el recuadro: ajuste según la ecuación de Cottrell para determinar el coeficiente de difusión.

3.2.2.3 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Au sobre HOPG

Una serie de curvas cronoamperométricas fueron empleadas para caracterizar la electrodeposición de Au sobre HOPG. Estas curvas se corresponden con un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D de los depósitos metálicos, las cuales pueden ser ajustadas mediante el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [16] (sección 1.2.4, ecuaciones 1.20-1.22) para determinar los parámetros cinéticos del proceso. A partir de

dicho ajuste fueron calculados la constante de la velocidad de nucleación, A , y el número de sitios activos, N_0 .

El ajuste fue realizado a través del programa Excel, utilizando el complemento Solver junto a Maple 13, con este último se calcularon los valores de la integral de Dawson (ecuación 1.21). En la tabla 3.1 se indican los parámetros cinéticos obtenidos para diferentes sobrepotenciales.

Tabla 3.1. *Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Au sobre HOPG.*

η / mV	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-452	12,54	$8,25 \times 10^6$
-352	7,28	$2,82 \times 10^6$
-338	6,88	$1,30 \times 10^6$
-315	6,38	$1,21 \times 10^6$
-290	5,84	$1,11 \times 10^6$
-258	5,40	$8,15 \times 10^5$

La dependencia de A con el sobrepotencial puede ser descrita usando la teoría atomística de la nucleación [17-19]. De acuerdo a esta teoría, la constante velocidad de la nucleación (A) está dada por:

$$A = k^+ \exp\left(\frac{-\varphi(n_k)}{kT}\right) \exp\left(\frac{(n_k - \beta)ze\eta}{kT}\right) \quad (3.6)$$

donde β es el coeficiente de transición, $\varphi(n_k)$ es una función que tiene en cuenta la interacción del núcleo y el sustrato, 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 calculado por medio de la siguiente expresión:

$$n_k = \left(\frac{2,303RT}{zF} \right) \left(\frac{d\text{Log}(A)}{d\eta} \right) \quad (3.7)$$

A través del valor de la pendiente de la recta de la figura 3.12 y junto con la ecuación 3.7 se estimó un valor de $n_k \approx 0$, este valor indica que una vez que un átomo de Au es adsorbido sobre la superficie del HOPG, se convierte en un centro de nucleación termodinámicamente estable para la formación de cristales de Au.

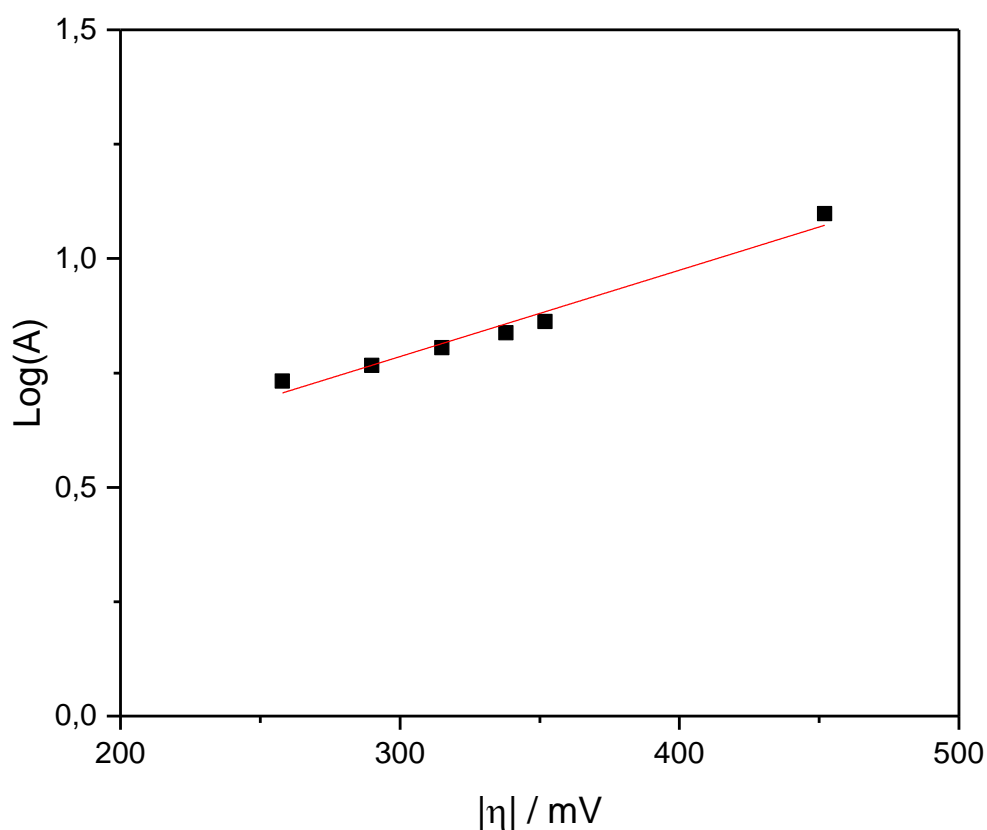


Figura 3.12. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A , con el sobrepotencial aplicado, η .

3.2.3 Estudio morfológico de los depósitos de Au sobre HOPG

Las partículas de Au fueron depositadas sobre el HOPG mediante la técnica de simple escalón de potencial, desde un valor inicial $E_0=800$ mV hasta distintos valores de sobrepotencial durante un tiempo de deposición de 20 s. Los depósitos obtenidos en las diferentes condiciones fueron caracterizados por AFM *ex-situ* y SEM. Los histogramas de las distribuciones de tamaño se realizaron mediante el programa Gwyddion y las partículas fueron contabilizadas usando la técnica “threshold”. El parámetro cuantificado fue el radio equivalente, r_{eq} , que es el radio de un círculo con la misma área que el área superficial de los granos medidos [20].

La figura 3.13 exhibe las imágenes de AFM de los depósitos de Au sobre HOPG a diferentes sobrepotenciales, generados durante un tiempo de deposición de 20 s, junto con sus correspondientes distribuciones de tamaño.

En la figura 3.13.a se muestra una imagen AFM del depósito de Au obtenido a $\eta=-100$ mV. Los nanocristales de Au se ubican preferentemente sobre los bordes de escalón del sustrato, los cuales actúan como sitios activos para la nucleación. Estos cristales presentan una morfología 3D hemisférica con un tamaño de partícula medio de 160 nm. Los tamaños relativamente uniformes de estos nanocristales tienden a seguir un mecanismo de nucleación instantáneo, como fue demostrado previamente a partir de los resultados cronoamperométricos. El área recubierta de los depósitos de Au, se estimó en $0,0173$ cm², que corresponde al 8 % del área geométrica del sustrato de HOPG (valor estadístico basado en las medidas de varias imágenes AFM de diferentes regiones del electrodo).

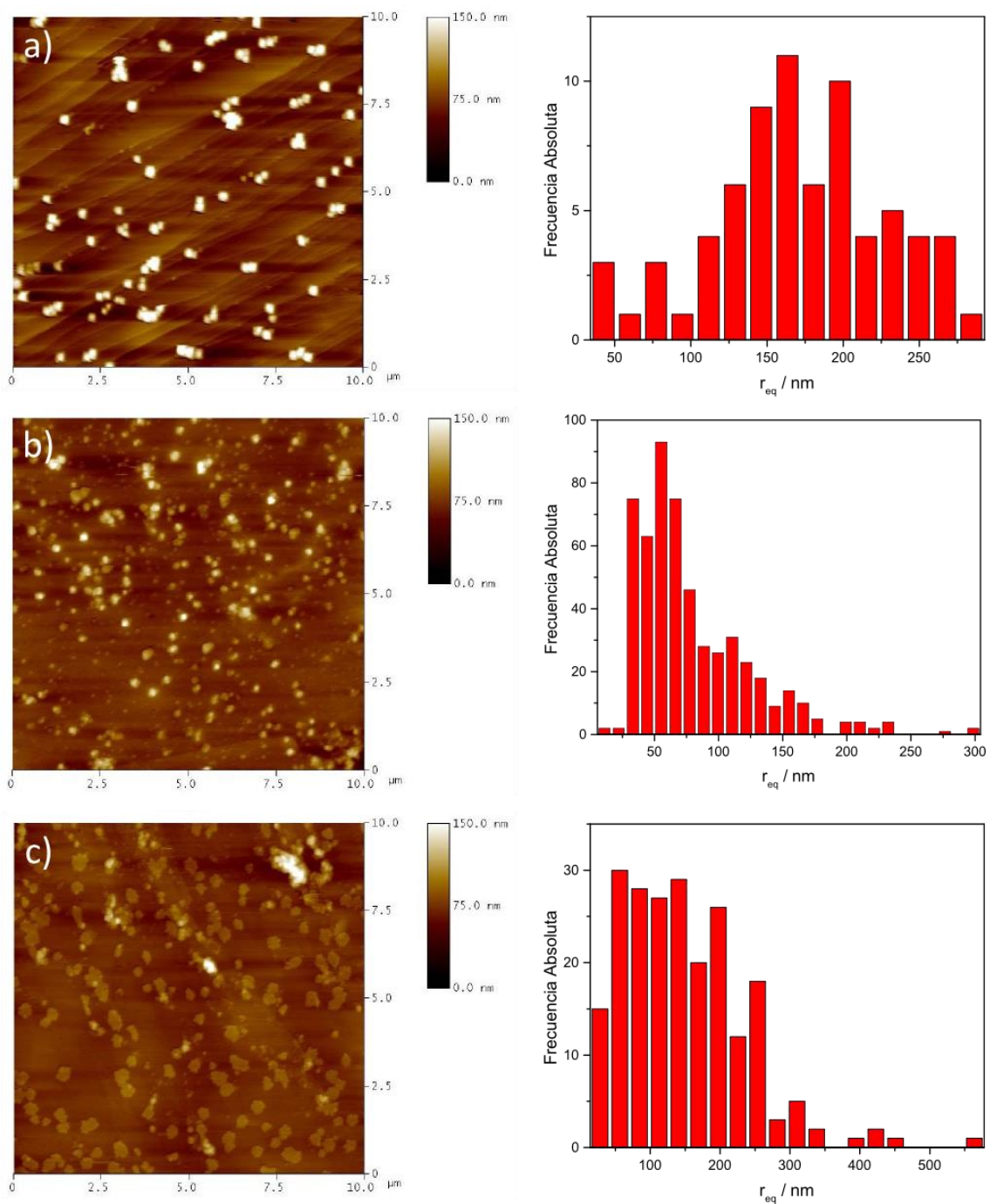


Figura 3.13. Imágenes AFM de los depósitos de Au sobre HOPG obtenidos por la técnica de simple pulso, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. Condiciones de deposición: $t_{dep} = 20$ s y $\eta =$ a) -100 mV, b) $\eta = -300$ mV y c) $\eta = -700$ mV.

A valores de potenciales más negativos ($\eta = -300$ mV), se observa una mayor densidad de núcleos sobre la superficie del sustrato propia de un depósito formado a

mayor sobretensión. El histograma muestra tamaños de partículas de hasta 300 nm y con una distribución más uniforme tendiente a una nucleación instantánea pero con parte progresiva. Finalmente, en la figura 3.13.c se observa las nanopartículas de Au obtenidas a potenciales aún más negativos ($\eta = -700$ mV), algunas de las cuales con forma hexagonal y ligeramente más grandes, mientras que otras tienden a coalescer y formar clusters, resultando una mayor distribución de tamaños entre 60 y 140 nm, y con algunas dimensiones que llegan hasta 570 nm. En este caso, el área cubierta por los depósitos de Au fue de $0,0509 \text{ cm}^2$, lo que corresponde al 23,56 % del área geométrica del HOPG.

Como puede observarse en la figura 3.13, la diferencia en la forma de las nanopartículas con el incremento del potencial podría atribuirse tanto al cambio en los mecanismos de difusión superficial y de crecimiento de los adátomos de Au sobre la superficie, como también a la presencia de aniones Cl^- en la interfase [15].

3.2.4 Formación de nanoalambres de Au sobre HOPG

El uso de la técnica de escalón simple de potencial, generó partículas de Au con una distribución de tamaño ancha. Este ensanchamiento en la distribución durante la electrodeposición de las nanopartículas metálicas puede producirse debido a dos factores que operan conjuntamente: primero, la distribución de los núcleos sobre la superficie de grafito es “pseudo aleatoria” ya que existen núcleos formados al azar sobre las terrazas y también partículas alineadas sobre los bordes de escalón del sustrato. Segundo, la ley de crecimiento para partículas metálicas individuales sobre la superficie depende del número y la proximidad de partículas vecinas, teniendo en cuenta que la relación entre ellas está mediada por una capa de agotamiento de iones metálicos que

rodea a cada partícula. Por lo tanto, ambos factores conducen a una dispersión en las velocidades de crecimiento de las partículas individuales y este “acoplamiento por difusión entre partículas” o IDC (*interparticle diffusion coupling*) es el mecanismo más importante para el ensanchamiento de la distribución de tamaños [21]. Por esto, es necesario la búsqueda de un método alternativo para la obtención de depósitos con baja dispersión de tamaños.

La técnica del doble pulso potencioestático (ver sección 2.3) ha probado ser una técnica adecuada, mediante una selección cuidadosa de los parámetros, para controlar la electrodeposición de las nanopartículas [22] y el uso de la misma en sustratos tales como el HOPG, ha permitido la obtención de nanoestructuras metálicas alineadas (nanoalambres) sobre los bordes de escalón [21, 23, 24].

En la figura 3.14 se presenta una imagen AFM correspondiente a los depósitos de Au obtenidos con la técnica del doble escalón potencioestático usando las siguientes condiciones: $\eta_N = -680$ mV, $\eta_C = -20$ mV, $t_N = 5$ ms y $t_C = 100$ ms (condición 1), se puede observar que las nanopartículas de Au están ubicadas sobre los bordes de escalón formando arreglos continuos no muy extensos con una longitud de hasta 400 nm y ancho de 160 nm.

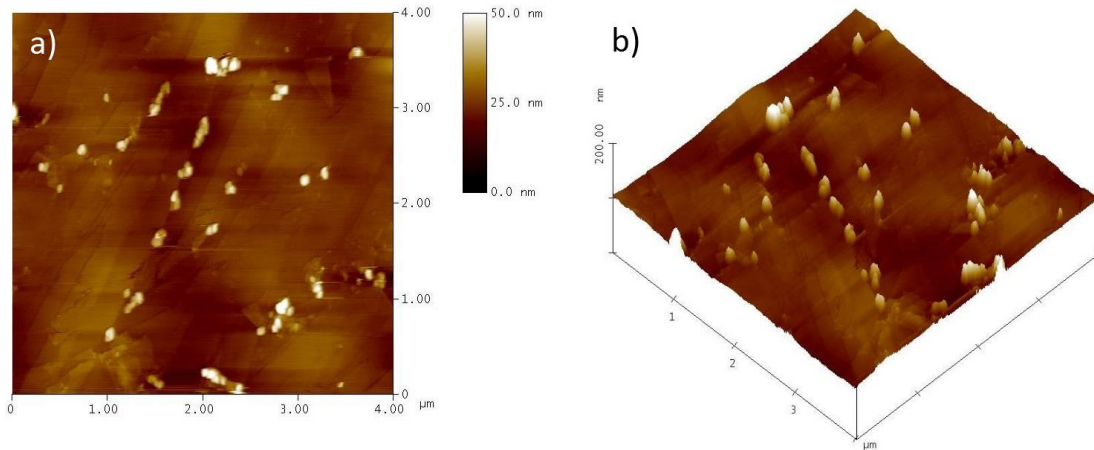


Figura 3.14. Imágenes AFM de los depósitos obtenidos con la condición 1: a) vista 2D y b) vista 3D.

Los depósitos obtenidos de Au obtenidos con la condición 1, si bien están ubicados en los bordes de escalón, no forman arreglos continuos suficientemente largos, por lo que se incrementó el tiempo de nucleación hasta $t_N=10$ ms, manteniendo los demás parámetros constantes (condición 2).

La condición 2 permitió obtener estructuras 1D continuas (nanoalambres) con una longitud de hasta $2 \mu\text{m}$, ubicadas preferentemente sobre los bordes de escalón, con diámetros entre 75 y 180 nm, y altura promedio de 10 nm (figura 3.15.a). El área cubierta por los depósitos de Au obtenidos usando esta condición fue estimada en $0,0263 \text{ cm}^2$, correspondiente al 12,17 % de la superficie del sustrato de HOPG. En las estructuras obtenidas se puede observar además, que existen ciertos casos en los que las partículas de mayor diámetro están interconectadas con partículas de menor tamaño (figura 3.15.b). Para la obtención de nanoalambres continuos y con mayor uniformidad se puede aumentar el tiempo de crecimiento, el cual solo permitiría el aumento de tamaño de las partículas más pequeñas ya que éstas crecen a mayor velocidad [24,25].

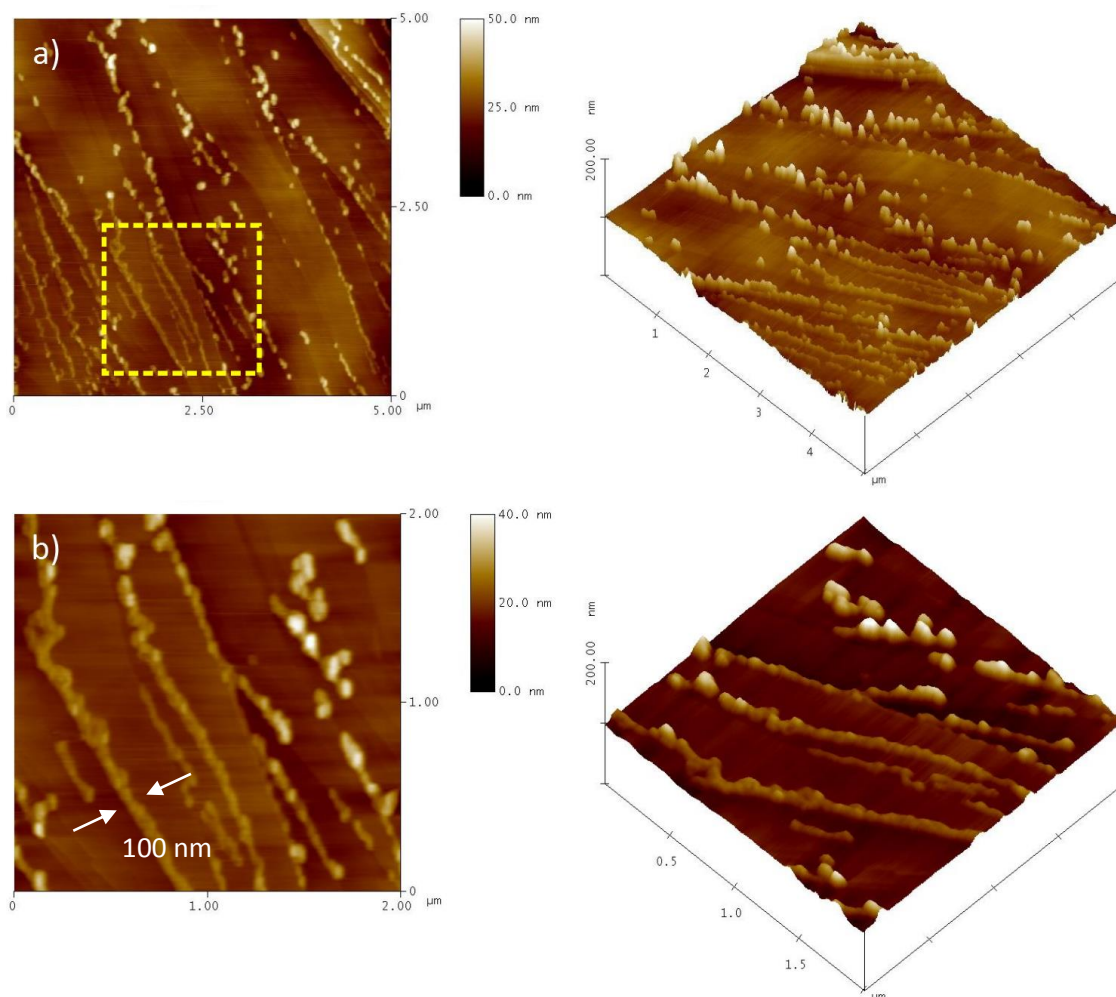


Figura 3.15. Imágenes AFM de los depósitos de Au obtenidos usando la condición 2: a) ventana 5 x 5 μm y b) magnificación del recuadro marcado. A la derecha: vista 3D.

La microscopía SEM mostró también que los depósitos de Au están ubicados preferentemente decorando los bordes de escalón, formando líneas de núcleos en direcciones bien definidas. La figura 3.16 muestra un ejemplo de esta disposición, evidenciándose, a diferencia de las imágenes de AFM (influencia de la geometría de la sonda), una estructura dendrítica de los cristales de Au, que luego forman las estructuras 3D altamente ordenadas.

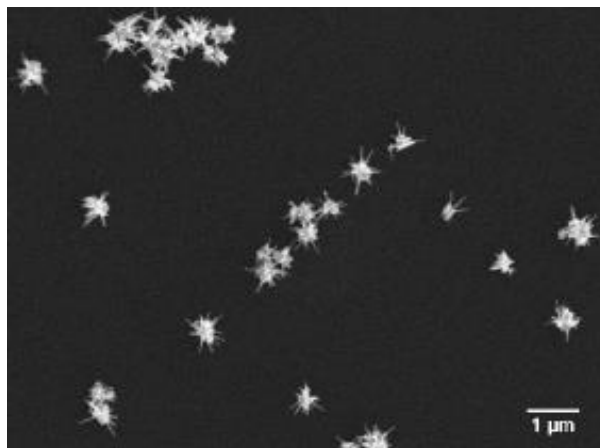


Figura 3.16. Micrografía SEM a 25000 X de los depósitos de Au sobre HOPG usando la técnica del doble escalón de potencial, depósitos obtenidos usando la condición 1.

3.2.5 Estudio teórico de la interacción Au – grafito

Con el objetivo de comprender aún más la disposición de estructuras unidimensionales de Au observadas por AFM, sobre los bordes de escalón presentes en la superficie de HOPG, se realizó un estudio teórico de la interacción existente entre los adátomos de Au y los átomos superficiales del HOPG ubicados en los bordes de escalón, usando métodos computacionales. Se llevaron a cabo cálculos químico-cuánticos para simular el crecimiento de las partículas de Au sobre un escalón de grafito usando un modelo de bloques (slabs) por medio del paquete de simulación VASP (*Viena Ab-Initio Simulation Package*) [26-28], el cual utiliza una base de ondas planas y condiciones periódicas. Se empleó la aproximación de la teoría del funcional de la densidad, DFT (Density Functional Theory) a través del funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) que calcula los efectos de intercambio y correlación [29]. Por otra parte, se usó el método de ondas proyectadas aumentadas, PAW (Projector-Augmented-Wave) para describir el efecto de los electrones internos en los estados de valencia. La superficie de grafito se

representó por una sola capa, la cual se construyó usando una supercelda 6×1 con 24 átomos de carbono y un vacío de 20 \AA de espesor en la dirección normal a la superficie para evitar la interacción entre capas adyacentes. Se encontraron las geometrías óptimas cuando las fuerzas en los átomos fueron menores a $0,01 \text{ eV/\AA}$. Una gran caja de $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ fue usada para obtener la energía del Au atómico en fase gaseosa. La estructura del sistema $\text{Au}_n/\text{grafeno}$ fue evaluado a partir de las cargas de Bader y las curvas de densidad local de estados (LDOS).

El borde de un escalón monoatómico de grafito fue simulado agregando una cadena de anillos aromáticos condensados sobre una capa de grafeno, como se ilustra en la figura 3.17. Los enlaces de uno de los lados fueron saturados con átomos de hidrógeno para representar su continuidad. A todos los átomos de C y H de la cadena, como a los de Au se les permitió relajarse durante los cálculos de optimización. La mayoría de los métodos basados en DFT comúnmente se basan en aproximaciones del intercambio electrónico y correlación, las cuales no describen adecuadamente las fuerzas de Van der Waals de largo alcance, como las que se presentan entre las capas de grafito. Por esta razón se usó una corrección empírica que consistió en la adición de un término dispersivo [30].

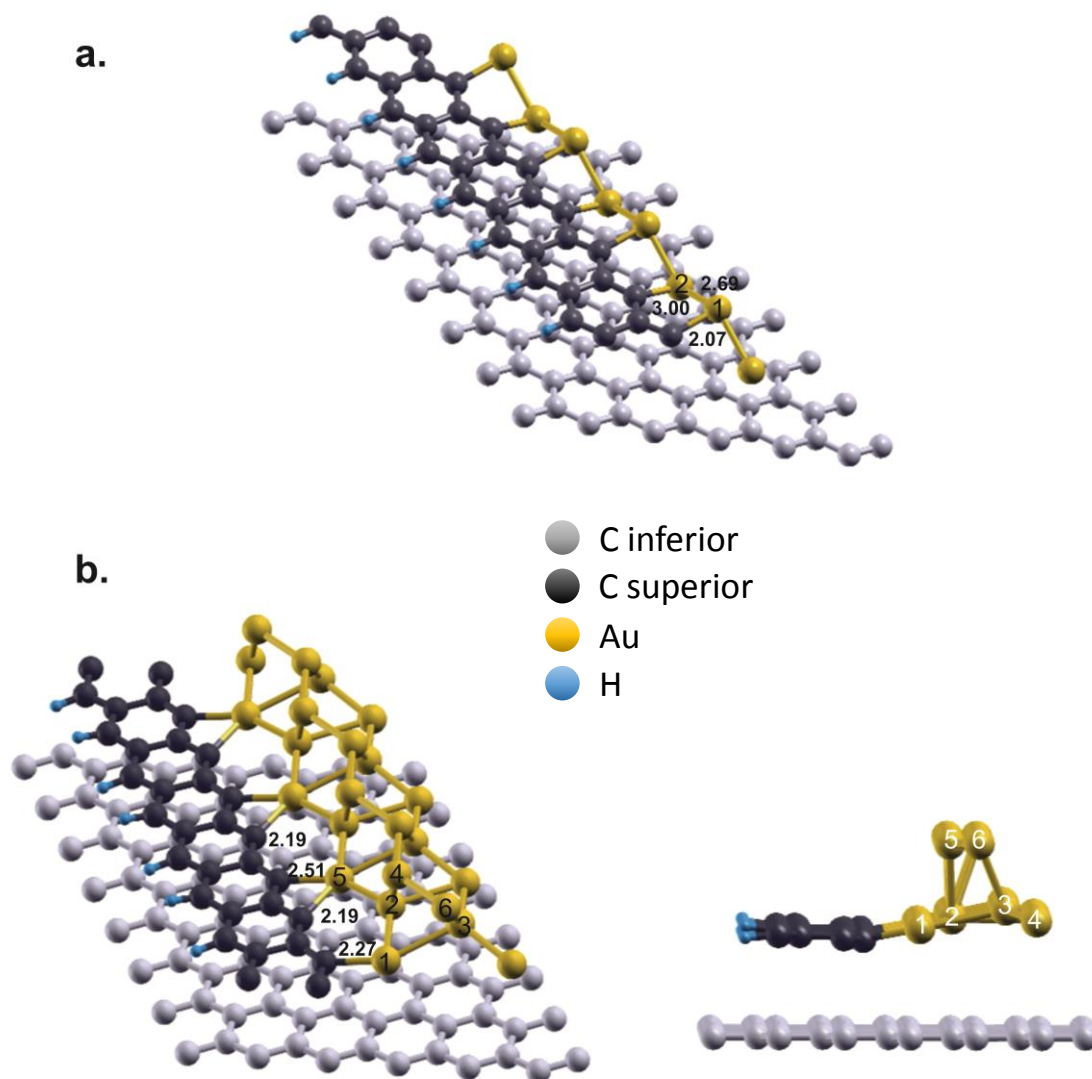


Figura 3.17. a) Geometría optimizada de la cadena zig-zag de Au monoatómico sobre el grafito (dos átomos de Au por celda) y b) Dos vistas de la estructura 1D de Au sobre el borde de escalón del grafito (seis átomos de Au por celda). Distancias expresadas en Å.

Para el análisis teórico, se consideró un proceso de nucleación ideal “átomo por átomo”, en el que los átomos de Au primero interactúan con los carbonos insaturados del borde de escalón y una vez que éste está completamente cubierto por Au, la estructura metálica crece por la adición de los siguientes átomos de Au, hasta completar seis átomos de Au por supercelda. Es evidente que este modelo está lejos de representar

a las estructuras metálicas obtenidas experimentalmente, particularmente en lo referente al tamaño de las mismas. Sin embargo, este tipo de método de primeros principios (basados en postulados de la mecánica cuántica) provee una descripción de la estructura electrónica que resulta muy valiosa a nivel cualitativo y ayudan a interpretar los resultados experimentales, como se verá más adelante.

La energía asociada con este proceso ideal es calculada a partir de la diferencia entre la energía del Au/grafito y la suma de las energías de los fragmentos separados (sustrato carbonoso y Au en fase gaseosa). Así, para la interacción primaria entre el primer átomo de Au y la supercelda de grafito escalonado se puede definir la energía de interacción como:

$$\Delta E = E(\text{Au/grafito escalonado}) - E(\text{grafito escalonado}) - E(\text{Au}) \quad (3.8)$$

De acuerdo con esto, valores negativos corresponden a procesos exotérmicos. Los valores computados de ΔE mostraron un fuerte enlace cuando el primer átomo de Au interactúa con los átomos de carbono insaturados de la superficie del grafito escalonado, siendo $\Delta E \approx -3,3$ eV. Para obtener un agregado metálico más grande, los átomos subsiguientes entrantes de Au deben interactuar entre ellos y el sustrato carbonoso, en consecuencia, la estructura crece. La diferencia de energía es ahora definida como la energía relacionada a la formación de una partícula de Au cuando un átomo en fase gaseosa se agrega una partícula pre-adsorbida,

$$\Delta E = E(\text{Au}_n/\text{grafito escalonado}) - E(\text{Au}_{n-1}/\text{grafito escalonado}) - E(\text{Au}) \quad (3.9)$$

n: número de átomos de Au

La adición de un segundo átomo de Au es muy fuerte, con un valor de ΔE similar al del primer átomo (-3,15 eV). Con este segundo átomo por celda, se forma una cadena monoatómica de Au tipo zig-zag muy estable, como puede verse en la figura 3.17.a, donde los diferentes átomos de Au están identificados con números. Para una mejor observación de la geometría, los átomos de C de la capa exterior se muestran de color negro. En la misma figura, también se indican las distancias Au-C y Au-Au. La figura 3.17.a, representa una estructura intermedia ideal en donde los agregados de Au comienzan a crecer a lo largo del borde del grafito.

En la siguiente secuencia, desde $n=3$ hasta $n=6$, los átomos de Au subsiguientes interactúan más débilmente con el sustrato, obteniéndose un valor promedio de $\Delta E \sim -2,1$ eV. Por lo tanto, la interacción del Au con los bordes de escalón resulta más fuerte que el acoplamiento Au-Au, corroborando que el proceso de nucleación se inicia sobre los escalones. Además, la deposición de Au sobre estos defectos superficiales es energéticamente más favorable que sobre la superficie plana. En efecto, los cálculos DFT realizados para la adsorción de los átomos de Au sobre las láminas de grafeno mostraron valores de energía de adsorción que variaban entre -0,3 y -0,9 eV, dependiendo de la aproximación usada para simular las fuerzas de dispersión [31].

En la figura 3.17.b se muestra la geometría optimizada del Au sobre el grafito escalonado (con seis átomos de Au por celda). La distancia Au-Au calculada cayó en el rango entre 2,65 y 2,90 Å. Puede verse que la estructura del Au crece desde el borde del grafito, siendo la interacción muy débil entre el Au y la capa de carbono subyacente.

Cuando se formó una cadena metálica monoatómica a lo largo del borde de escalón (figura 3.17.a), los átomos Au(1) y Au(2) presentaron cargas positivas (0,08 y

0,12 e respectivamente), indicando una transferencia de carga electrónica desde el agregado metálico al sustrato. Para la estructura metálica de mayor tamaño (figura 3.17.b), los cálculos mostraron una carga total de solo 0,04 e . En este caso, los átomos Au(1) y Au(2) presentan cargas positivas (0,16 y 0,05 e , respectivamente) mientras que el Au(6) permaneció neutral, y los átomos Au(3), Au(4) y Au(5) adquirieron una carga de -0,04, -0,11 y -0,02 e respectivamente. En consecuencia, la estructura del Au tendió a polarizarse hacia los átomos metálicos más externos. El átomo de C unido directamente al Au(1) presentó una carga neta de -0,16 e , indicando un cierto grado de carácter iónico en la interface Au-C.

En la figura 3.18 se presentan los perfiles de la LDOS para el sistema Au/grafeno. La figura 3.18.a, muestra las curvas correspondientes al átomo Au(1), relacionado a la cadena monoatómica soportada de Au tipo zig-zag y el átomo de C del borde al que está conectado. A efectos comparativos, también se presenta el perfil LDOS para un átomo de Au de una cadena monoatómica aislada (no soportada); en este caso, la geometría es tomada de la estructura soportada optimizada. Es claro que los estados del Au ($s+d$) están energéticamente dispersos con respecto al Au no interactuante con el fin de solaparse con los estados del C (p). En efecto, puede observarse que la interacción Au(1)-C ocurre en un rango energético amplio (entre -3 y -10 eV), sugiriendo la formación de un enlace covalente por hibridación entre los orbitales s y d del Au y p del C.

En la figura 3.18.b, se presenta el perfil LDOS para el agregado de Au de mayor tamaño (figura 3.17.b). Las curvas corresponden al átomo de C del escalón y a dos átomos diferentes de Au, a saber, el más cercano al C, Au(1), y el átomo de Au con la mayor carga negativa, Au(4). Como era de esperar, en este caso la interacción Au(1)-C

ocurre también en un amplio rango energético. Para el Au(4) tiene lugar un cambio hacia valores mayores de energía; en particular, la LDOS para el Au(4) aumenta dentro de la zona de -5 y -6 eV, y disminuye entre -8 y -10 eV con respecto a los estados del Au(1). La posición relativa de la banda del Au(4) es compatible con un átomo cargado negativamente, en concordancia con los valores de carga mencionados anteriormente. La estructura de Au presenta una pequeña magnetización neta, de alrededor de $0,02 \mu_B$ por celda.

De los resultados de las simulaciones DFT se puede confirmar la tendencia de los átomos de Au a agruparse sobre los bordes de escalón del sustrato de HOPG, en los primeros estadíos de la electrodeposición. Los cálculos indicaron que los enlaces fuertes Au-C en la interfase son principalmente de naturaleza covalente con una contribución pequeña de carácter iónico.

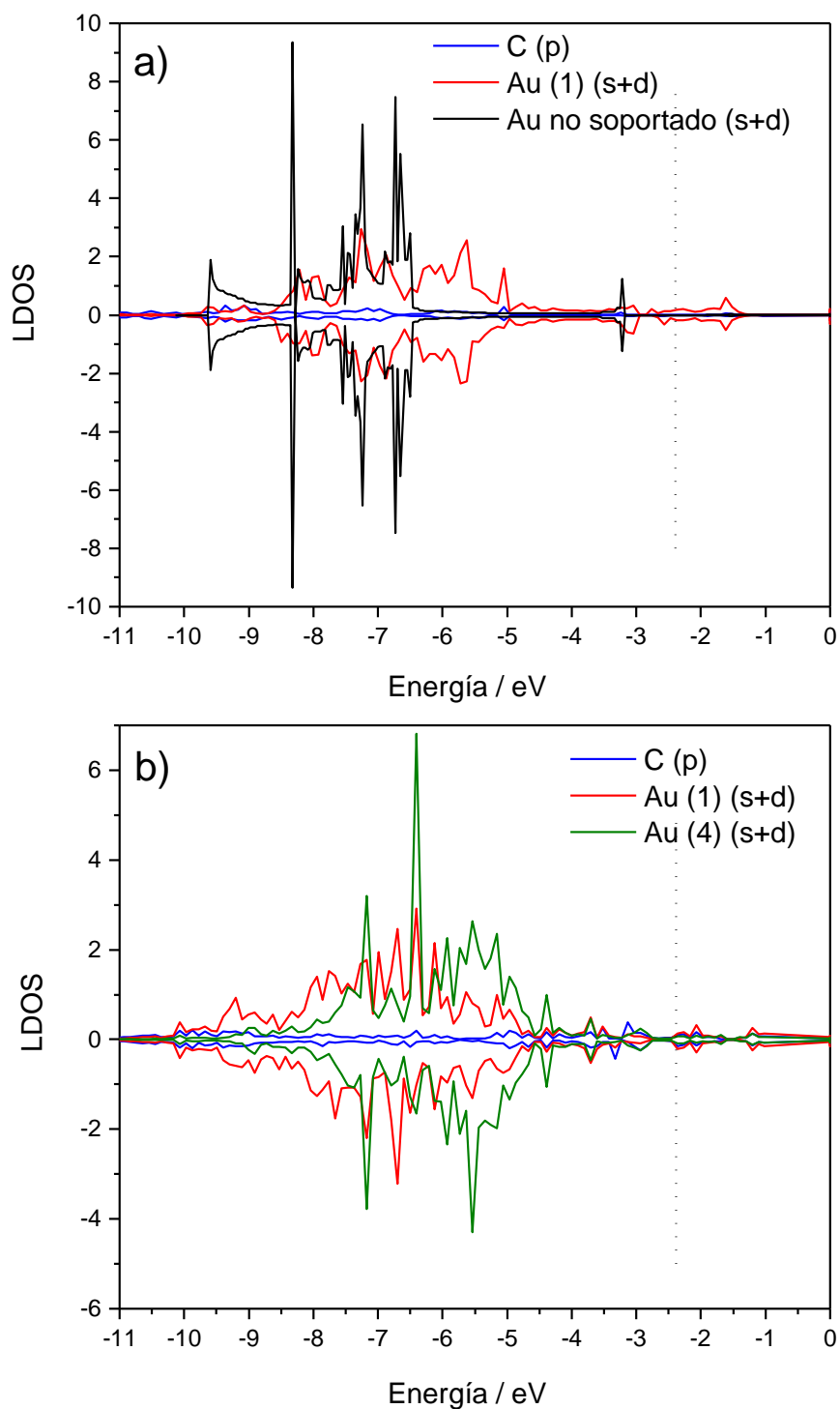
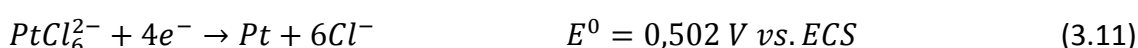
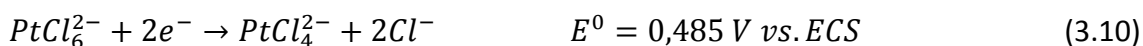


Figura 3.18. a) LDOS de átomos de Au de las cadenas zig-zag soportados y no soportados (dos átomos por celda) y b) LDOS de dos átomos de Au diferentes que corresponden a la estructura 1D de Au (seis átomos por celda). También se muestran las LDOS de los átomos de C unidos directamente con el Au(1). La línea punteada vertical corresponde al nivel de Fermi. Valores positivos: estados spin up y negativos: estados spin down.

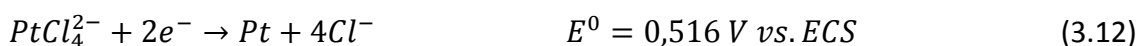
3.3 Sistema Pt/HOPG

3.3.1 Estudio voltamperométrico

La electrodeposición de Pt a partir del ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) se lleva a cabo en diferentes etapas. De acuerdo con Feltham y Spiro [32], las reacciones involucradas son las siguientes:



y/o



Dichas reacciones implican el intercambio de 2 ó 4 electrones y la ruptura de varios enlaces Pt-Cl.

El voltamperograma cíclico para la deposición de Pt sobre un electrodo de HOPG a partir de una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 se presenta en la figura 3.19, el cual exhibe características similares a aquellas reportadas en la literatura considerando diferentes electrolitos soporte [33-35]. Durante el barrido de potencial en sentido negativo, se observan picos catódicos de densidad de corriente, a saber, el pico **A**, a $E \approx -0,05$ V que puede asignarse a la reducción de Pt(IV) a Pt(II) (ecuación 3.10), mientras que el pico **B**, a $E \approx -0,23$ V, está asociado a la reducción de Pt(IV) o Pt(II) a Pt(0) (ecuaciones 3.11 y 3.12, respectivamente).

Cabe destacar que la presencia del H_2SO_4 como electrolito soporte disminuye el sobrepotencial para la descarga de las especies aniónicas Pt(IV) y Pt(II), incrementando la constante de velocidad para la reacción. Lu y Zangari [33] estudiaron el efecto del

electrolito soporte y su concentración en la respuesta voltamperométrica del sistema HOPG/1 mM H₂PtCl₆, encontrando que la presencia de los aniones SO₄²⁻ y ClO₄⁻ favorece la deposición de Pt y particularmente, con el aumento de la concentración de los iones SO₄²⁻, el pico **A** puede llegar a enmascararse, siendo solo posible observar el pico **B**.

Por otro lado, puede notarse también en la figura, una densidad de corriente catódica a valores de potencial más positivos que el correspondiente al pico **A**, la cual puede ser atribuida a la reducción de Pt, sobre núcleos formados previamente, por deposición espontánea [33, 36]. En el voltamperograma no se observaron picos correspondientes a la disolución de los depósitos de Pt, en la región de potenciales considerada.

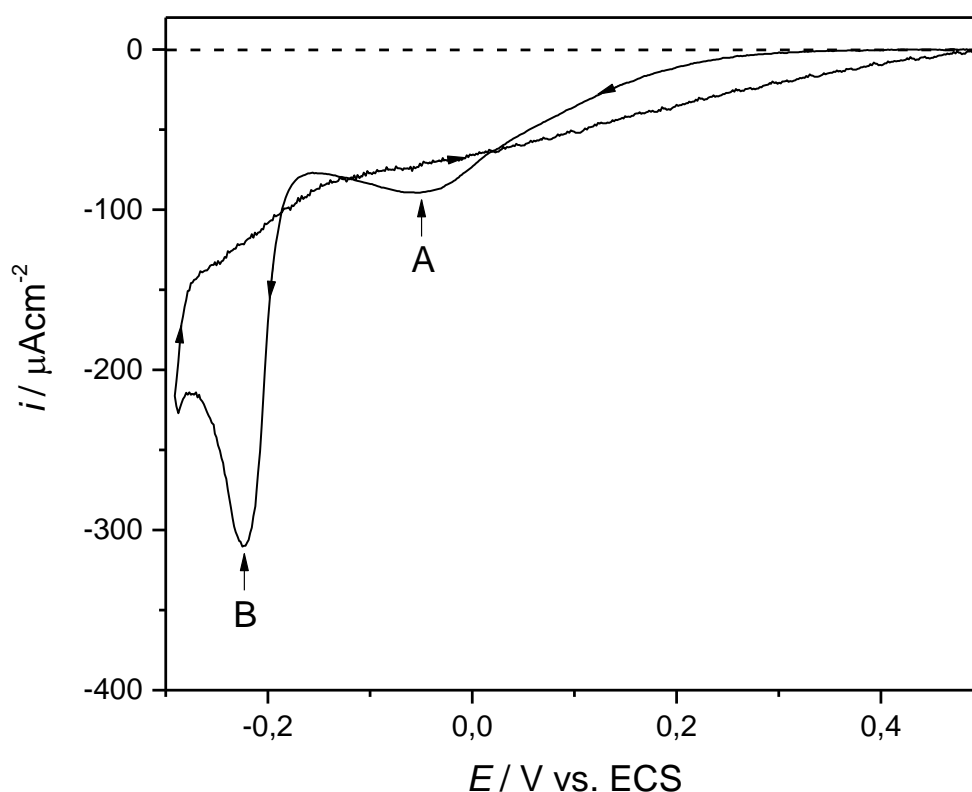


Figura 3.19. Voltamperograma cíclico del sistema HOPG/1mM H₂PtCl₆ + 0,05M H₂SO₄. |dE/dt|=10 mVs⁻¹.

3.3.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Pt sobre HOPG

El fenómeno de nucleación de las partículas de Pt sobre HOPG fue estudiado a través de los transitorios de corriente obtenidos a distintos valores de potencial. En la figura 3.20 se muestra la familia de curvas cronoamperométricas para el sistema HOPG/1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 , obtenidas desde un potencial inicial de $E=400$ mV, hasta distintos valores de potencial, seleccionados en diferentes puntos del voltamperograma donde se observaron los picos **A** y **B** (ver figura 3.19). La forma de las curvas es característica de un proceso de nucleación y crecimiento 3D, controlado por difusión. Luego de un pico de corriente inicial muy agudo, relacionado con la reorganización de la doble capa eléctrica, se observa un aumento de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos de Pt discretos. Posteriormente, las zonas de difusión de los núcleos adyacentes se solapan, y la densidad de corriente alcanza un máximo, para luego decaer con una dependencia con $t^{-1/2}$, según la ecuación de Cottrell.

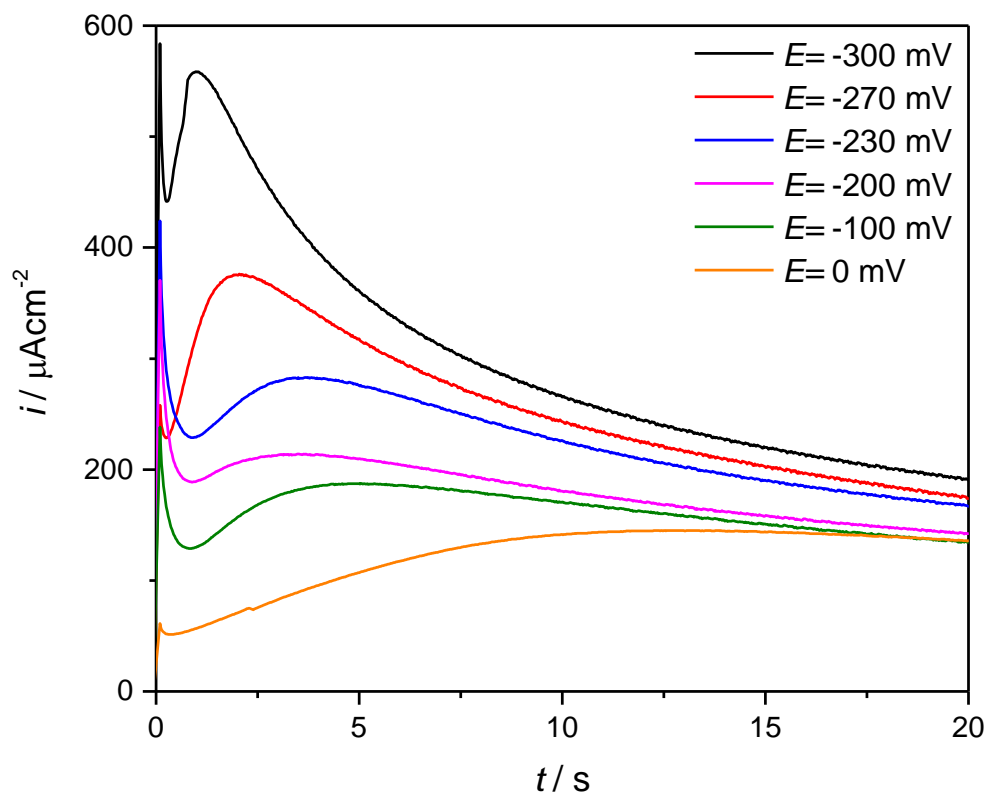


Figura 3.20. Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Pt sobre HOPG a partir de una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 .

En la figura 3.21 se observan las curvas adimensionales de algunos de los transitorios de corriente mostrados en la figura 3.20 junto con las curvas teóricas obtenidas con el modelo Scharifker y Hills (ecuaciones 1.18 y 1.19) [14]. De los ajustes obtenidos por este modelo se puede inferir que el mecanismo de deposición cambia de mixto a instantáneo a medida que el potencial aplicado se hace más negativo. Para este sistema también debe tenerse en cuenta el efecto de la presencia del ion SO_4^{2-} , el cual incrementa la conductividad de la solución y facilita la deposición del Pt [33], favoreciendo el carácter instantáneo de la nucleación y por lo tanto, el crecimiento de nanopartículas con una estrecha distribución de tamaño, condición óptima en principio para su uso en electrocatálisis.

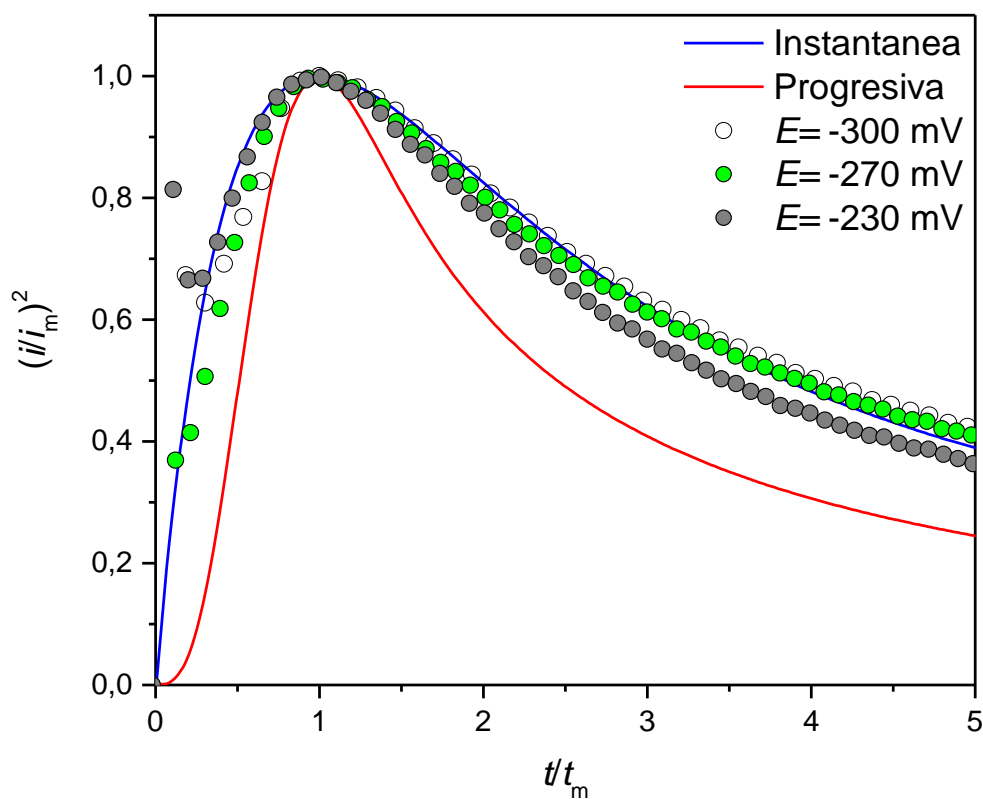


Figura 3.21. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.

El coeficiente de difusión se calculó con la ecuación 3.5 a partir de los datos i vs $t^{-1/2}$ del transitorio de corriente para $E = -300$ mV, obteniéndose valor de $D_{Pt} = 1,006 \times 10^{-5}$ cm²/s, similar a lo reportado en bibliografía para este sistema [33, 35].

3.3.2.1 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Pt sobre HOPG

Dado que los resultados de la electrodeposición de Pt sobre HOPG corresponden a un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, se procedió al empleo del modelo teórico de Heerman y Tarallo [16] para calcular los parámetros cinéticos A y N_0 . Los mismos son presentados en la tabla 3.2, concluyendo que tanto la velocidad de

nucleación como el número de sitios activos se incrementan a medida que se el potencial se modifica a valores más negativos.

Tabla 3.2. *Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Pt sobre HOPG.*

E / mV	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-300	8,0	$4,00 \times 10^6$
-270	7,4	$1,83 \times 10^6$
-230	6,9	$1,02 \times 10^6$
-200	6,5	$5,03 \times 10^5$

La dependencia de A con E (figura 3.22) fue calculada usando la teoría atomística de la nucleación [17-19], obteniéndose un valor de $n_k \approx 0$, es decir, que un solo átomo adsorbido sobre la superficie puede ser usado como centro de nucleación para crecer irreversiblemente. Esto también es de esperarse para un sistema que presenta el fenómeno de deposición espontánea, como lo es el sistema Pt/HOPG [33, 36].

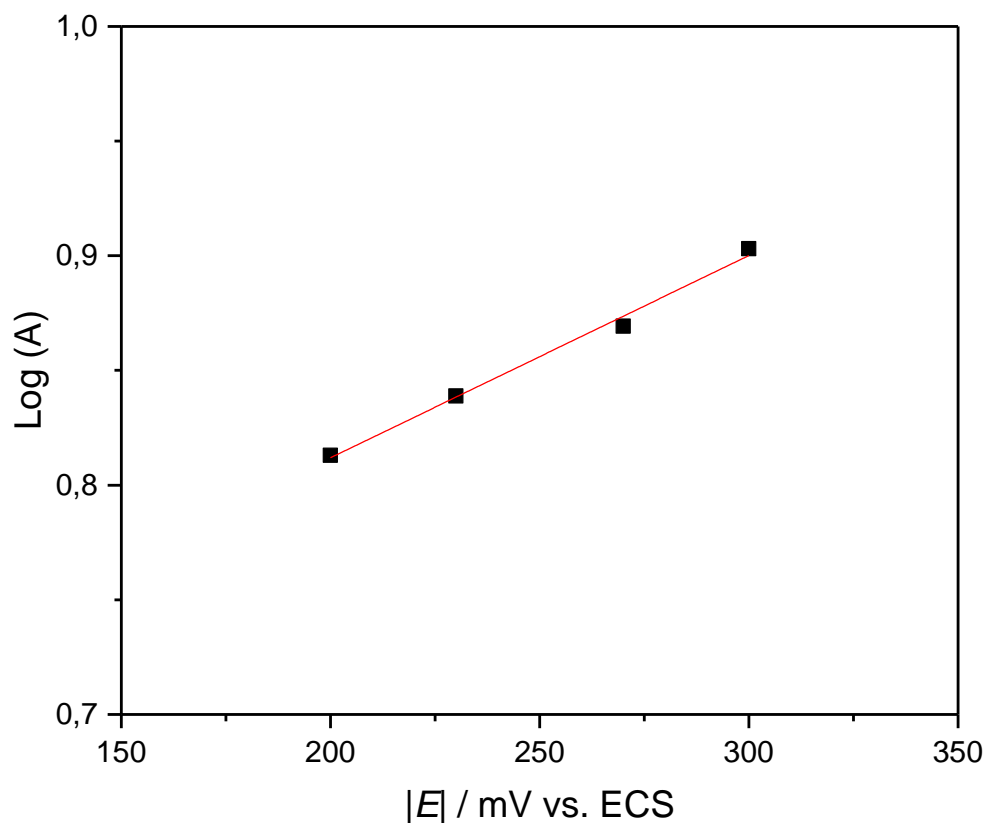


Figura 3.22. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A , con el potencial aplicado, E .

Ajuste realizado para calcular el número crítico aplicando la teoría atomística.

3.3.3 Estudio morfológico de los depósitos de Pt sobre HOPG

Para estudiar la morfología de los depósitos de Pt sobre HOPG se procedió a realizar un depósito aplicando un escalón simple de potencial, partiendo desde $E_0=500$ mV hasta un potencial final $E=200$ mV durante un tiempo $t_{\text{dep}}= 1$ s. Los depósitos obtenidos fueron evaluados morfológicamente mediante AFM *ex-situ*. A continuación se observan las imágenes obtenidas junto con sus distribuciones de tamaño.

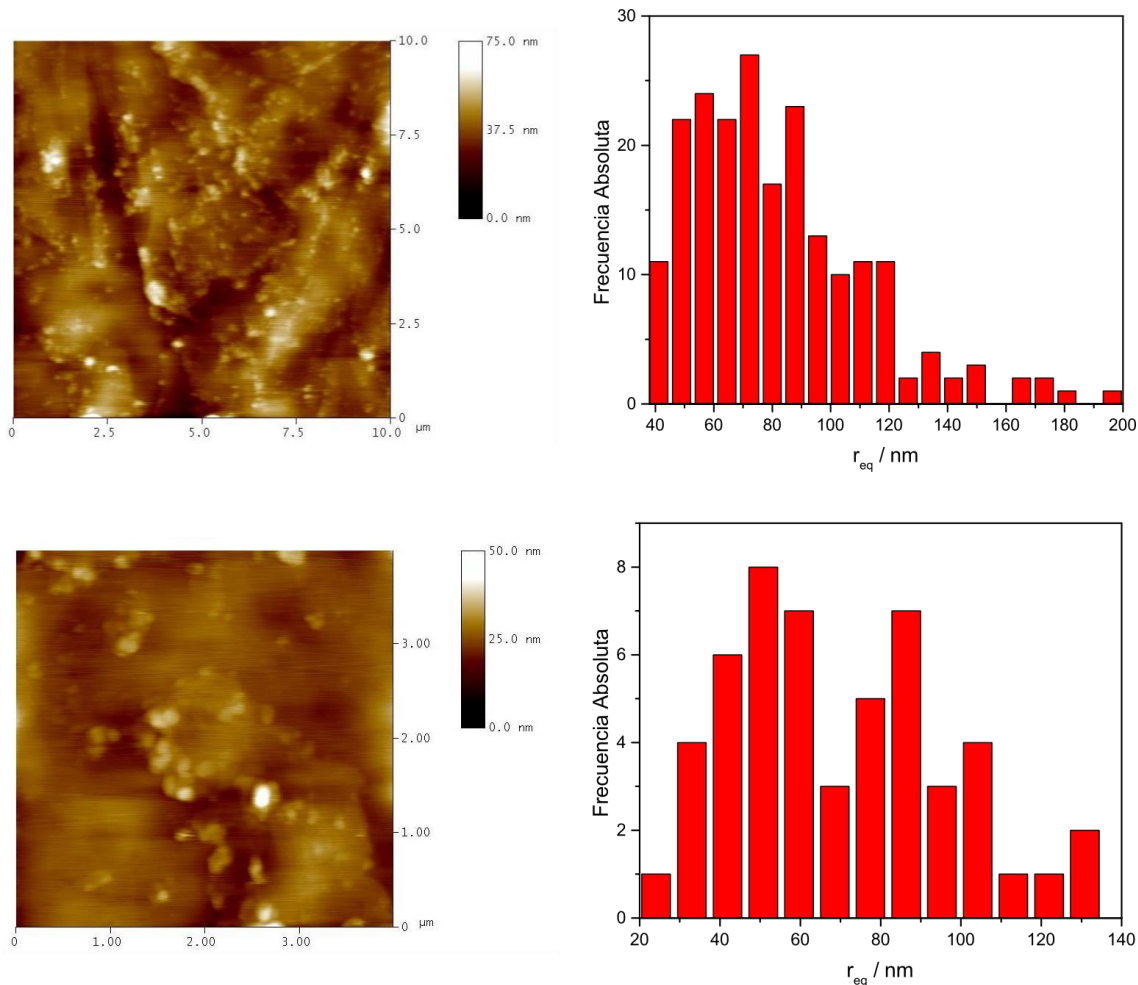


Figura 3.23. Imágenes AFM del depósito de Pt sobre HOPG en dos zonas diferentes. A la derecha: distribución de tamaños correspondientes.

En la figura anterior se puede observar que, a tiempos cortos de deposición, los depósitos de Pt presentan una forma hemisférica y se encuentran ubicados tanto sobre los bordes de escalón como las terrazas del sustrato. En las zonas evaluadas, la distribución de tamaños mostró que, para esta condición de deposición, son predominantes las partículas con tamaños inferiores a 100 nm, aunque también existen partículas con tamaños cercanos a los 400 nm. La presencia de partículas con tamaños relativamente grandes, puede deberse a la contribución de la deposición espontánea,

durante la cual se ha observado que a tiempos cortos de deposición, los cristales tienden a formar islas y agregados dendríticos, resultando en una distribución de tamaño ancha [37]. Por lo tanto, antes de evaluar las condiciones adecuadas para la obtención de partículas pequeñas uniformemente dispersas, se procedió a analizar el proceso de deposición espontánea de Pt sobre HOPG. En la siguiente sección se discutirán los resultados obtenidos relacionados con este fenómeno.

3.3.4 Deposición espontánea de Pt sobre HOPG

En diversos trabajos se ha mostrado que el Pt se deposita espontáneamente sobre sustratos carbonosos, incluido el HOPG, sin la necesidad de aplicar un potencial externo [33, 36-38]. El mecanismo de este fenómeno no es completamente entendido hasta el momento, pero puede estar relacionado con la presencia de funcionalidades incompletamente oxidadas (alcoholes, cetonas, etc.) en los bordes de escalón del grafito que actúan como sitios de reducción de los iones Pt presentes en la solución [36].

3.3.4.1 Análisis del potencial a circuito abierto

Es sabido que la deposición espontánea de metales sobre determinados materiales está acompañada por cambios en el potencial superficial del sustrato, el cual está relacionado con la transferencia de carga debido a la oxidación del sustrato y a la reducción del ion metálico. Para tener un conocimiento inicial del mecanismo de la deposición espontánea de Pt sobre los sustratos carbonosos sumergidos en una solución $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ se registró la dependencia del potencial a circuito abierto, E_{OCP} , con el tiempo. Los tiempos de inmersión empleados variaron entre 200 s y 3 h. La figura 3.24 muestra la evolución en el tiempo del E_{OCP} luego de la inmersión en la solución de ácido hexacloroplatínico para un experimento. La respuesta para todos los

experimentos llevados a cabo mostraron potenciales comprendidos entre $480 \leq E_{\text{OCP}} / \text{mV} \leq 570$, variación que puede ser atribuida a los diferentes grados de oxidación superficial [36]. En la mayoría de los casos, los valores de E_{OCP} estuvieron cercanos a los potenciales redox de los sistemas $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ y $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$, de acuerdo a lo descrito en las ecuaciones 3.11 y 3.12 [33].

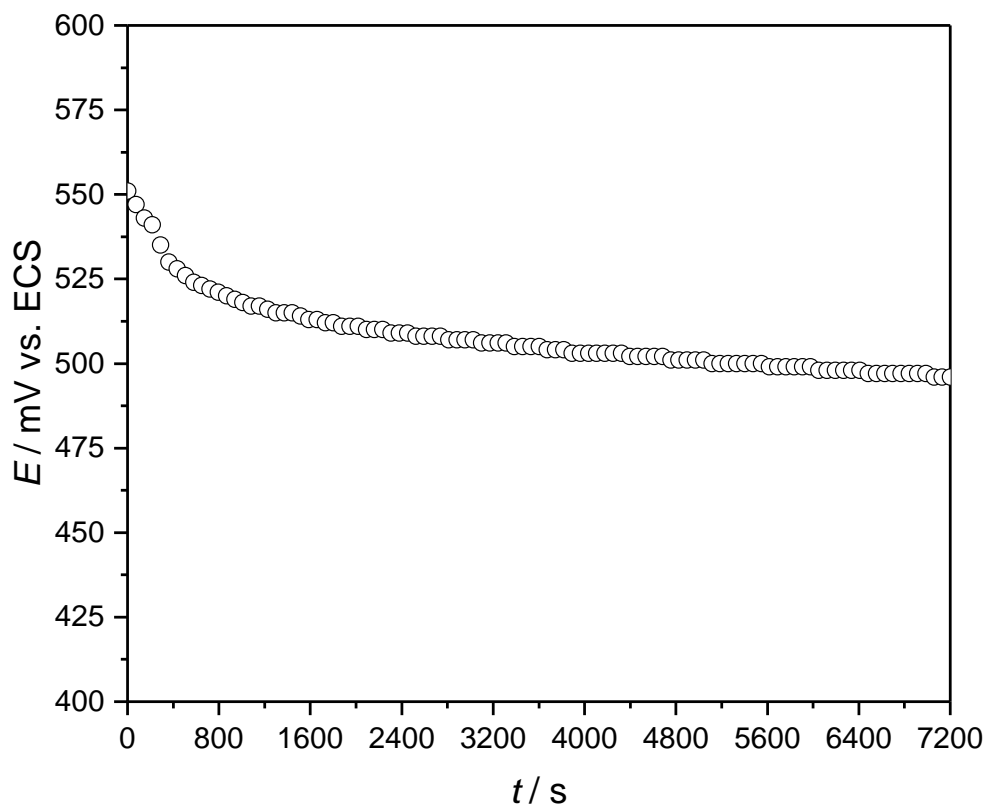


Figura 3.24. Evolución temporal del potencial a circuito abierto (E_{OCP}) para el HOPG inmerso en una solución $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Como se indicó anteriormente, la electrodeposición de Pt a partir de la solución cloroplatínica involucra tres etapas correspondientes a las ecuaciones 3.11 y 3.12, incluyendo un paso previo relacionado con la reducción del ion PtCl_6^{2-} a PtCl_4^{2-} de acuerdo con la ecuación 3.10 [32]. Sin embargo, según lo reportado por Lu y Zangari [33], esta reacción experimenta una reducción rápida a baja concentración de cloruros,

particularmente cuando el H_2SO_4 es usado como electrolito soporte. Por lo tanto, los valores registrados en las curvas de OCP indican que la reacción 3.11 ó 3.12 se están llevando a cabo espontáneamente sobre la superficie del electrodo, los cuales son similares a los reportados para el caso del empleo de $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$ sin electrolito soporte (cerca a 550 mV) [37].

Dado que es posible que estos pasos ocurran en la superficie del HOPG sin un flujo externo de carga eléctrica, el mecanismo de la deposición espontánea puede ser explicado por la presencia de funcionalidades incompletamente oxidadas (aldehídos, cetonas, alcoholes, etc.) sobre los bordes de escalón del sustrato [36]. Sin embargo, esta suposición falla en explicar por qué otros metales, como la plata, con un potencial de reducción más positivo que el platino no se depositan espontáneamente sobre HOPG. Algunos autores [38] han indicado también que, como los átomos superficiales de carbono en el HOPG pueden estar terminados en hidrógeno, estos átomos de hidrógeno podrían actuar como agentes reductores junto con otras funcionalidades, facilitando así la reducción de PtCl_6^{2-} a Pt o PtCl_4^{2-} , el cual puede ser reducido también para formar Pt metálico (ver ecuaciones 3.11 y 3.12).

Como se mencionó anteriormente, la deposición espontánea puede ser explicada a partir de las funcionalidades oxidadas en los bordes de escalón y recientemente, mediante el uso de estudios teóricos, se ha confirmado esta hipótesis pero sumando a esta la existencia de otras interacciones que hacen este fenómeno aún más complicado de estudiar de manera completa [39].

3.3.4.2 Análisis morfológico

Los depósitos de Pt formados espontáneamente sobre los electrodos de HOPG fueron caracterizados por STM y AFM *ex situ*, y SEM-EDX. En la figura 3.25 se muestra la superficie modificada con cristalitas de Pt luego de 2 h de inmersión en la solución cloroplatínica.

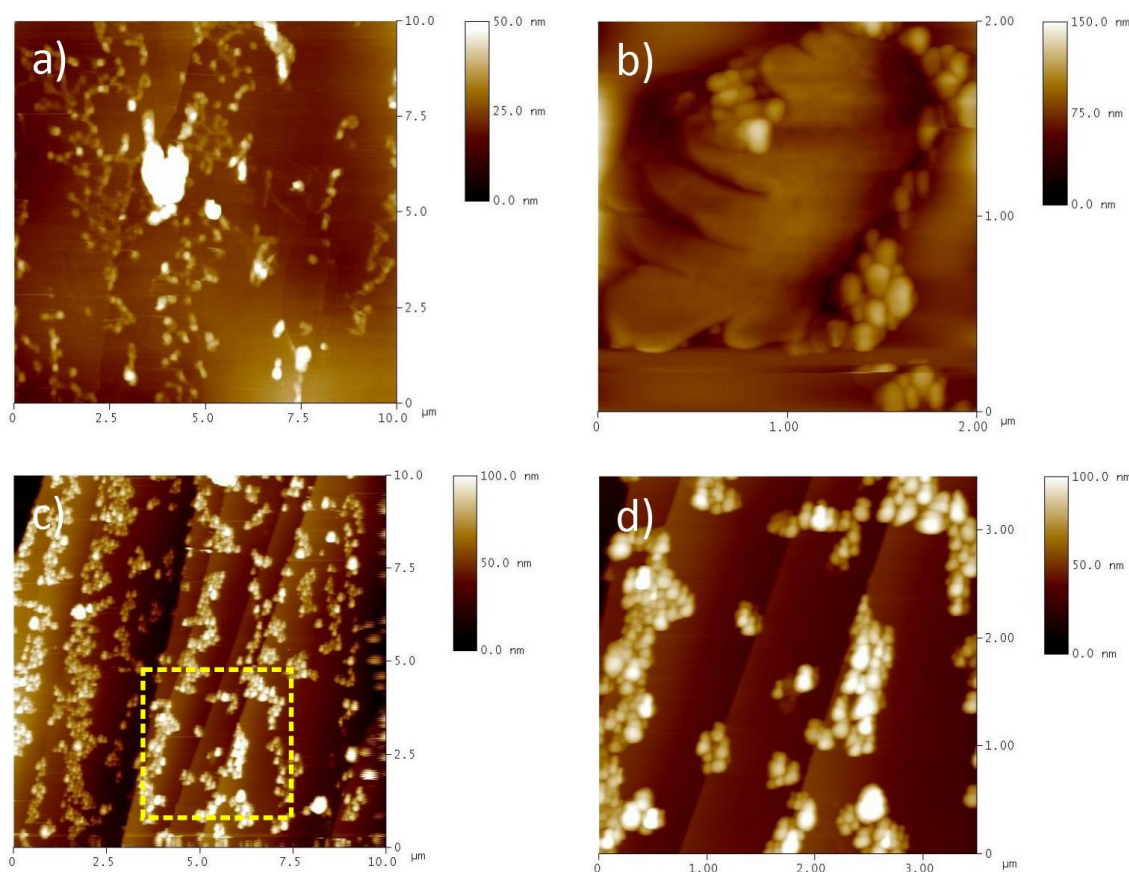


Figura 3.25. Imágenes AFM de los depósitos de Pt sobre HOPG obtenidos por deposición espontánea luego de 2 h de inmersión.

Las imágenes AFM muestran una variedad de arreglos de las nanopartículas de Pt, por ejemplo, en la figura 3.25.a se evidencia la formación de redes de partículas interconectadas a lo largo de los bordes de escalón y las terrazas, con una distribución no uniforme de tamaños, y un diámetro promedio cercano a los 100 nm, estos arreglos

también han sido encontrados usando soluciones que contienen iones Pt tanto en medio orgánico como acuoso [38]. En algunas regiones de la superficie, se pudo observar que las nanopartículas forman agregados con crecimiento dendrítico, como se muestra en la figura 3.25.b. En la mayoría de los casos, los depósitos generados consisten de nanopartículas hemisféricas individuales tendientes a agruparse entre sí formando conglomerados irregulares (figura 3.25.c y 3.25.d) de tamaño medio de ~ 273 nm y altura promedio de 76 nm. En la caracterización por STM se observó esta misma tendencia, junto con pequeños nanoalambres no continuos de 2 nm de ancho, similar a lo reportado por Quaino y col. [40] (figura 3.26). Estos pequeños núcleos actúan como sitios activos para la deposición metálica que más tarde conducirá a los arreglos mostrados en la figura 3.25.

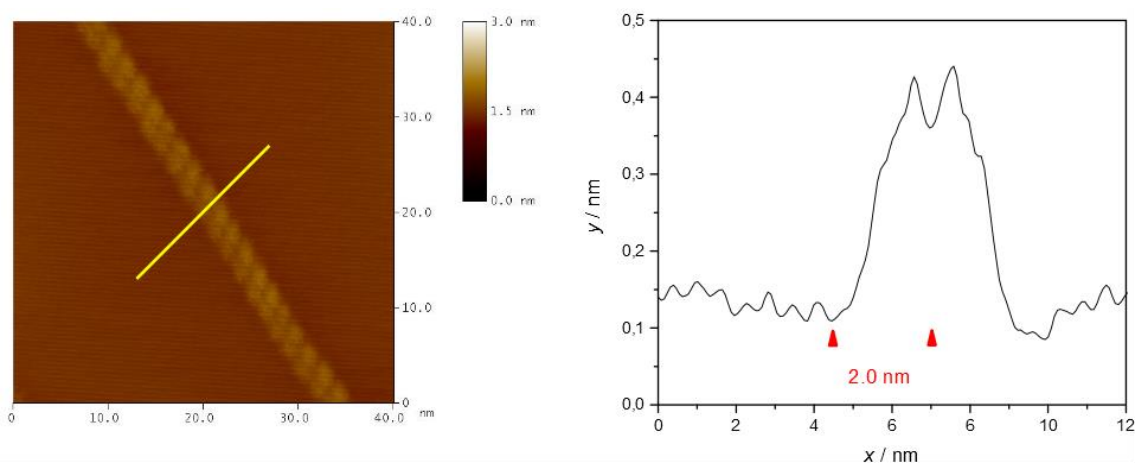


Figura 3.26. Imagen STM de un nanoalambre de Pt obtenidos por deposición espontánea luego de 2 h junto con su perfil de sección transversal

A tiempos de inmersión más largos (3 h) se forman grandes arreglos de nanopartículas hemisféricas de diferentes tamaños (figura 3.27), que recubren casi completamente la superficie del electrodo, con diámetros de hasta $1,25 \mu\text{m}$ y alturas de

hasta casi 300 nm en las partículas más grandes, como las que se observan en la figura 3.27.b.

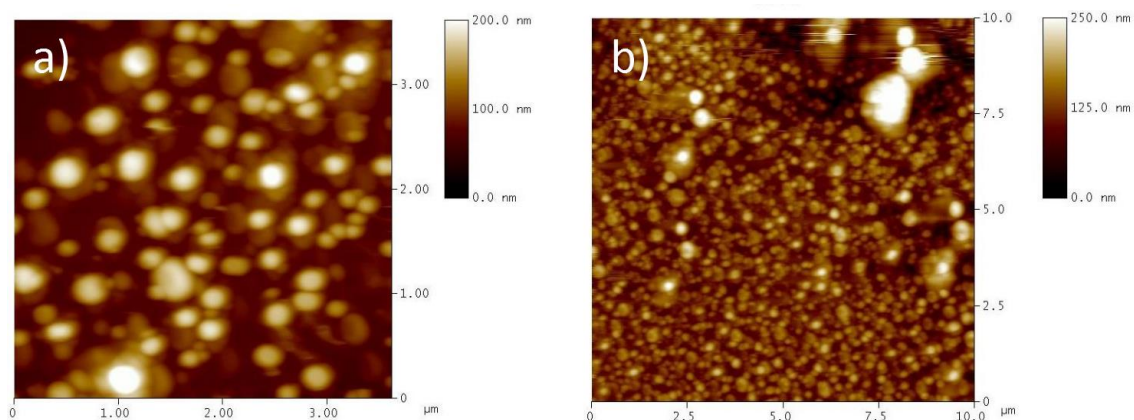


Figura 3.27. Imágenes AFM de los depósitos de Pt sobre HOPG obtenidos por deposición espontánea luego de 3 h de inmersión. a) 4 x4 μm , b) 10 x10 μm .

Los resultados obtenidos por SEM corroboraron la formación de nanopartículas de diversos tamaños, distribuidas en toda la superficie y el análisis por EDX confirmó, junto con la señal del C procedente del sustrato, la presencia de Pt en la muestra, como se evidencia en la figura 3.28.

Cabe destacar que en ciertas regiones de la superficie, se encontraron arreglos bien definidos, como muestra la figura 3.29. Estas estructuras no han sido previamente reportadas en la literatura bajo estas condiciones experimentales, y coexisten con las partículas y los conglomerados de Pt sobre la superficie del sustrato de HOPG. En la figura 3.29.a de STM se observan arreglos altamente ordenados de segmentos hemisféricos de nanopartículas con un diámetro promedio de 6,4 nm y altura de 0,15 nm, obtenidos para un tiempo de inmersión de 200 s. Las partículas observadas a un

tiempo de deposición de 2 h (figura 3.29.b), retienen el mismo orden pero el diámetro (7,2 nm) así como la altura (0,2 nm) se incrementan.

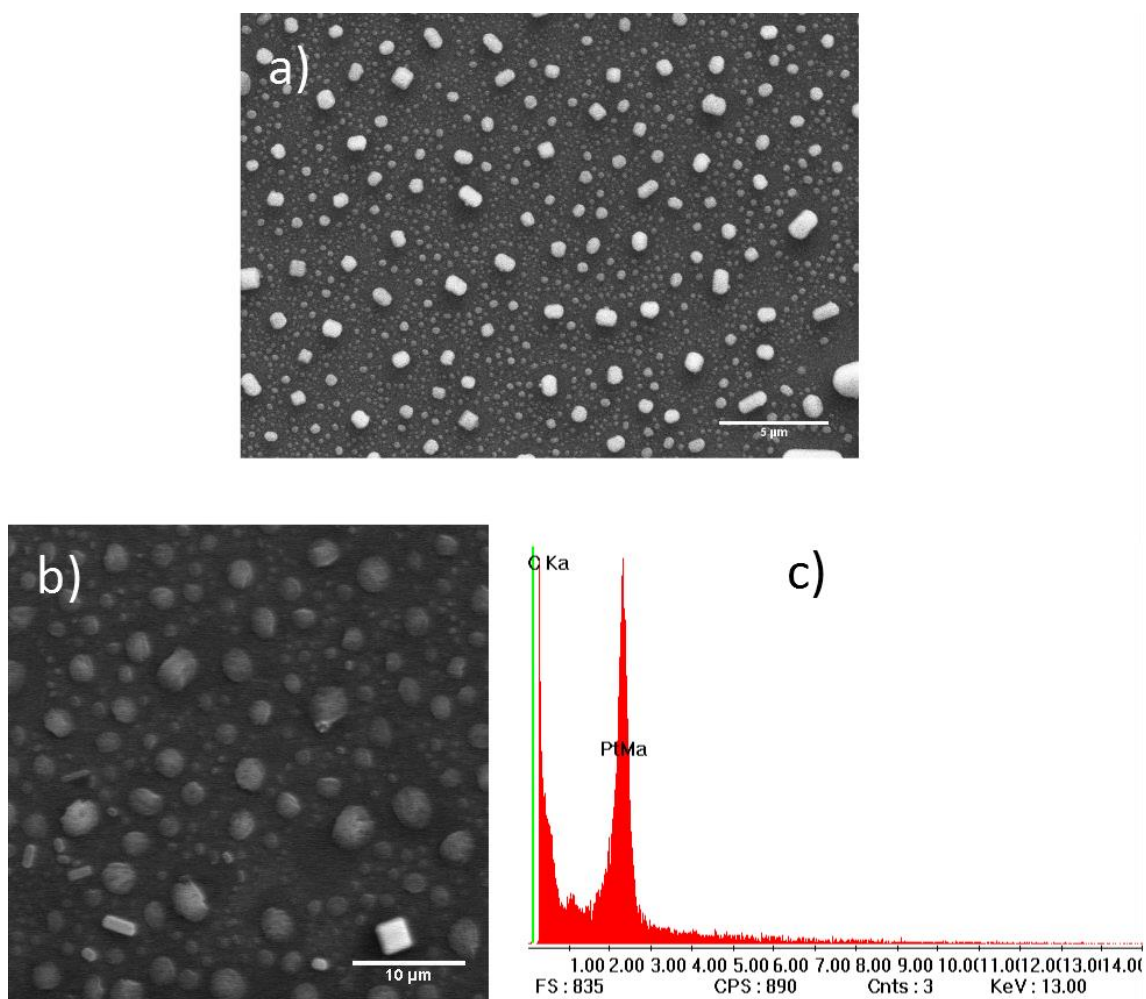


Figura 3.28. Micrografías SEM de los depósitos de Pt obtenidos espontáneamente sobre HOPG luego de 2 h de inmersión: a) 10000 X, b) 1500 X y c) espectro EDX de b).

Luego de 2 h de inmersión (figura 3.29.c), el diámetro de partícula se incrementa ligeramente a 7,4 nm pero la altura se duplica a 0,4 nm. En la figura 3.29 también incluyen las correspondientes secciones transversales.

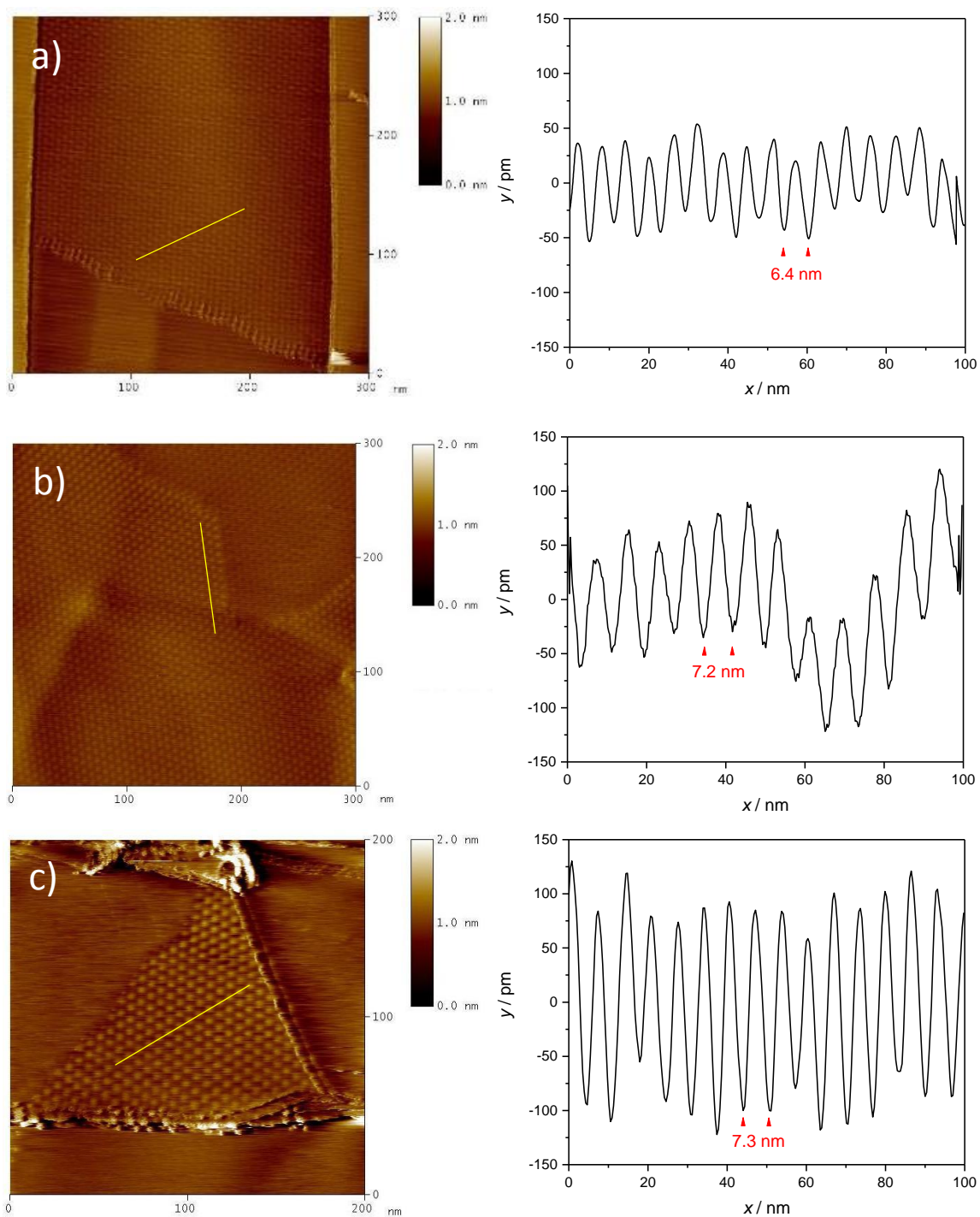


Figura 3.29. Imágenes STM junto con sus perfiles de sección transversal obtenidos a diferentes tiempos de inmersión: a) 200 s, b) 2 h y c) 3 h.

Surge entonces la pregunta sobre la naturaleza exacta de estas partículas organizadas en un arreglo hexagonal regular sobre HOPG, Pt o C. Se han encontrado en la literatura [41], que existen anomalías del STM relacionadas con superredes (superestructuras tipo *Moiré*) sobre la superficie del HOPG generadas a partir de tensiones entre las capas de grafito, producidas por el crecimiento del cristal o bien por clivaje de las capas superiores. Otros autores [42] han encontrado este tipo de estructura luego de realizar un tratamiento de oxidación anódica en soluciones diluidas de H₂SO₄. Sin embargo, Bardotti y col. [43] han obtenido arreglos ordenados de Pt sobre HOPG usando una ruta física. La hipótesis de estos investigadores es que los mismos están influenciados por la presencia de CO adsorbido sobre la superficie, el cual evita que las partículas de Pt entren en contacto y estén separadas a distancias de $\approx 0,73$ nm. Los resultados obtenidos por estos autores concuerdan con los presentados en esta tesis en el hecho de haberse comprobado arreglos similares usando diferentes sustratos, lo que debilita la hipótesis de que la presencia de que estas superestructuras sean parte del sustrato, ya que es bastante improbable que todas las muestras presenten este tipo de defectos. En principio, estas partículas pueden estar asociadas a la estructura del grafito debido a la preparación de la superficie del sustrato previa a cada experimento. Por lo tanto, las estructuras observadas con una dada periodicidad podrían servir como una plantilla para la organización del depósito de Pt subsecuente, el cual, en este caso, puede evidenciarse en las variaciones en el diámetro y/o altura de las partículas con el tiempo de inmersión. De todos modos, se deben llevar a cabo otros estudios con el fin de determinar la verdadera naturaleza de las partículas.

3.3.4.3 Actividad electrocatalítica de los electrodos modificados

La actividad electrocatalítica de las superficies de HOPG modificadas con Pt, frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER), fue evaluada cualitativamente por voltamperometría cíclica en una solución 0,5 M H_2SO_4 . En la figura 3.30 se muestra el voltamperograma cíclico del electrodo modificado con partículas de Pt depositadas espontáneamente luego de un tiempo de inmersión de 200 s y 2 h en la solución cloroplatínica. Se incluye además los resultados obtenidos para el sustrato de HOPG libre de depósitos

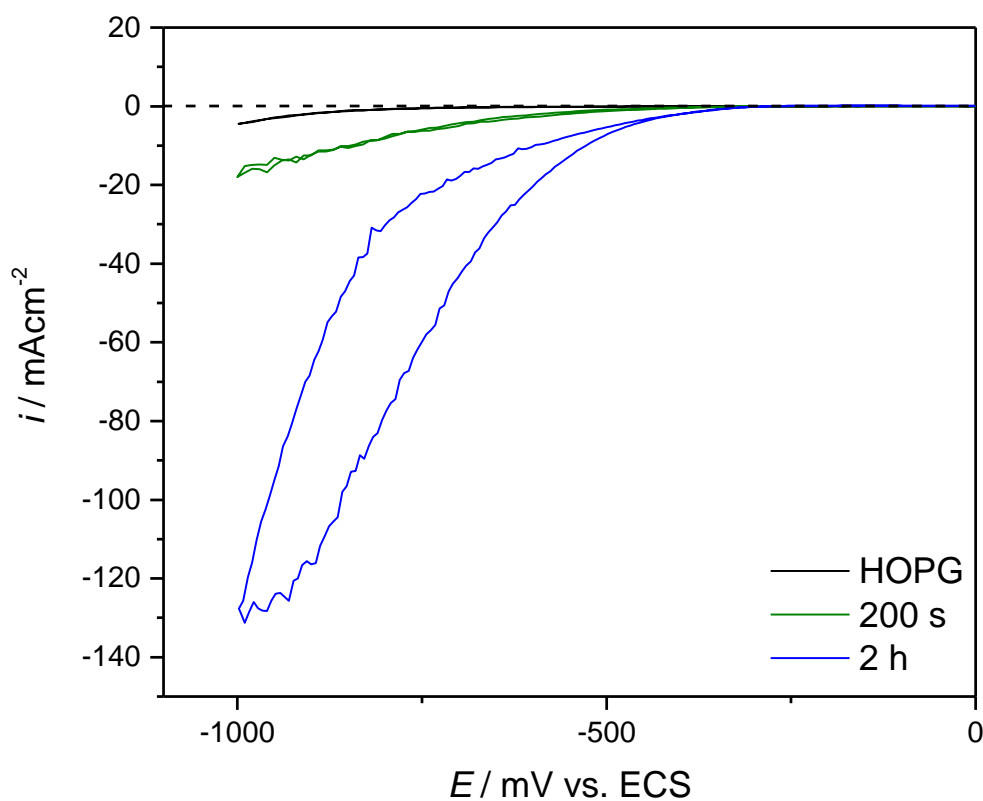


Figura 3.30. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H_2SO_4 de las superficies de HOPG y modificadas con Pt luego de un tiempo de inmersión de 200 s y 2 h. $|dE/dt|=10\text{ mVs}^{-1}$.

La activación del sustrato por presencia de Pt es evidente, comenzando la reacción de desprendimiento de hidrógeno aproximadamente a 320 mV y 460 mV para

los sustratos modificados con Pt luego de un tiempo de inmersión de 200 s y 2 h, respectivamente, esto es, a potenciales más positivos que el correspondiente para el sustrato de HOPG sin modificar. El incremento de la densidad de corriente para esta reacción con el tiempo de deposición, puede estar relacionado con una mayor carga de Pt. Este resultado es comparable con el obtenido para nanoalambres depositados espontáneamente sobre HOPG [40] y carbón vítreo modificado con grafeno/Pt [44].

Por otra parte, para tiempos de inmersión grandes ($t \geq 2$ h), se observa que el comportamiento voltamperométrico de los electrodos modificados con Pt es bastante similar al mostrado para un alambre de Pt policristalino (figura 3.31), evidenciándose, durante el barrido catódico, la reducción del óxido de Pt en la región de potenciales $200 \leq E/\text{mV} \leq 800$, seguido de la adsorción débil y fuerte de hidrógeno sobre las partículas metálicas, a valores de potencial más negativos. En la dirección anódica, se observa la correspondiente desorción de hidrógeno y a $E \geq 600$ mV la región asociada con la formación de óxidos de Pt.

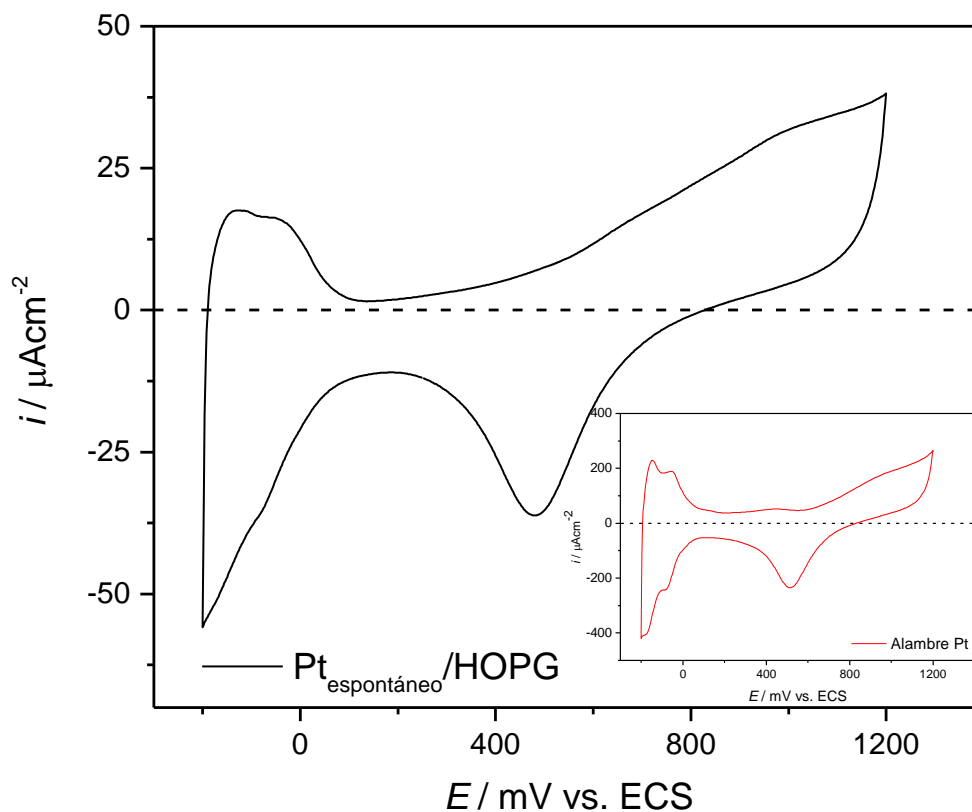


Figura 3.31. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H_2SO_4 de la superficie de HOPG modificada con Pt ($t=2$ h). Recuadro: respuesta voltamperométrica para un alambre de Pt policristalino. $|dE/dt|=50 \text{ mVs}^{-1}$.

También se observa la región correspondiente a la formación de óxidos de Pt a potenciales más positivos que 600 mV y su reducción, mostrando su máximo cerca de 500 mV. Los ligeros cambios en los voltamperogramas se deben, principalmente, a una diferencia de rugosidad y a las diferentes orientaciones cristalográficas presentes entre el electrodo policristalino y el material nanoestructurado [45].

3.4 Sistema Au/CV

3.4.1 Estudio voltamperométrico

Siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema Au/HOPG, en esta sección se presentan los resultados de la voltamperometría cíclica (figura 3.32) utilizada para evaluar inicialmente la electrodeposición de Au sobre un sustrato de CV en una solución 1 mM HAuCl₄ + 0,16 M H₂SO₄.

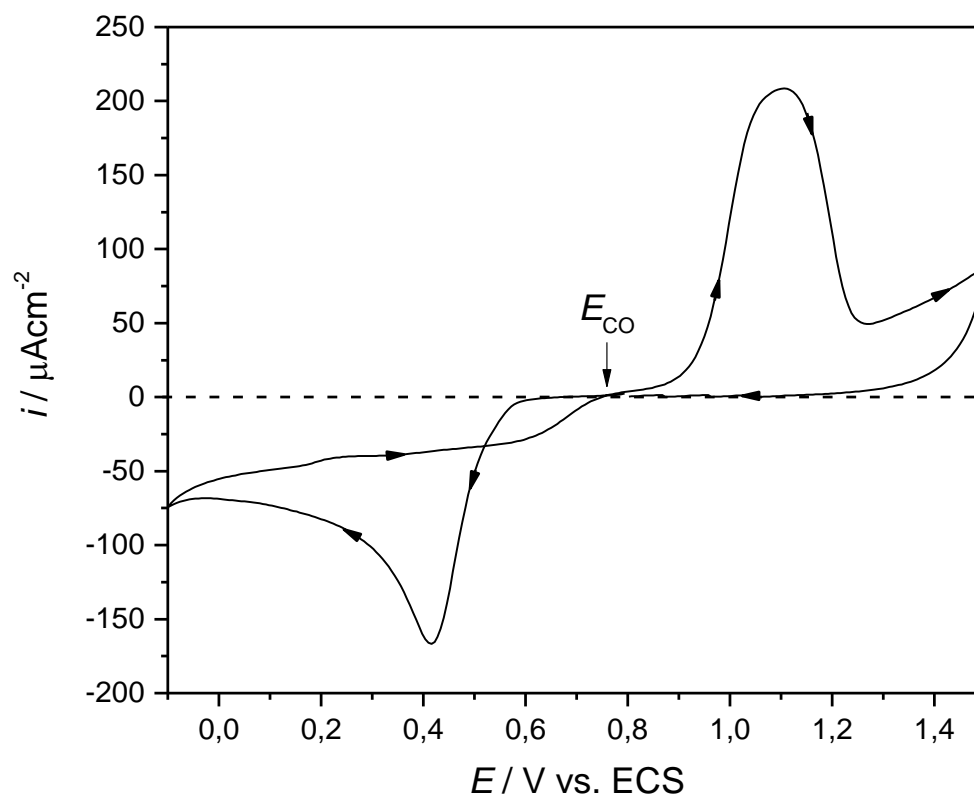


Figura 3.32. Voltamperograma cíclico para el sistema CV/1 mM AuHCl₄ + 0,16 M H₂SO₄. $|dE/dt|=10 \text{ mVs}^{-1}$.

Durante el barrido catódico se observa un incremento de la densidad de corriente correspondiente al inicio de la deposición de Au, alcanzando un máximo cerca de 0,4 V. Al revertir el barrido, la corriente sigue disminuyendo, mostrando la histéresis típica de los procesos de nucleación y crecimiento [9]. En la figura también se indica el potencial de crossover, E_{CO} , el cual es similar al registrado empleando el HOPG como

sustrato ($E_{CO} = 0,76$ V). En el barrido anódico se observa un pico bien definido correspondiente a la disolución de los depósitos de Au formados. Como en el caso del HOPG, la disolución del Au no es completa, debido a efectos de pasividad por la formación de un film de oxígeno adsorbido u óxido sobre el Au y a la baja concentración de cloruros [11]. Si se considera el E_{CO} como el potencial a partir del cual se inicia la reducción de las especies activas en solución, se puede decir que, al igual que para el HOPG, no se registraron picos en la zona previa a este potencial que pudieran indicar fenómenos de deposición a subpotencial.

3.4.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Au sobre CV

3.4.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

Las etapas iniciales de nucleación y crecimiento de Au sobre la superficie de CV, fueron investigadas usando la técnica de escalones potencioestáticos, aplicando diferentes sobrepotenciales. En la figura 3.33 se muestran los transitorios de corriente para la electrodeposición de Au sobre CV, observándose una respuesta similar a la obtenida con el sustrato de HOPG, la cual corresponde a un proceso de nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión. Cabe destacar que, para sobrepotenciales similares, el máximo de densidad de corriente para la formación de nanocristales de Au sobre CV se alcanza a menores tiempos y se registran corrientes más altas en comparación con lo obtenido en el HOPG (cf. Fig. 3.9), lo cual indica que en este sistema la electrodeposición de Au se ve más favorecida. Este comportamiento puede ser consecuencia de la mayor cantidad de defectos superficiales en el CV que facilitan la formación de los núcleos de Au.

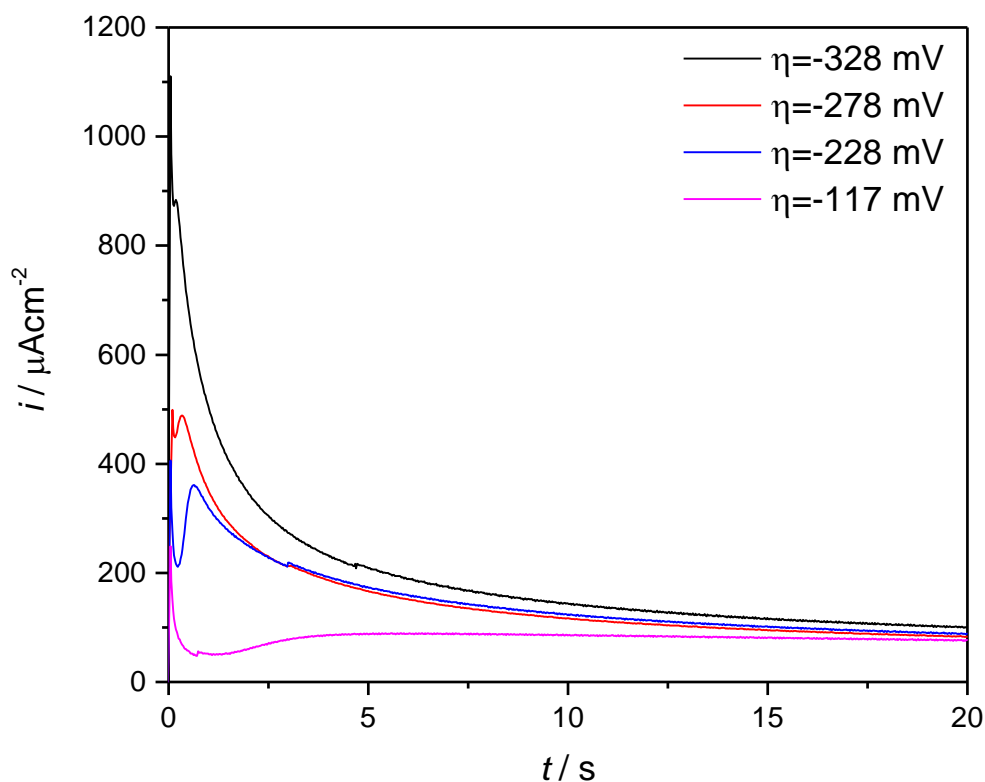


Figura 3.33. Familia de transitorios de corriente para la deposición de Au sobre CV a partir de una solución de 1 mM AuHCl₄ + 0,16 M H₂SO₄ a diferentes sobrepotenciales.

Los transitorios de corriente experimentales se representan en su forma adimensional en la figura 3.34, junto con las curvas teóricas para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva, observándose que, para la región de sobrepotenciales analizada, la nucleación muestra un comportamiento intermedio entre ambos casos teóricos, tendiendo a un comportamiento progresivo a menores sobrepotenciales. La desviación de los dos modelos teóricos de nucleación no permite categorizar la nucleación de Au sobre CV como puramente instantáneo o puramente progresivo, esto también fue comprobado por Schmidt y col. [9] en soluciones con alta concentración de LiCl.

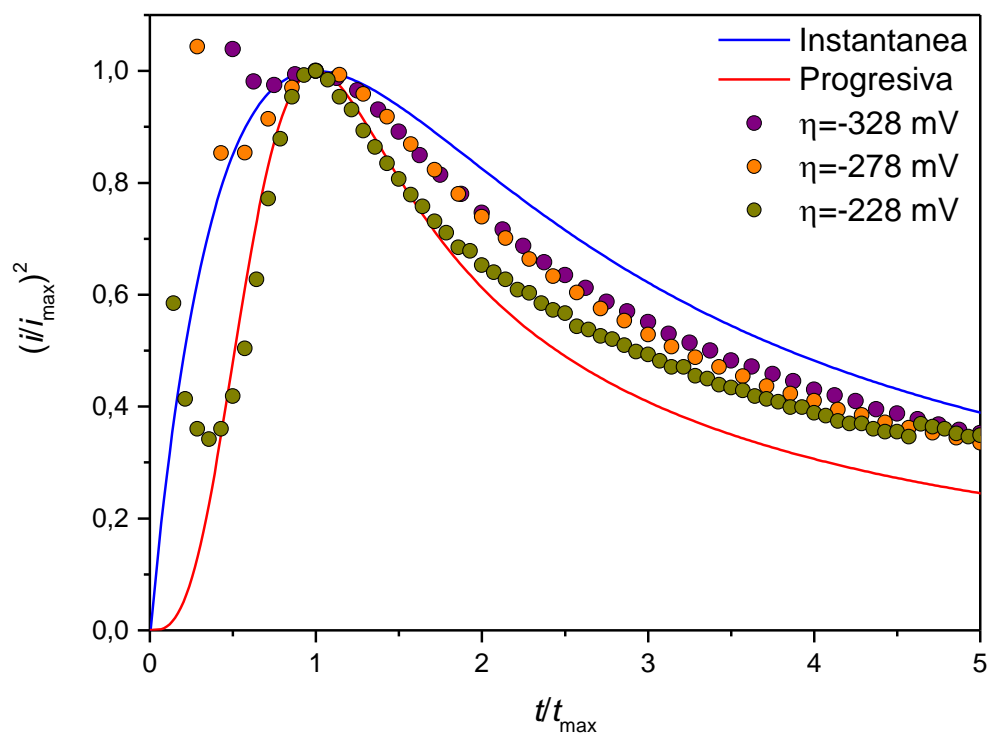


Figura 3.34. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva con los obtenidos experimentalmente.

3.4.2.2 Cálculo del coeficiente de difusión de Au en solución acuosa

En la figura 3.35 se muestra el transitorio de corriente para $\eta = -517$ mV a partir del cual se determinó el coeficiente de difusión de Au en solución usando la ecuación de Cottrell (ecuación 3.5). Del ajuste de la gráfica lineal obtenida de los datos i vs $t^{-1/2}$, se calculó un valor de $D_{\text{Au}} = 1,06 \times 10^{-5}$ cm²/s, el cual es muy cercano a los valores reportados previamente para este sistema [11, 46].

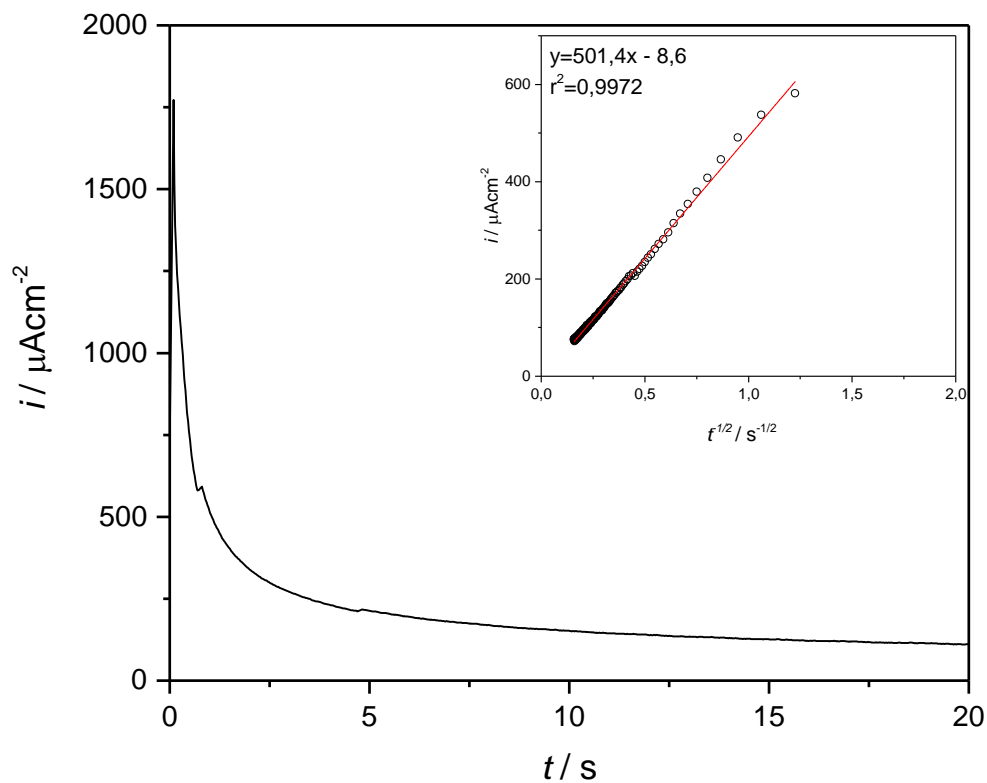


Figura 3.35. Transitorio de corriente a $\eta = -517$ mV. En el recuadro: ajuste de la ecuación de Cottrell para determinar el coeficiente de difusión.

3.4.2.3 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Au sobre CV

Dado que los resultados obtenidos para el sistema Au/CV, se corresponden con los de un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, se empleó el modelo de Heerman y Tarallo [16] para determinar los parámetros cinéticos del proceso. En la tabla 3.3 se muestran los valores calculados de A y N_0 , pudiéndose concluir que ambos parámetros aumentan a medida que el sobrepotencial se desplaza hacia valores más negativos.

Tabla 3.3. *Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Au sobre CV.*

η / mV	A / s ⁻¹	N_0 / cm ⁻²
-417	19,98	$4,00 \times 10^8$
-367	9,26	$5,37 \times 10^7$
-317	8,35	$1,71 \times 10^7$
-267	3,55	$8,05 \times 10^6$
-217	1,23	$8,86 \times 10^5$
-117	0,99	$1,23 \times 10^5$

Comparando los datos mostrados en las tablas 3.1 y 3.3 se puede observar que para sobrepotenciales similares los valores de N_0 son un orden de magnitud mayor para el caso de partículas de Au generadas CV, esto obedece al mayor número de defectos superficiales encontrados en este sustrato en comparación con el HOPG que, como se señaló anteriormente, actúan como sitios activos para la deposición metálica

De los datos de la dependencia de A vs η (figura 3.36), aplicando la teoría atomística de la nucleación [17-19], se obtuvo una recta de cuya pendiente se pudo calcular el número de átomos del núcleo crítico, estimándose un valor de $n_k \approx 0$, en concordancia con el obtenido para la electrodeposición de Au sobre HOPG. Este valor indica que una vez que un átomo de Au se deposita sobre la superficie del CV, pasa a ser un centro de nucleación termodinámicamente estable, para la formación de los cristales

de Au, lo cual puede considerarse como un indicativo de una fuerte energía de unión entre los átomos de Au y el sustrato de CV.

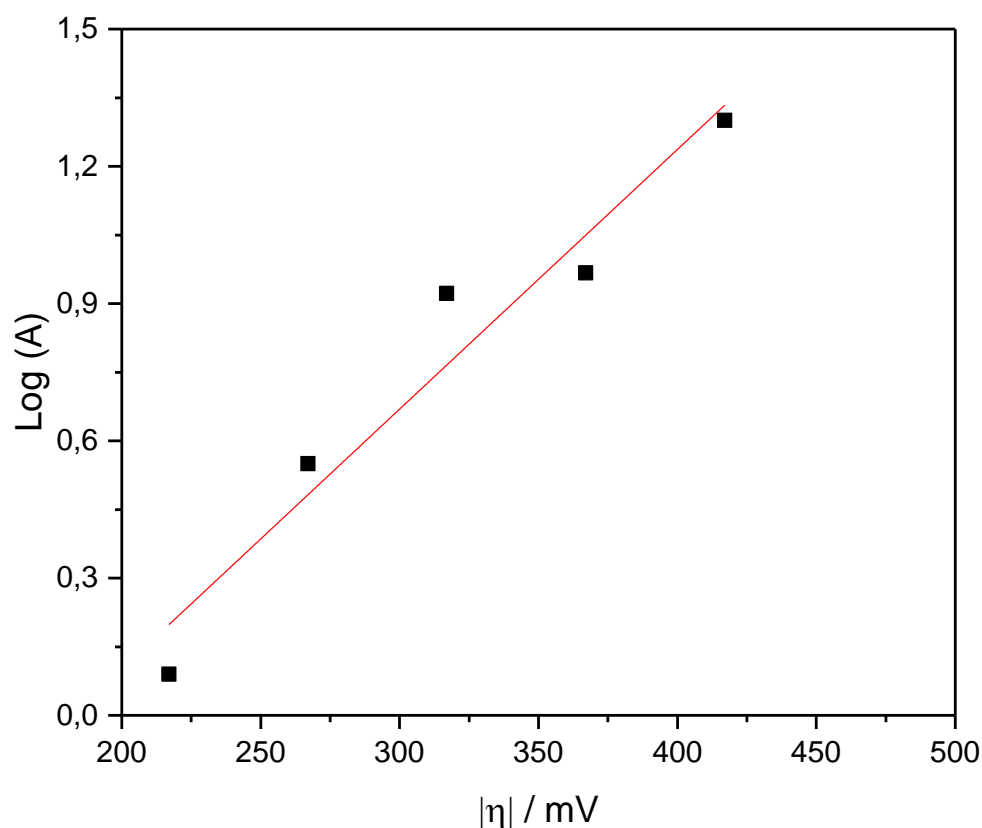


Figura 3.36. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A , con el sobrepotencial aplicado, η .

3.4.3 Estudio morfológico de los depósitos de Au sobre CV

Las partículas de Au fueron depositadas sobre el electrodo de CV usando la técnica del simple escalón de potencial, partiendo desde un valor inicial de $E_0=800$ mV hasta distintos valores de sobrepotencial. En la figura 3.37 se muestran imágenes AFM ex-situ representativas de los depósitos metálicos preparados a diferentes sobrepotenciales durante un tiempo de deposición de 20 s, incluyendo el histograma con la distribución de tamaños de cristales correspondiente para cada uno de los casos.

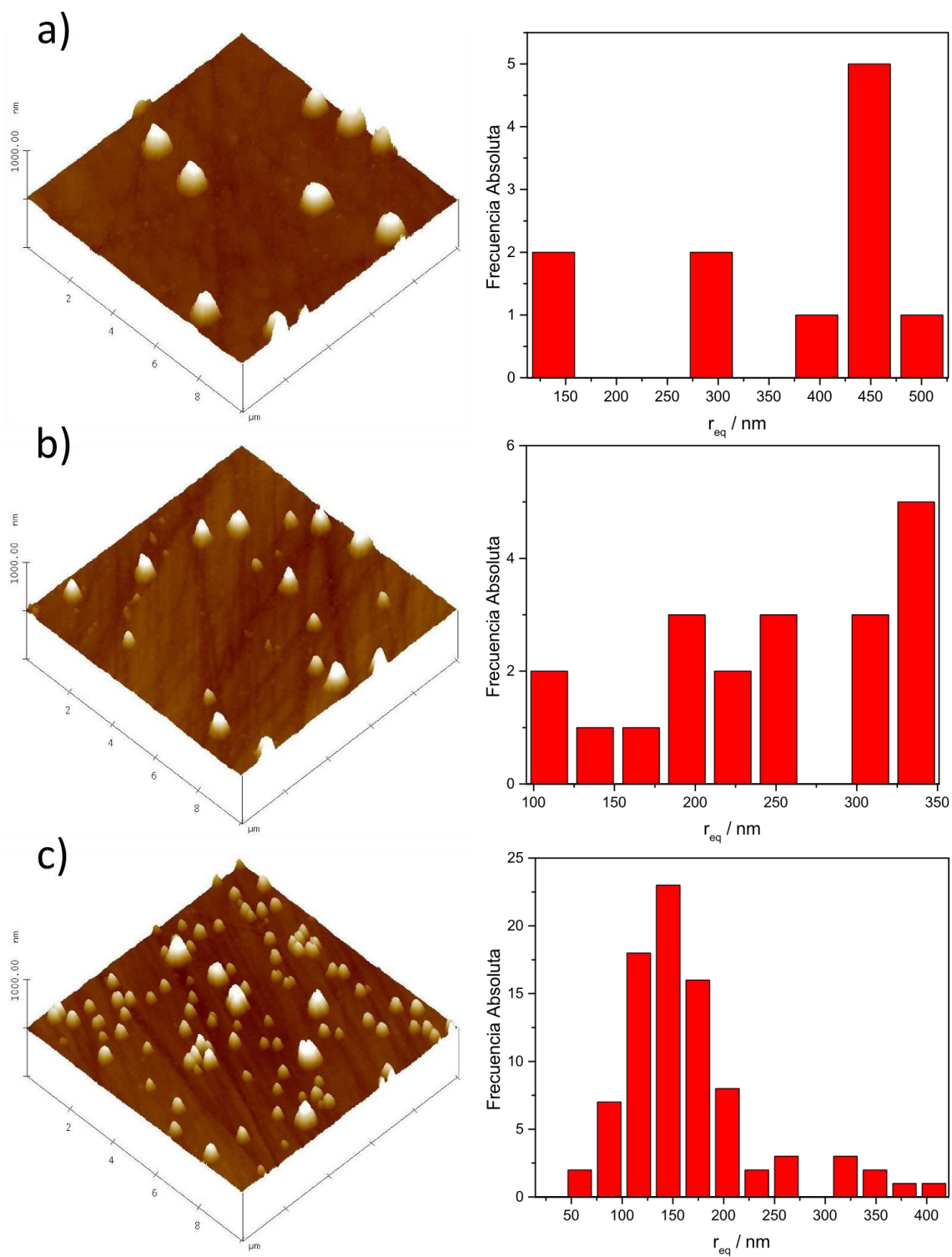


Figura 3.37. Imágenes AFM de los depósitos obtenidos de Au sobre CV por 20 s a diferentes sobrepotenciales: a) $\eta = -267$ mV, b) $\eta = -367$ mV y c) $\eta = -417$ mV, junto a sus respectivas distribuciones de tamaño.

Para $\eta = -267$ mV, la imagen AFM de la superficie de CV (fig. 3.37.a) exhibe pocos depósitos de Au, de morfología hemisférica y tamaños relativamente grandes (hasta ~ 500 nm de diámetro), distribuidos al azar o sobre los defectos superficiales del sustrato. A valores de sobrepotencial más negativos ($\eta = -367$ mV), se observa una mayor cantidad de cristalitas de Au de menor tamaño sobre la superficie (fig. 3.37.b), mientras que a $\eta = -417$ mV, se puede apreciar en la imagen de AFM (3.37.c), que el electrodo está cubierto por un mayor número de partículas de menor tamaño junto con algunas más grandes, evidenciando una distribución relativamente más uniforme. Estos resultados muestran la existencia de partículas grandes coexistiendo con nanocristales más pequeños, indicando que la nucleación progresiva prevalece, aunque aproximadamente tiende a un comportamiento instantáneo a mayores sobrepotenciales, en concordancia con los resultados obtenidos de las curvas cronoamperométricas.

Por lo tanto, se puede concluir que el incremento de sobrepotencial disminuye el tamaño de las nanopartículas depositadas, pero a su vez aumenta la densidad de los depósitos, los cuales se ubican sobre toda la superficie. Este hecho implicaría, nuevamente, que el número de sitios activo del CV para la nucleación de cristales de Au aumenta con el potencial.

Por otra parte, se realizó un estudio de la dependencia del tamaño de partícula con el tiempo de deposición, para esto se prepararon partículas de Au sobre CV usando un sobrepotencial de $\eta = -417$ mV a diferentes tiempos. Luego de 5 s de deposición se formaron pocos cristalitas de Au con tamaño promedio de 140 nm. La aplicación de un tiempo de deposición de 10 s, generó un mayor número de depósitos con tamaño promedio igual a los obtenidos con 5 s, pero produciendo algunas partículas de mayor

tamaño. Luego, aplicando la misma condición usada en la figura 3.37.c ($t=20$ s y $\eta=-417$ mV), se obtuvieron resultados similares, predominando las partículas con tamaño cercano a 150 nm. Esta condición será utilizada más adelante para la formación de las nanopartículas bimetálicas de Pt/Au.

La microscopía SEM corroboró lo señalado anteriormente, encontrándose para depósitos formados a $\eta=-327$ mV durante 5 s, cristalitas de Au aproximadamente hemisféricas distribuidas sobre la superficie del electrodo. El análisis EDX mostró las señales correspondientes al Au de los depósitos y al C del sustrato. Ambos resultados se presentan en la figura 3.38.

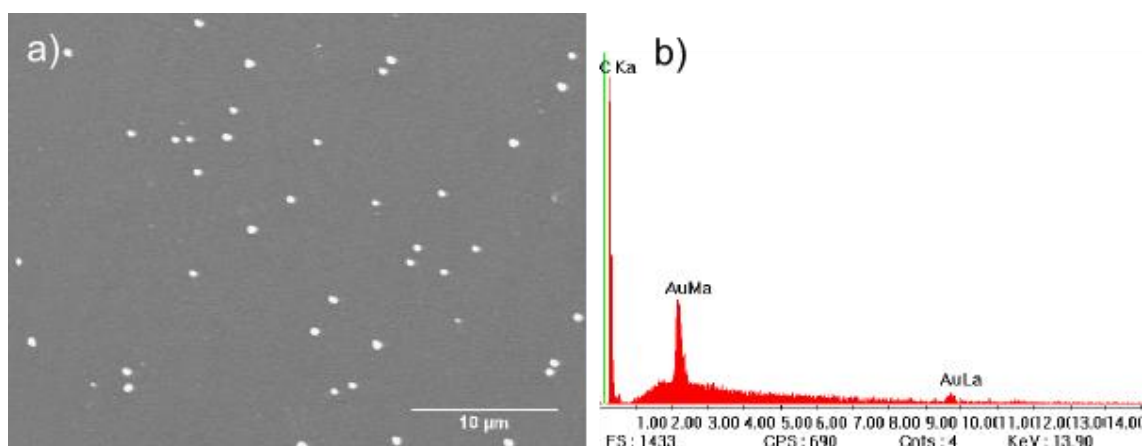


Figura 3.38. a) Micrografía SEM de los depósitos de Au sobre CV obtenidos por un simple escalón de potencial a $\eta=-317$ mV durante 5 s y b) Espectro EDX de la imagen mostrada.

Como se mencionó en la sección 3.2.4, la electrodeposición de las nanopartículas mediante un simple escalón de potencial no permite generar depósitos con una baja dispersión de tamaños debido al acoplamiento por difusión entre partículas o IDC [22], para solucionar este inconveniente se prepararon nanopartículas de Au sobre CV usando la técnica del doble escalón de potencial.

La figura 3.39 muestra imágenes de AFM ex-situ las nanopartículas usando el doble pulso de potencial con las siguientes condiciones de polarización: $\eta_N = -517$ mV, $\eta_C = -100$ mV, $t_N = 50$ ms y $t_C = 2$ s (condición 1). En esta imagen se puede observar que los depósitos formados son de tamaño uniforme, con poca dispersión de tamaño, siendo el radio promedio de las partículas de 50 nm, pocas partículas con tamaños mayores a 100 nm.

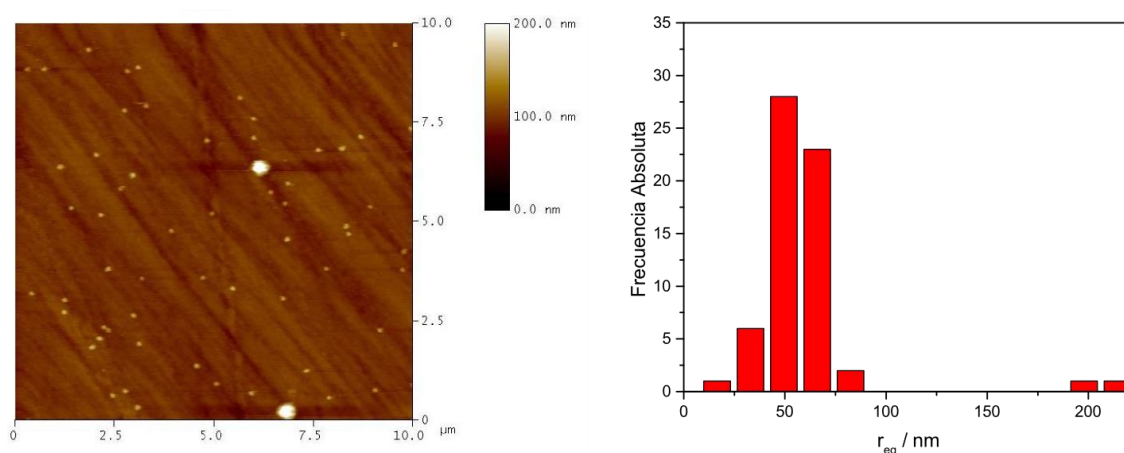


Figura 3.39. Imagen AFM ex-situ de los depósitos de Au sobre CV obtenidos mediante doble pulso de potencial usando la condición 1, junto a su distribución de tamaño.

Con el fin de obtener partículas con mayor tamaño, se aplicó nuevamente al electrodo un doble pulso de potencial manteniendo los parámetros anteriores constantes excepto el tiempo de crecimiento, el cual se fijó en 5 s (condición 2). La figura 3.40 muestra la imagen de AFM de la superficie modificada con las partículas de Au.

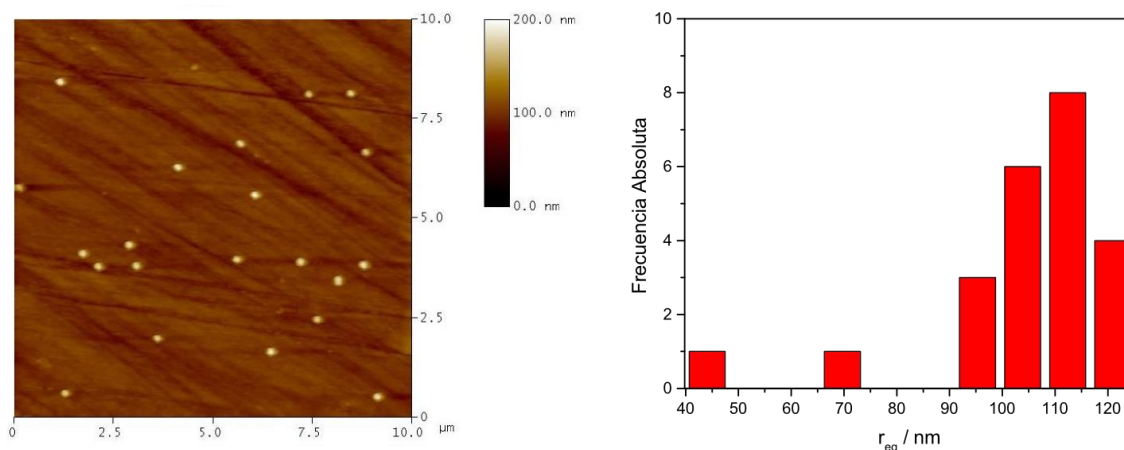


Figura 3.40. Imagen AFM ex-situ de los depósitos de Au sobre CV obtenidos mediante doble pulso de potencial usando la condición 2, junto a su distribución de tamaño.

Se observa que, con la condición 2 se obtuvieron cristalitas de Au con baja densidad de depósito, sin embargo, el crecimiento durante 5 s fue suficiente para producir nanopartículas con radios preferentemente entre 95 y 125 nm.

Los resultados obtenidos usando esta técnica, en los casos estudiados, mostraron siempre una mejor distribución de tamaños con respecto a los depósitos obtenidos con la técnica del simple escalón de potencial, permitiendo obtenerse partículas uniformes en forma y tamaño. La densidad de partículas se puede modificar con el uso de diferentes potenciales y el tamaño con el tiempo de crecimiento hasta alcanzar las condiciones deseadas.

3.5 Sistema Pt/CV

3.5.1 Estudio voltamperométrico

Como en los sistemas analizados hasta el momento, la voltamperometría cíclica fue utilizada para caracterizar cualitativamente la electrodeposición de Pt sobre CV. La respuesta voltamperométrica del sistema CV/1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 se muestra en la figura 3.41 observándose dos picos de densidad de corriente: el pico **A** correspondiente a la reducción del Pt(IV) a Pt(II) (ecuación 3.10) y el pico **B** bien definido, asociado a la a la reducción del Pt(IV) o Pt(II) a Pt(0) (ecuación 3.11 y/o 3.12) [33]. A potenciales cercanos a -0,3 V, se observa el comienzo de un pico asociado con la electrodeposición simultánea de Pt junto y la descarga de los iones H^+ para formar hidrógeno adsorbido [35, 47]. Este voltamperograma tiene características similares al obtenido para el sistema CV/ K_2PtCl_6 con diferentes electrolitos soporte [47, 48] y también al mostrado en la misma solución usando HOPG como sustrato (fig. 3.19).

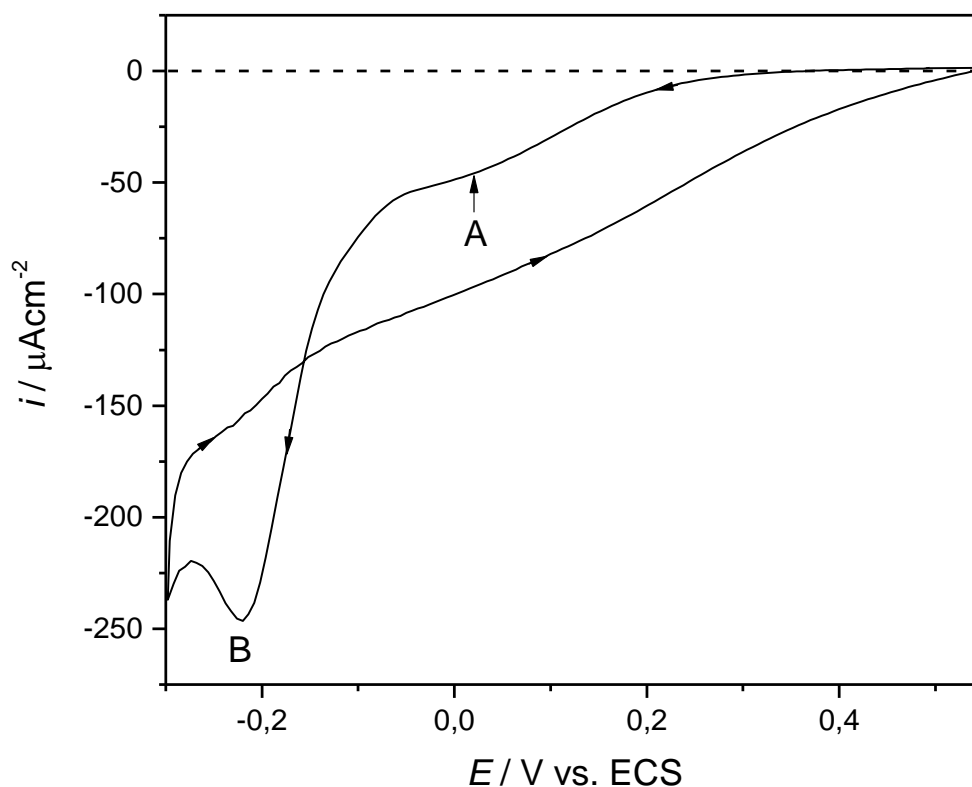


Figura 3.41. Voltamperograma cíclico del sistema CV/1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

3.5.2 Cinética de nucleación y crecimiento de Pt sobre CV

El proceso de nucleación de Pt sobre CV a partir de una solución conteniendo iones Pt(IV), se estudió a través de transitorios de corriente obtenidos desde un potencial inicial $E = 500 \text{ mV}$, a diferentes valores de potencial. En la figura 3.42 se muestra la familia de transitorios potencioestáticos para la electrodeposición de Pt sobre CV, los cuales exhiben la forma típica de un proceso de nucleación y crecimiento 3D, limitado por la difusión de las especies electroactivas.

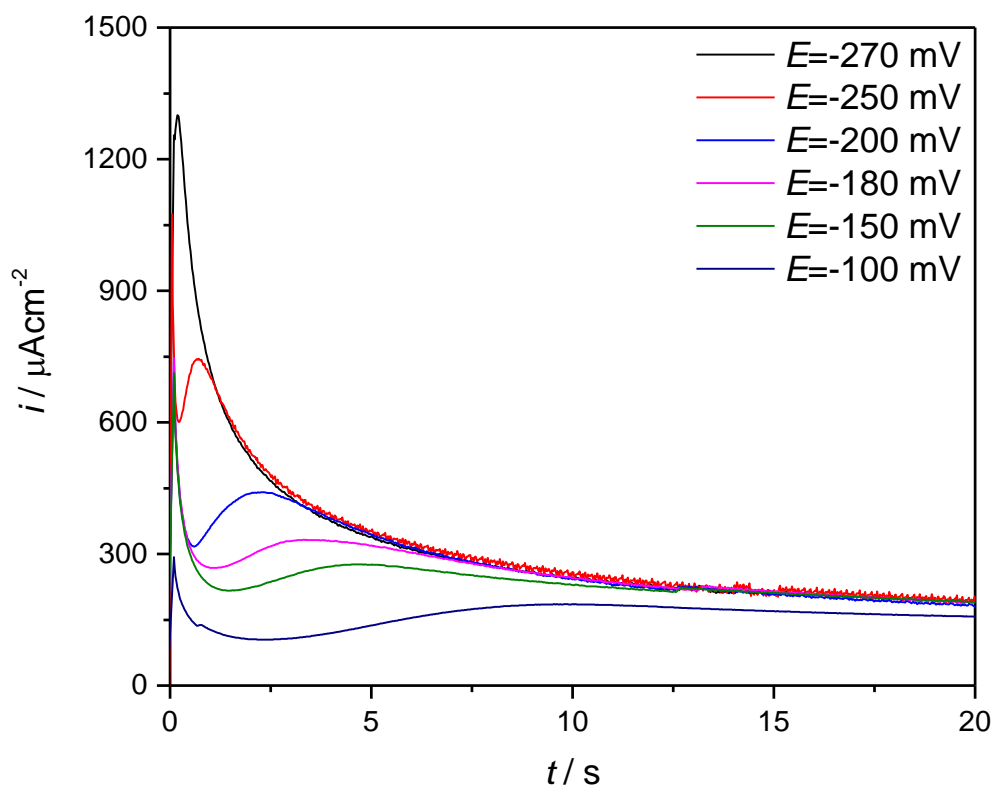


Figura 3.42. Familia de transitorios de corriente para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 a diferentes potenciales.

Las curvas $i-t$ son similares a las obtenidas para la electrodeposición de Pt sobre HOPG (fig. 3.20), como era de esperar, registrándose, para potenciales similares, corrientes más altas y alcanzándose el máximo a menores tiempos de deposición. Este comportamiento es indicativo de que la electrodeposición de Pt sobre CV se ve favorecida merced a la presencia de una mayor cantidad de defectos superficiales en el sustrato de CV. La figura 3.43 muestra, por ejemplo, la comparación de los transitorios de corriente para $E = -270$ mV empleando CV y HOPG como sustratos.

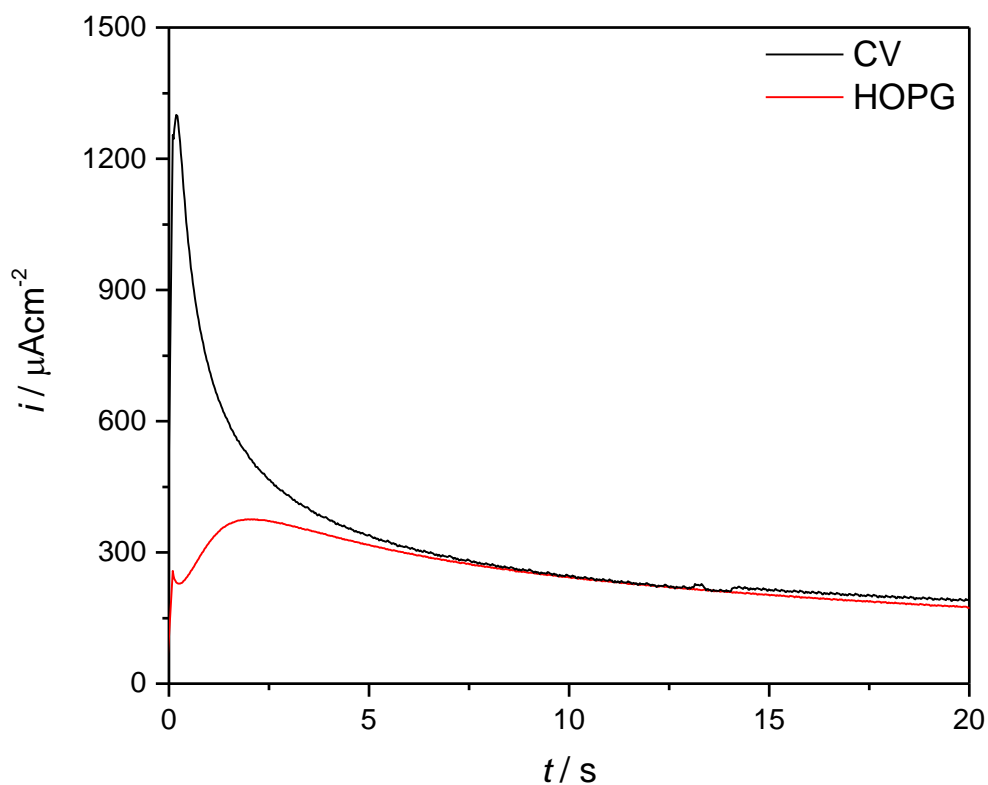


Figura 3.43. Comparación de los transitorios de corriente para $E=-270$ mV para los sustratos de CV y HOPG.

3.5.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, se puede evaluar el tipo de nucleación del proceso, para esto se construyeron las curvas adimensionales según el modelo de Scharifker y Hills [14]. De este análisis se puede concluir que el comportamiento observado es intermedio entre ambos casos teóricos, tendiendo a un mecanismo de nucleación progresiva a menores potenciales. Comparado con los resultados obtenidos en la figura 3.44 y los obtenidos para el HOPG (figura 3.21), se puede observar que para el mismo rango de potenciales, la nucleación de Pt sobre HOPG tiende a ser más instantánea que sobre CV. Este comportamiento ha sido recientemente

reportado para la electrodeposición de Pt sobre HOPG y CV a partir de K_2PtCl_4 y Na_2PtCl_6 [49].

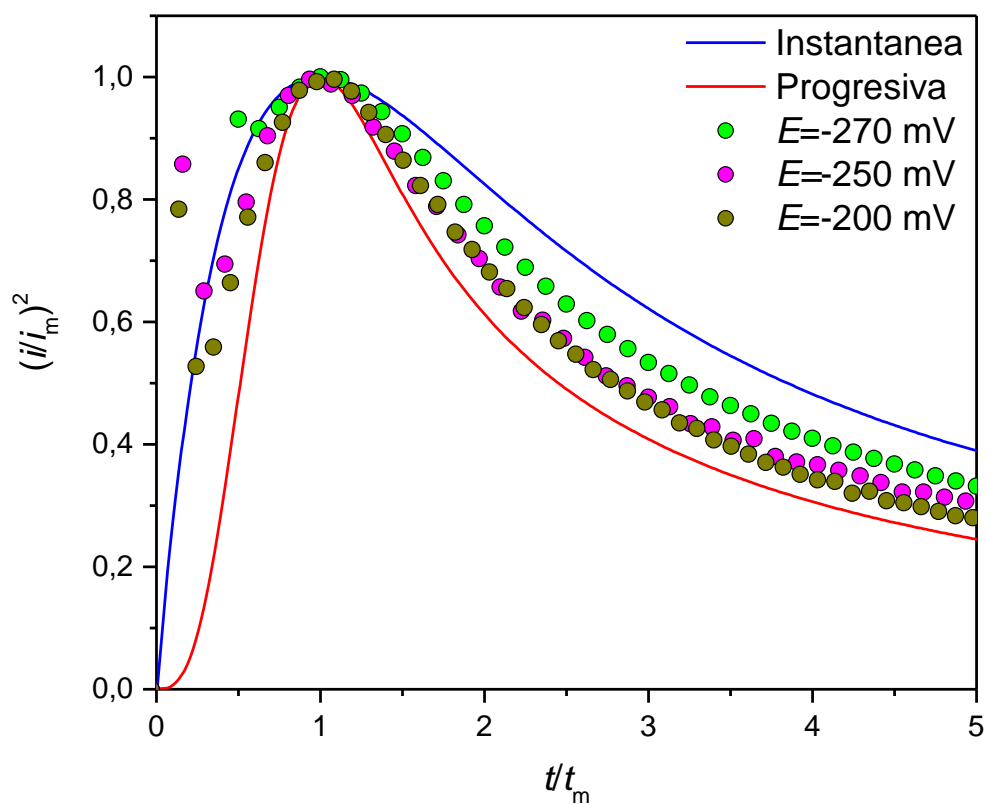


Figura 3.44. Comparación de los gráficos adimensionales teóricos para la nucleación instantánea y progresiva, con los obtenidos experimentalmente.

El coeficiente de difusión se calculó empleando la ecuación 3.5 a partir de los datos i vs $t^{-1/2}$ del transitorio de corriente para $E = -270$ mV, y se obtuvo un valor de $D_{Pt} = 9,80 \times 10^{-6}$ cm²/s, este valor se encuentra en el mismo orden que los reportados en bibliografía [48, 50].

3.5.2.2 Cálculo de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de Pt sobre CV

Como se ha indicado anteriormente, dado que los resultados de la electrodeposición de Pt sobre CV corresponden a un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, se empleó del modelo de Heerman y Tarallo [16] para calcular los parámetros cinéticos A y N_0 . Los mismos son presentados en la tabla 3.4, y se observa que tanto la velocidad de nucleación como el número de sitios activos se incrementa a medida que se el potencial se modifica a valores más negativos.

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos calculados para la deposición de Pt sobre CV.

E / mV	A / s^{-1}	N_0 / cm^{-2}
-270	16,6	$6,78 \times 10^6$
-250	11,8	$6,18 \times 10^6$
-200	11,0	$2,52 \times 10^6$
-180	10,0	$1,32 \times 10^6$
-100	7,4	$9,50 \times 10^5$

De los datos de la dependencia de A vs E (figura 3.45) se pudo calcular, aplicando la teoría atomística de la nucleación [17-19], el número de átomos del núcleo crítico, obteniéndose un valor de $n_k \approx 0$. El mismo resultado fue obtenido para la electrodeposición de Pt sobre HOPG.

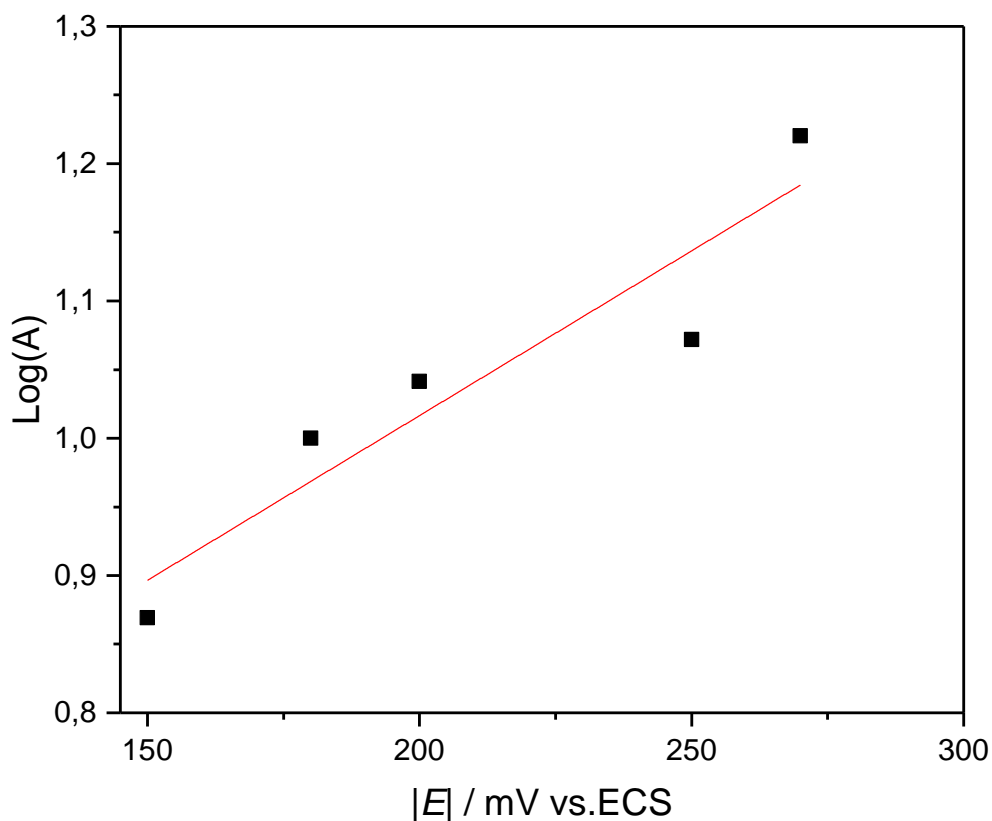


Figura 3.45. Dependencia de la constante de velocidad de nucleación, A , con el potencial aplicado, E .

Ajuste realizado para calcular el número crítico aplicando la teoría atomística.

3.5.3 Deposición espontánea de Pt sobre CV

Al igual que para el caso del sustrato de HOPG, se estudió la deposición espontánea del Pt sobre el CV, analizando el potencial a circuito abierto a diferentes tiempos de inmersión. Las estructuras obtenidas se caracterizaron usando AFM y SEM-EDX, y finalmente se estudió el comportamiento electroquímico de las estructuras generadas mediante voltamperometría cíclica.

3.5.3.1 Análisis del potencial a circuito abierto

Se ha establecido que para el caso del HOPG, el Pt se deposita de forma espontánea, siendo las funcionalidades incompletamente oxidadas presentes en el sustrato, la fuerza impulsora para la posterior reducción de los iones metálicos [36]. Teniendo en cuenta, según los resultados mostrados en la presente tesis, el mayor número de defectos superficiales y una mejor actividad electroquímica del CV comparado con el HOPG, se puede sospechar que este fenómeno también tiene lugar sobre la superficie del carbón vítreo. Para evaluar esta hipótesis, se midió el potencial a circuito abierto (E_{OCP}) del CV sumergido en una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 a diferentes tiempos de inmersión.

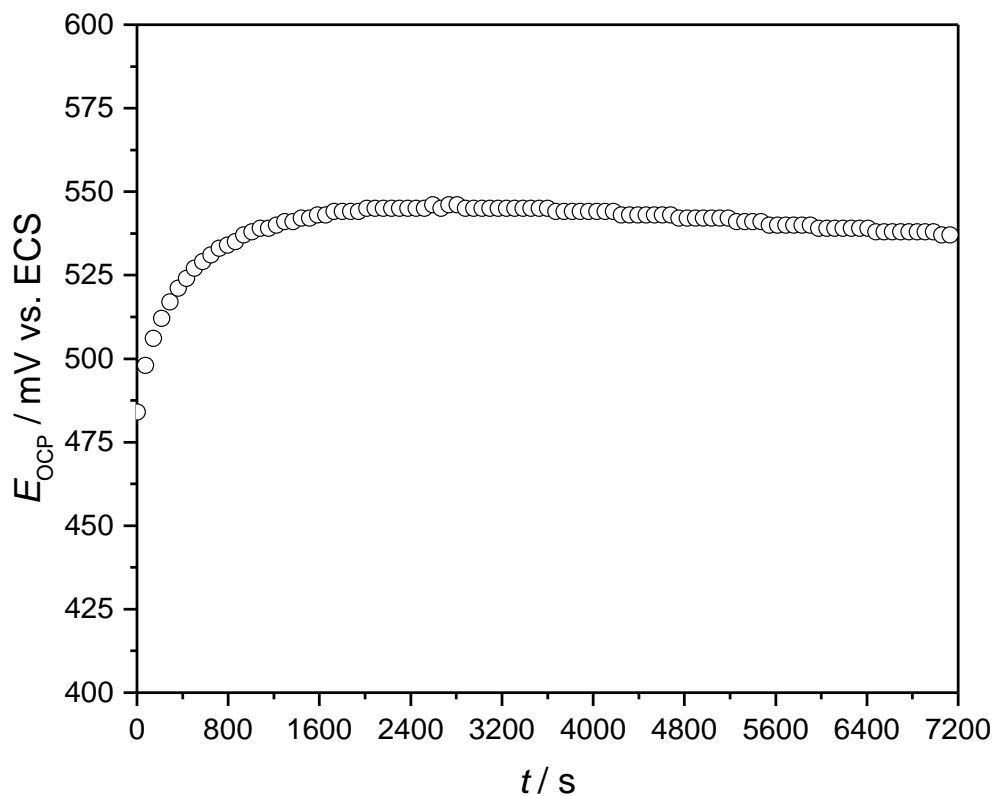


Figura 3.46. Evolución temporal del potencial a circuito abierto (E_{OCP}) para el CV sumergido en una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 .

En la figura 3.46 se observa la evolución temporal del potencial a circuito abierto luego de 2 h de inmersión en la solución de ácido hexacloroplatínico para un experimento. En todos los casos estudiados, el potencial se estabilizó en el rango $520 \leq E_{\text{OCP}} / \text{mV} \leq 575$, valores que están cerca de los reportados para las cuplas $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ y $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$, como se indica en las ecuaciones 3.11 y 3.12. Por lo tanto, las curvas $E_{\text{OCP}}-t$ revelan que la reducción del Pt se está llevando a cabo de manera espontánea sobre el sustrato de CV. La diferencia en los valores de potencial puede estar relacionada con la presencia del ion SO_4^{2-} , el cual promueve los procesos de reducción e incrementa la conductividad del electrolito [33], esta diferencia también puede interpretarse en términos de la actividad superficial. Sin embargo, los datos obtenidos en este trabajo están en buen acuerdo con los reportados para un electrodo de HOPG sumergido en 1mM H_2PtCl_6 sin electrolito soporte [37] y parecido al rango de potencial indicado para una solución 0,01 M H_2PtCl_6 en 0,1M HCl (560 mV-660 mV) [40]. Cabe destacar no hay información disponible sobre la deposición espontánea de Pt sobre CV con la que se puedan comparar los datos experimentales obtenidos, este hecho ha servido como punto de partida para el estudio de la deposición espontánea de Pt sobre carbón vítreo.

3.5.3.2 Estudio morfológico

Los depósitos obtenidos espontáneamente sobre CV fueron caracterizados por AFM *ex-situ* y SEM-EDX. Luego de 200 s de inmersión del CV en la solución cloroplatínica, se apreció poca cantidad de nanopartículas de Pt sobre la superficie, pero luego de un tiempo de inmersión de 7200 s (2 h), las imágenes AFM (figura 3.47) muestran zonas altamente cubiertas por nanocristales formando segmentos hemisféricos, ubicados principalmente sobre las líneas de pulido del sustrato. Los mismos presentan distintos tamaños, con diámetros que oscilan entre 77 nm y 550 nm y alturas entre 50 y 150 nm

(figuras 3.45.a y 3.45.b). De todos modos, cabe señalar que la mayoría de las partículas poseen un tamaño inferior a 150 nm.

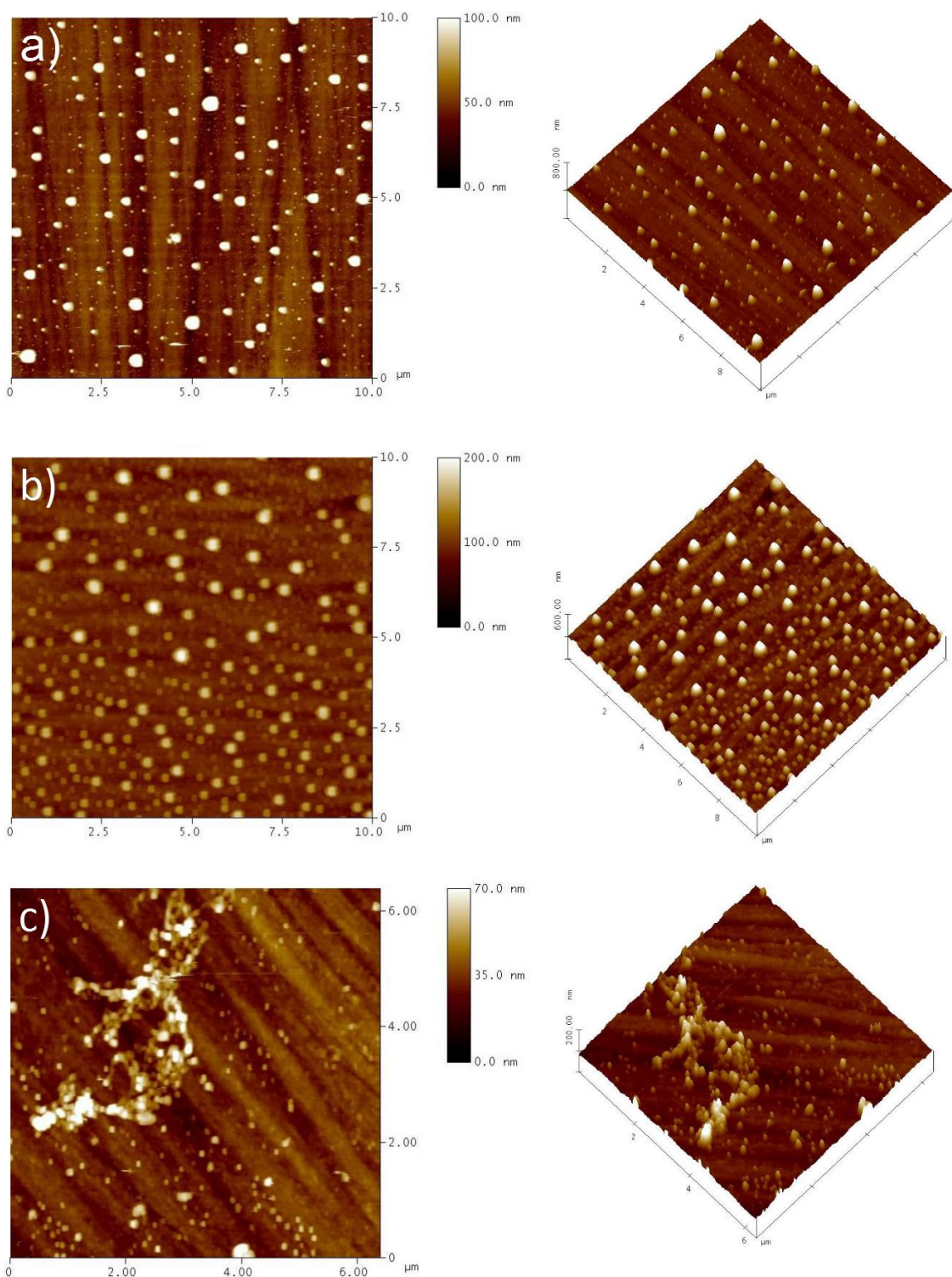


Figura 3.47. Imágenes AFM los depósitos de Pt sobre CV obtenidos por deposición espontánea luego de 2 h de inmersión.

Las imágenes de AFM corroboran el mecanismo de nucleación progresivo mostrando cristales de Pt irregulares distribuidos al azar sobre la superficie de CV, con tamaños diferentes y características morfológicas 3D. También se observaron en las imágenes de AFM (figura 3.47.c), al igual que en el HOPG (cf. figura 3.25.a) agregados interconectados de partículas, los cuales son similares a los depósitos de Pt en forma de anillos difusos encontrados luego de 1 min de inmersión del electrodo de HOPG en la solución cloroplatínica [36], y a los generados vía sol-gel e impregnando una superficie de sílica [53].

Un hecho interesante, es que junto con las nanopartículas se hallaron también sobre la superficie aglomerados de Pt de mayor tamaño con morfología dendrítica como los que se muestran en la figura 3.48. Algunos presentan un diámetro cercano a 2 μm (figura 3.48.a) y en otros casos, como se evidencia en la figura 3.48.b, estas estructuras poseen un tamaño de 11,4 μm de ancho y una longitud mayor a 12 μm . La formación de dendritas de Pt sobre CV, con forma similar, ha sido reportada anteriormente y se considera como un proceso secundario al de deposición de las partículas [54].

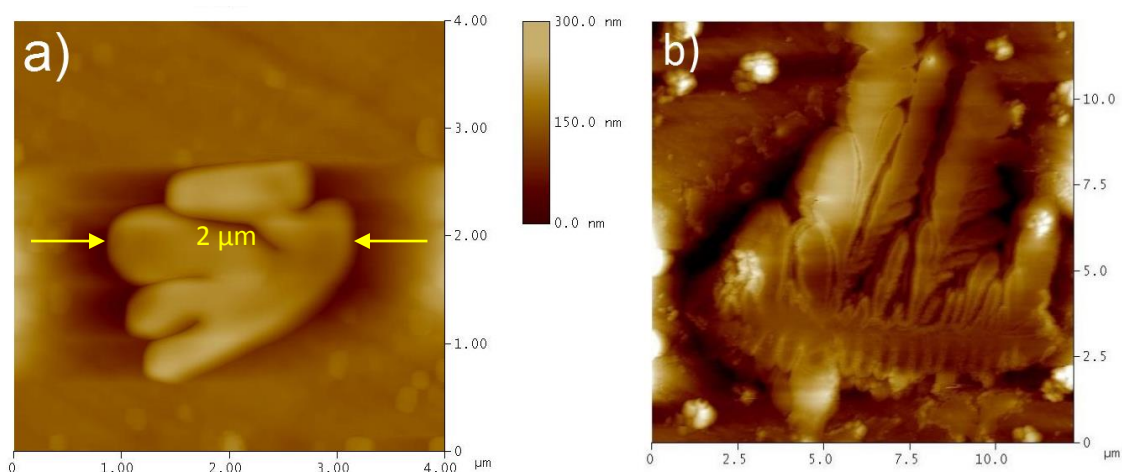


Figura 3.48. Imágenes AFM de los depósitos dendríticos de Pt sobre CV obtenidos luego de 2 h de inmersión.

La presencia de depósitos de Pt de forma dendrítica sobre la superficie del CV fue corroborado por la microscopía SEM (figura 3.49.a). Además, se observó que las partículas hemisféricas de mayor tamaño presentan rugosidad superficial (fig. 3.49.b). El análisis por EDX (fig. 3.49.c) confirmó la naturaleza de ambos tipos de estructuras y también reveló la existencia de C proveniente del sustrato y O derivado de óxidos superficiales.

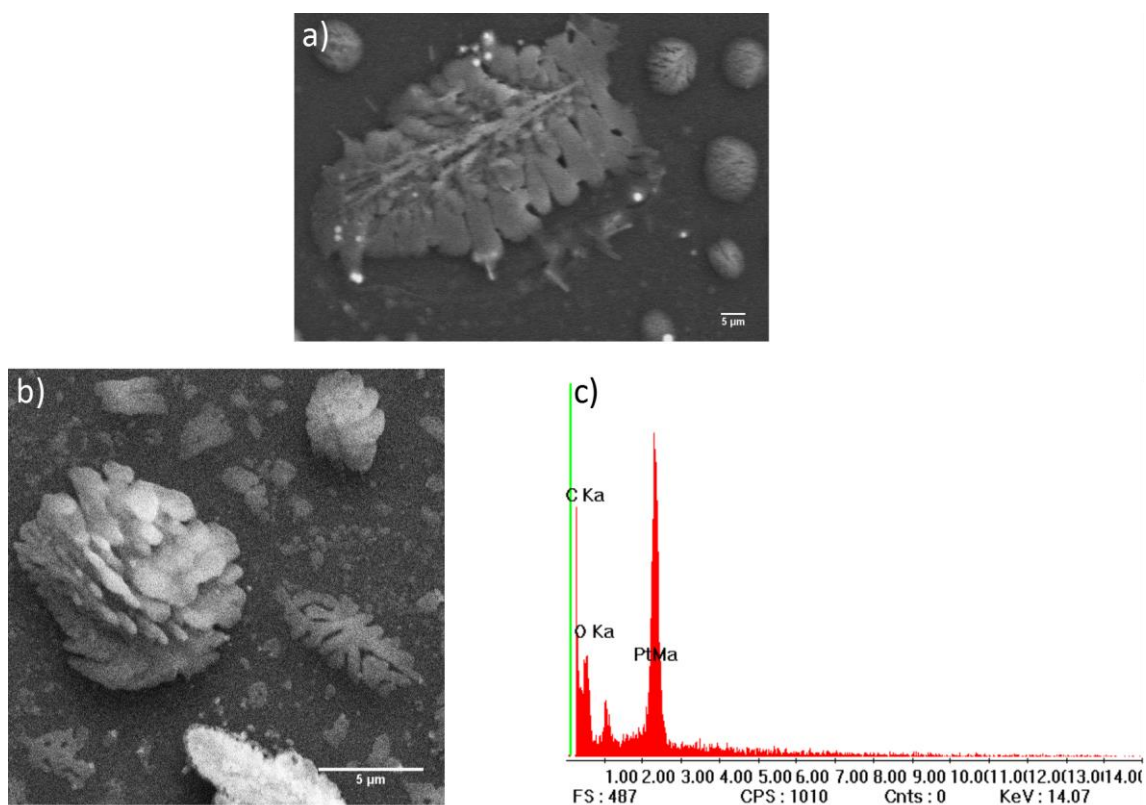


Figura 3.49. Micrografías SEM de los depósitos dendríticos de Pt sobre CV obtenidos luego de 2 h de inmersión: a) 1500 X, b) 10000 X y c) espectro EDX.

3.5.3.3 Estudio electroquímico de los electrodos modificados

El comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con Pt fue evaluado por voltamperometría cíclica en una solución 0,5 M de H_2SO_4 . En la figura 3.50 se muestra el voltamperograma cíclico del electrodo de carbón vítreo modificado con Pt

luego de 2 h de deposición espontánea. En esta figura se observa un comportamiento similar al del Pt policristalino (recuadro de la figura 3.50) con la diferencia que no se observan de manera definida, en la región de valores de potencial más negativos, los picos correspondientes a la adsorción (débil y fuerte) y desorción del hidrógeno, esto puede deberse a una área superficial no muy grande relacionada con las partículas de gran tamaño [54] observadas por AFM y SEM. Además se observó el pico catódico de reducción de los óxidos de Pt, presentando su máximo cerca de 500 mV. Finalmente, el pico anódico observado en 400 mV puede relacionarse con la formación de grupos funcionales, tales como alcohol, quinonas y carboxilos en la superficie del sustrato, vale decir que este llamado “pico de quinona” es característico de sustratos de CV oxidados [53].

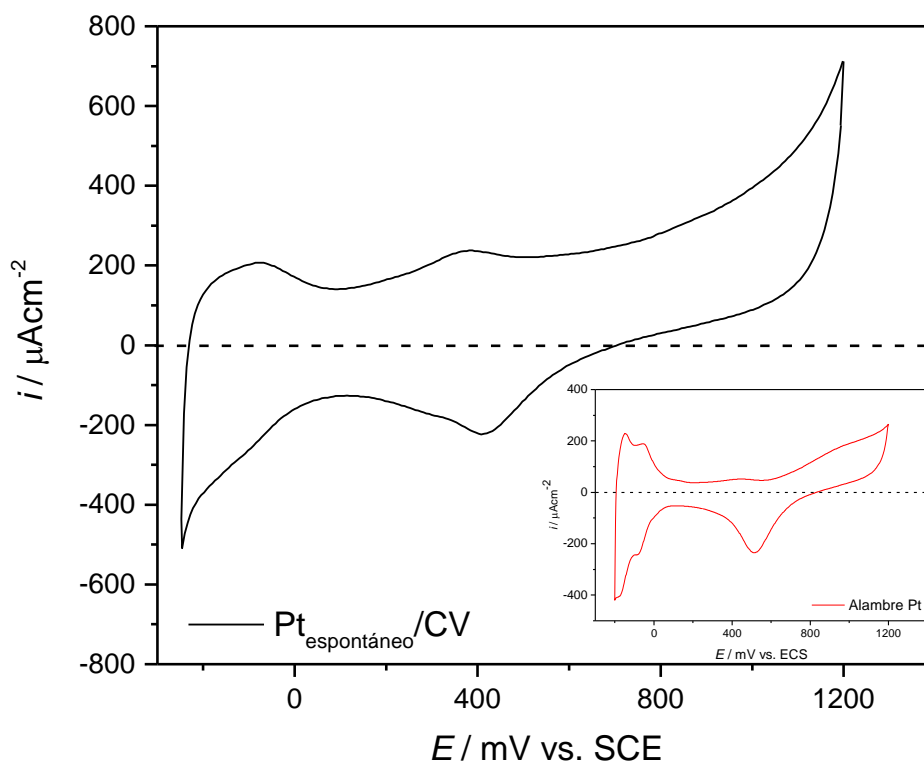


Figura 3.50. Voltamperograma cíclico en 0,5 M H_2SO_4 de la superficie de CV modificado con Pt depositado espontáneamente por 2 h. En el recuadro, respuesta voltamperométrica de un alambre de Pt policristalino. $|dE/dt| = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Con el fin de analizar en forma cualitativa, el efecto electrocatalítico de las partículas de Pt formadas espontáneamente sobre CV hacia la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se evaluó el comportamiento de estas estructuras mediante voltamperometría cíclica en una solución 0,5 M H_2SO_4 . La respuesta voltamperométrica se presenta en la figura 3.51, evidenciándose que la reacción de desprendimiento de hidrógeno ocurre a potenciales más positivos para el caso del electrodo modificado con partículas de Pt que para el electrodo libre de depósitos. Se observó que con distintos tiempos de inmersión (200 s y 2 h) hay una diferencia de potencial apreciable en la que se produce esta reacción, encontrándose una diferencia de hasta 420 mV comparado con el CV sin modificar.

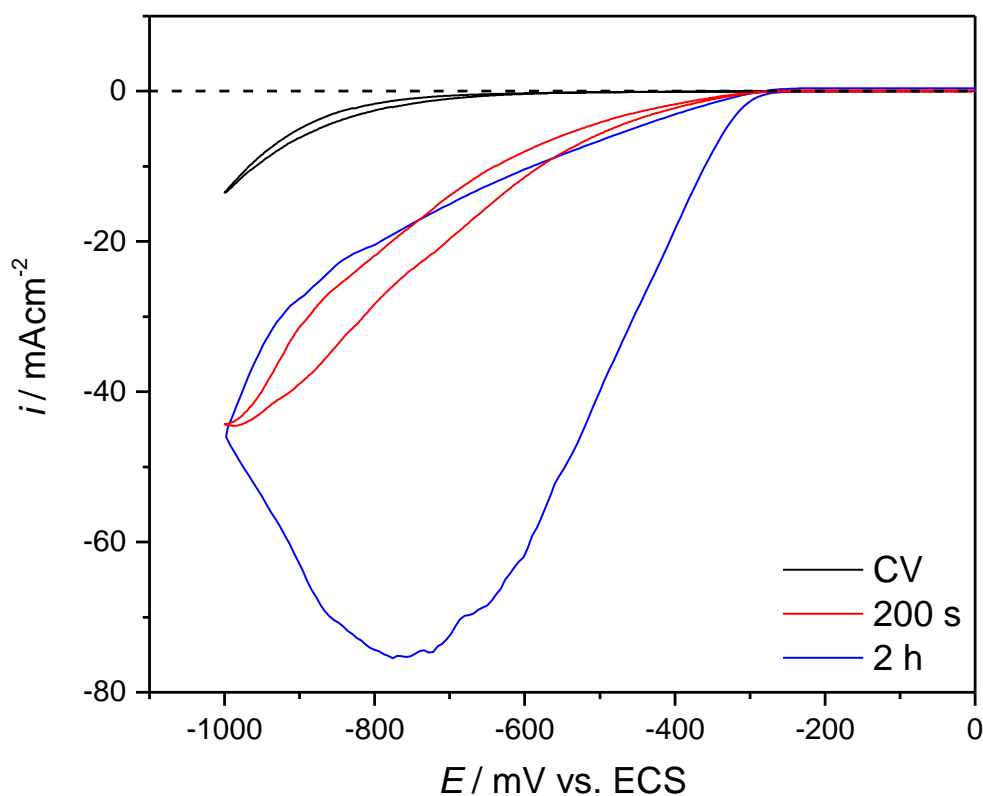


Figura 3.51. Voltamperograma cíclico de CV y modificado con Pt a diferentes tiempos. $|dE/dt|=10 \text{ mVs}^{-1}$.

La presencia de una mayor cantidad de depósitos de Pt ($t_{\text{dep}} = 2$ h) sobre el sustrato de CV conduce a una densidad de corriente mayor, con una distribución de tamaños no uniforme, y debido a que no se puede controlar fácilmente el crecimiento de las partículas por deposición espontánea, no sería conveniente su aplicación como material electrocatalizador.

3.6 Formación del sistema bimetálico Pt/Au sobre carbón vítreo

Luego de investigar la formación de los sistemas individuales Pt/SC y Au/SC, se procedió a analizar la preparación de nanopartículas de Pt/Au sobre carbón vítreo mediante la técnica de desplazamiento galvánico [55]. Los resultados obtenidos se presentan en esta sección, en la cual se incluyen inicialmente algunos lineamientos de la técnica utilizada, explicada en detalle en la sección 1.4.3. El primer paso de esta técnica, SLRR, consiste en depositar una capa a subpotencial (UPD) de un metal M , donde la variación en el subpotencial de deposición determina el grado de recubrimiento, pudiéndose formar hasta una monocapa de M sobre un sustrato S . En el segundo paso, la capa de M es reemplazada por un metal más noble, P , mediante un proceso de deposición espontánea. El procedimiento puede repetirse varias veces para obtener un depósito de varias capas de P sobre S . El remplazo de M ocurre mediante un proceso redox espontáneo e irreversible en donde la capa de UPD es disuelta oxidativamente por cationes de metales más nobles, los cuales son simultáneamente reducidos y depositados. El metal sustrato S tiene que ser más noble que el metal que se reduce (P) para evitar ser oxidado. La reacción redox puede ser descrita por la siguiente ecuación:



donde M^0_{UPD} representa un adátomo metálico de UPD sobre la superficie del electrodo, S , y P^{z+} es un catión de metal noble con carga $z+$ y valencia z . M^{m+} representa el catión metálico en solución obtenido luego de la oxidación del adátomo de UPD, y P^0 es el átomo de metal noble depositado en el proceso redox.

En la presente tesis se formaron depósitos de Au sobre CV aplicando un pulso a un sobrepotencial $\eta=-417$ mV durante un $t_{\text{dep}}= 20$ s y 30 min. Con estas condiciones se produjeron depósitos dispersos y de tamaño uniforme como se mostró en la sección 3.4.3. Para la formación de nanopartículas de Pt se utilizó el Cu como “template”. Los estudios voltamperométricos y de deposición de Cu a subpotencial fueron llevados a cabo usando una solución 1 mM $\text{CuSO}_4 + 0,1$ M H_2SO_4 .

3.6.1 Estudios voltamperométricos

3.6.1.1 Sistema Cu/CV

Como primera medida, se estudió el comportamiento voltamperométrico del CV en una solución 1 mM $\text{CuSO}_4 + 0,1$ M H_2SO_4 con el fin de determinar las zonas correspondientes a la deposición y disolución del Cu. En la figura 3.52 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido, el cual presenta la forma típica para este sistema en solución ácida [56, 57], evidenciándose un pico de densidad de corriente con un máximo cerca de $-0,5$ V durante el barrido catódico, que corresponde a la reducción de los iones Cu^{2+} en un régimen de control difusional. Durante el barrido anódico, se observa un pico con un máximo en $0,1$ V asociado a la disolución de los depósitos de Cu formados previamente [57]. La curva correspondiente al segundo ciclo también se muestra en la figura 3.52, encontrándose que los picos de deposición/disolución metálica aparecen en las mismas regiones de potencial que en el primer ciclo. Por tanto, se puede inferir que

el Cu depositado en el primer ciclo es disuelto totalmente. Además, no se observaron picos adicionales relacionados con otros procesos, en el rango de potencial estudiado.

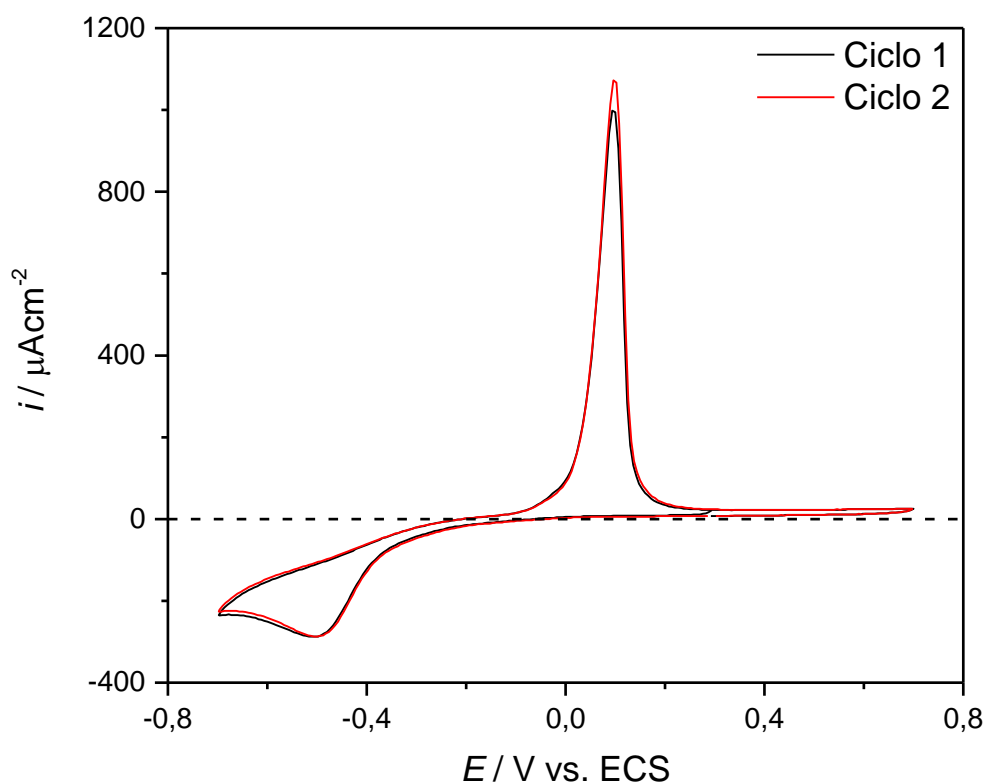


Figura 3.52. Voltamperograma cíclico del sistema CV/1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

3.6.1.2 Sistema Cu/CV modificado con Au

El carbón vítreo fue modificado con Au usando un pulso a un sobrepotencial $\eta = -417 \text{ mV}$ y $t_{\text{dep}} = 20 \text{ s}$ y 30 min . En la respuesta voltamperométrica de estos sistemas se detectaron picos de densidad de corriente a valores de potencial más positivos que al potencial de equilibrio calculado con la ecuación de Nernst para este sistema ($E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 7,5 \text{ mV}$), los cuales son consistentes con la formación por UPD del Cu sobre Au soportado en sustratos carbonosos [58, 59].

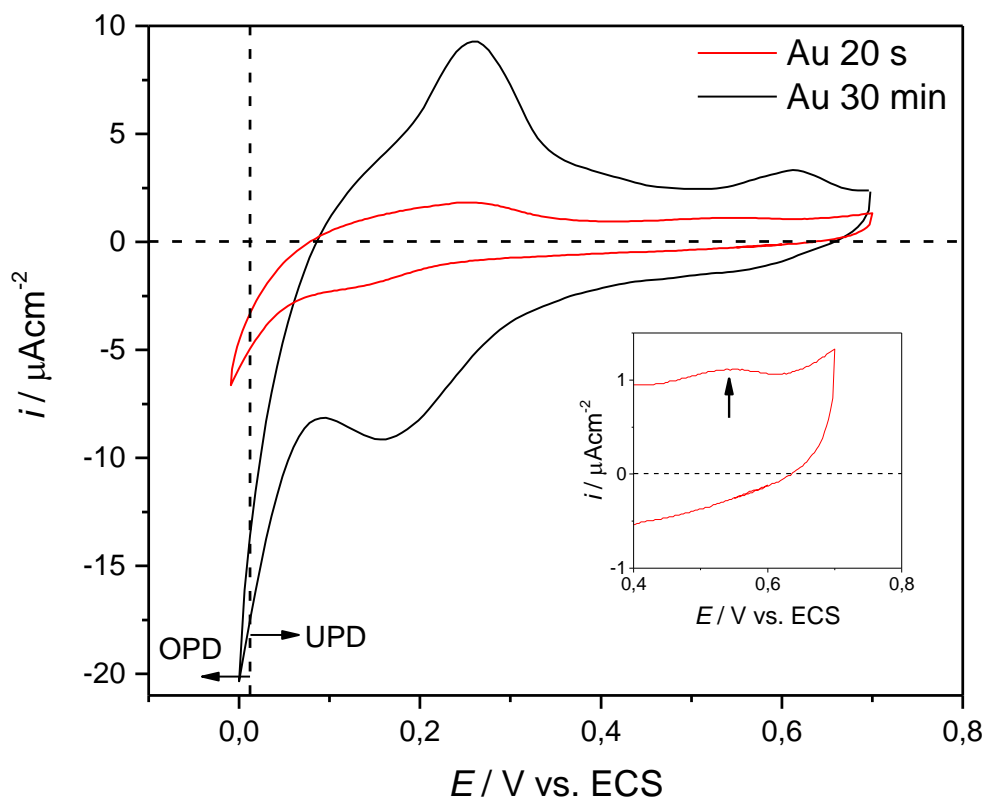


Figura 3.53. Respuesta voltamperométrica del CV modificado con depósitos de Au formados a $\eta = -417$ mV por: 20 s (línea roja) y 30 min (línea negra), en 1 mM $\text{CuSO}_4 + 0,1$ M H_2SO_4 . Línea punteada vertical $E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$. $|dE/dt| = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

En la curva obtenida para el electrodo de CV modificado con nanopartículas de Au luego de 20 s de deposición (curva roja en la figura 3.53), se observa durante el barrido de potencial en sentido negativo, la presencia de un pico de densidad de corriente poco definido a partir de ~ 200 mV, previo al correspondiente a la deposición masiva de Cu sobre la superficie [56, 57], el cual está relacionado al UPD de cobre sobre las nanopartículas Au de tamaño reducido [58]. En el barrido anódico se aprecia un pico a un potencial cercano a 250 mV y otro más pequeño cerca de 600 mV, que corresponden a la disolución del cobre UPD. Para los depósitos de Au formados durante 30 min, se observaron en el voltamperograma cíclico de la figura 3.53 (línea negra) los

picos de deposición y disolución UPD en los mismos potenciales que para los depósitos generados con 20 s de Au, pero con mayor intensidad. Este comportamiento es de esperarse ya que la presencia de una mayor cantidad de cristales de Au, incrementa los sitios sobre los cuales puede adsorberse el Cu.

3.6.2 Estudio de UPD de Cu sobre Au

Con el fin de obtener las condiciones óptimas de tiempo y potencial de deposición de cobre sobre los diferentes depósitos de Au, y garantizar así el mayor recubrimiento sobre ellos, se estudió el efecto del subpotencial con el tiempo analizando la carga depositada. Para el Cu fue depositado en la región de potencial UPD $10 \leq E_{UPD} / \text{mV} \leq 180$, con el límite catódico lo suficientemente positivo para no alcanzar el potencial a partir del cual ocurre la deposición masiva del Cu ($E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 7,5 \text{ mV}$). Los depósitos de Cu se prepararon a diferentes tiempos entre 5 s y 420 s, calculándose la carga depositada a partir de los espectros de desorción. Este estudio se realizó para el caso de cristales de Au a tiempos de deposición cortos y largos, a saber, 20 s y 30 min, respectivamente.

La figura 3.54 muestra el efecto del tiempo de la deposición sobre las cargas de disolución a diferentes subpotenciales. En todos los casos se observa que después de 60 s, no hay una diferencia apreciable en las cargas de Cu dentro de la zona de subpotenciales, alcanzándose, un máximo que es independiente del tiempo [59, 60]. Para el depósito de Au de 20 s (figura 3.54.a), este valor se alcanza luego de 300 s; para el depósito de Au de 30 min (figura 3.54.b), la carga se estabiliza igualmente a 300 s, pero tiende a haber menos diferencia de carga en los tiempos a medida que el potencial se hace más negativo. En ambos casos, para potenciales menores a 10 mV (no mostrado

en la figura) pudo notarse que la carga no se hace estable a los tiempos de deposición usados, esto debido a la influencia de la deposición a sobrepotencial (OPD) que comienza a llevarse a cabo sobre el electrodo.

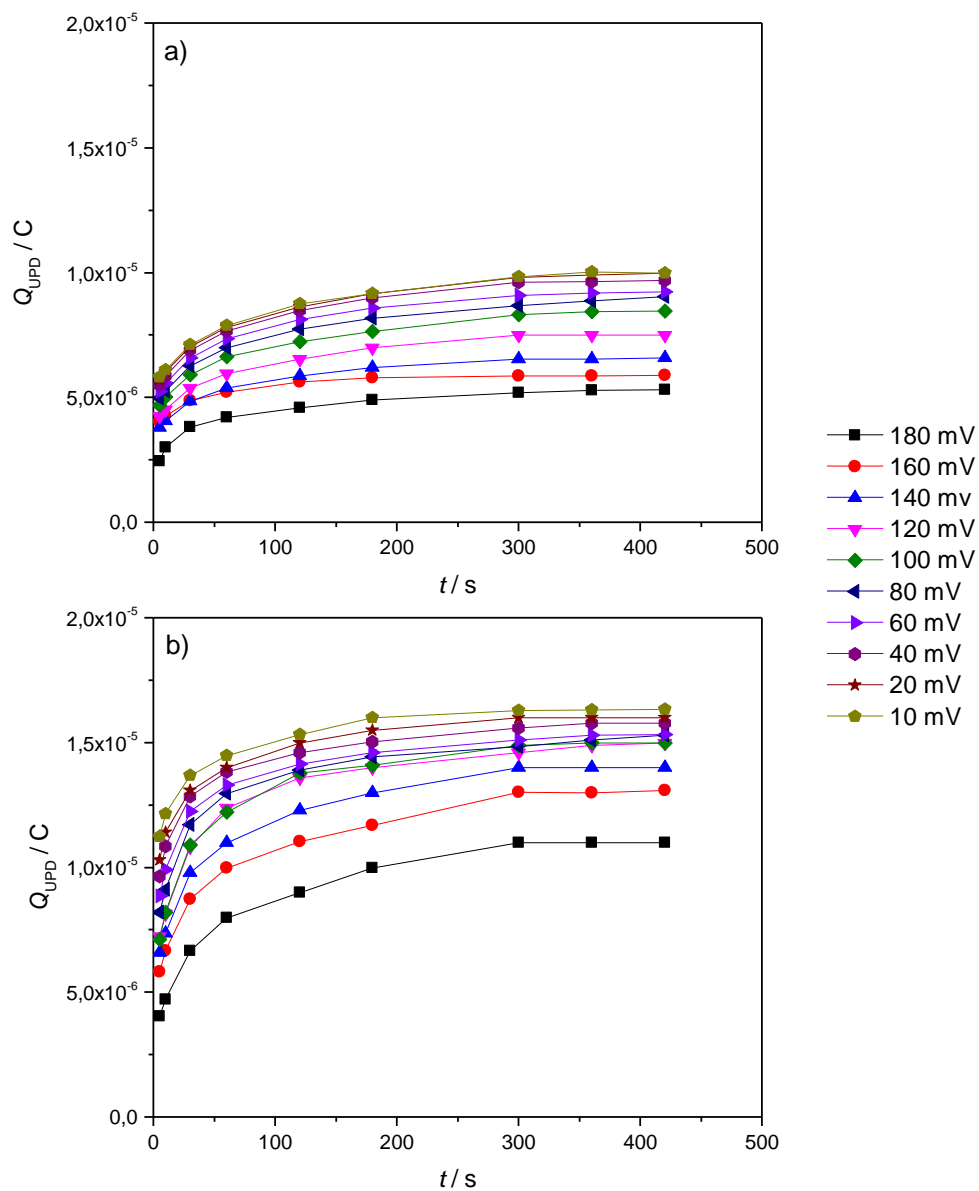


Figura 3.54. Gráficos de carga vs. tiempo de deposición para diferentes subpotenciales para el CV modificado con partículas de Au depositadas por: a) 20 s y b) 30 min.

En base a los gráficos anteriores, para ambos casos, la condiciones de polarización utilizadas para la deposición de Cu fueron $E_{UPD} = 20$ mV y $t_{dep} = 360$ s.

3.6.3 Reemplazo redox de Cu por Pt

Luego de obtenidos los parámetros adecuados para el UPD de Cu sobre las nanopartículas de Au, se procedió a reemplazar el depósito de Cu por Pt mediante deposición espontánea. Para esto, se sumergió el electrodo modificado en una solución 1 mM H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 durante 10 min para que el Cu fuera reemplazado por el Pt. Debido al hecho que para depositar un átomo de Pt es necesario que dos átomos de Cu se disuelvan, la cantidad de Pt depositada por el reemplazo de una monocapa de Cu se limita a media monocapa [55].

En la figura 3.55 se muestra un esquema general de este proceso.

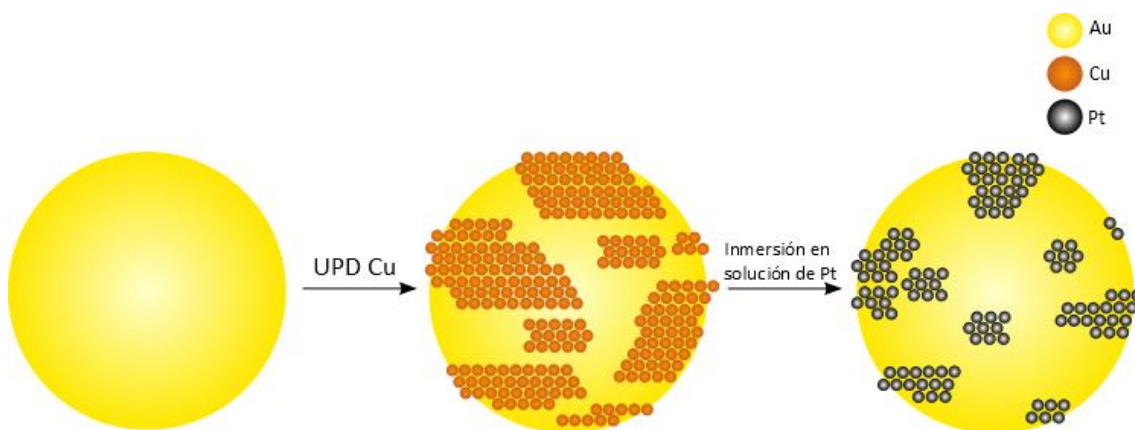


Figura 3.55. Esquema de la preparación de los depósitos de Pt sobre nanopartículas de Au.

El reemplazo redox fue seguido midiendo la variación del potencial a circuito abierto (E_{OCP}) con el tiempo, para tener un conocimiento inicial del mecanismo de la deposición espontánea de Pt sobre las partículas de Au. Los resultados obtenidos en todos los casos mostraron potenciales comprendidos entre de $600 \leq E_{\text{OCP-SLRR}} / \text{mV} \leq 660$, similar a los reportados en bibliografía para el reemplazo de Pt vía SLRR de $\text{Cu}_{\text{UPD}}/\text{Au}(111)$, tanto por teoría como por experimento ($E_{\text{OCP}} \approx 650 \text{ mV vs ECS}$) [61]. La

figura 3.56 muestra la evolución en el tiempo del E_{OCP} luego de la inmersión en la solución de ácido hexacloroplatínico para uno de los experimentos. Cabe destacar que el valor del potencial a circuito abierto registrado en estos casos difiere hasta en 100 - 150 mV, más positivo que el correspondiente a la deposición espontánea de Pt sobre CV (figura 3.56) (ver sección 3.5.3.1), por lo que se puede decir que, para este caso, es muy poco probable que hubiera deposición espontánea de Pt sobre CV.

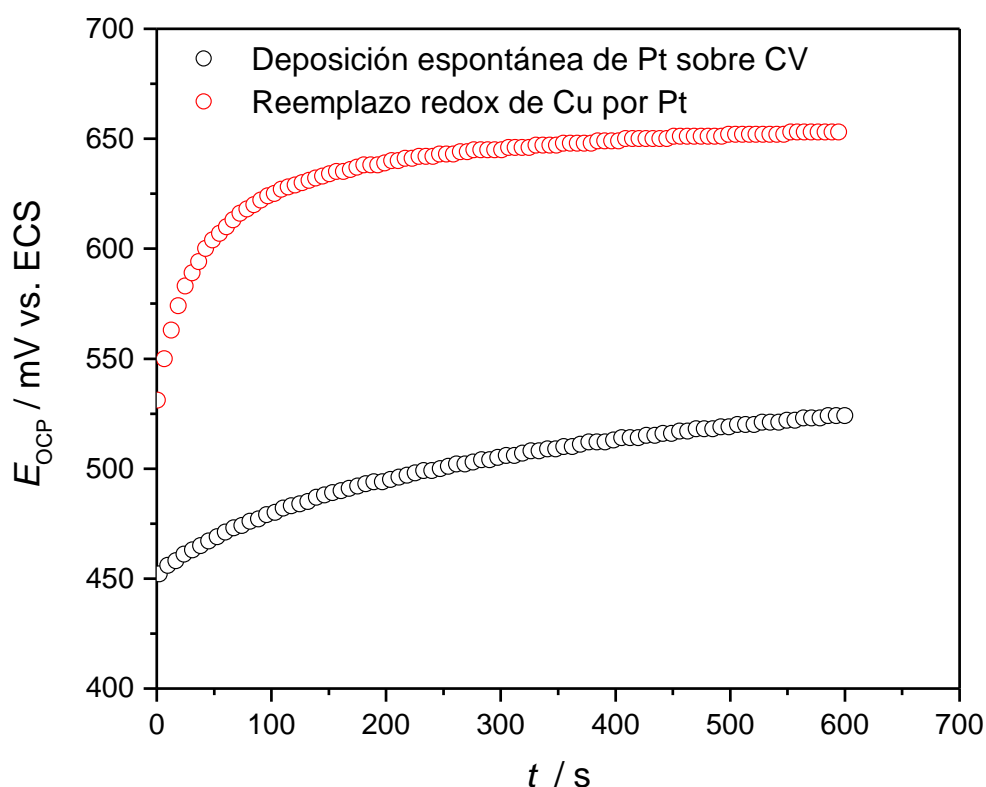
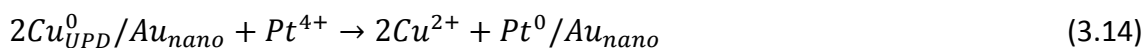


Figura 3.56. Comparación de la evolución temporal del potencial a circuito abierto entre el reemplazo redox de Cu por Pt y la deposición espontánea de Pt sobre CV.

En base a lo señalado anteriormente, la ecuación 3.13 puede ser escrita así:



Por otro lado, como la cantidad de Pt depositada por el reemplazo del depósito de Cu se limita a mitad del mismo, se procedió a realizar sucesivos depósitos UPD y

reemplazos posteriores. La figura 3.57 muestra la masa de Pt (W_{Pt}) depositada en cada ciclo de reemplazo, la cual se calculó usando el método propuesto por Amini y Khosravi [59] que usa la carga de Cu UPD y asumiendo una eficiencia del 100 % en el reemplazo, de aquí se tiene entonces:

$$W_{Pt} = 0,504 \mu\text{g mC}^{-1} * Q_{Cu\text{ UPD}} \quad (3.15)$$

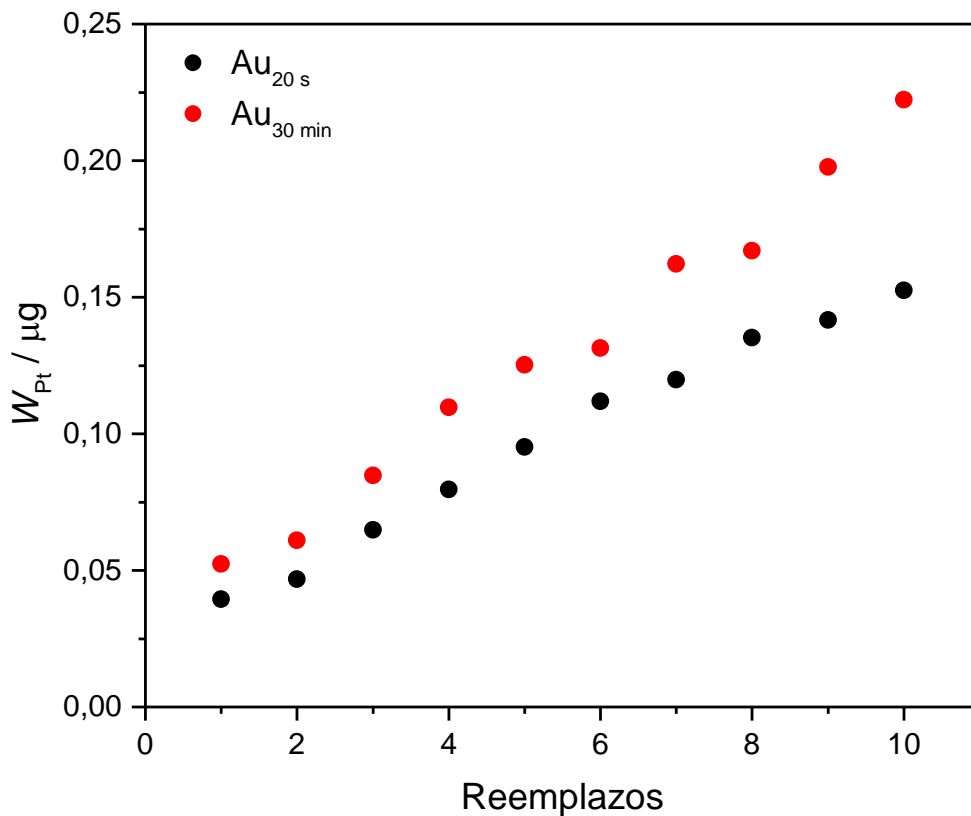


Figura 3.57. Variación de la masa de Pt depositado vs. número de reemplazos.

A medida que los ciclos de reemplazo aumentan, se observa que tanto para los depósitos de Au_{20s} y Au_{30min} la cantidad de Pt formado se incrementa casi linealmente con el número de ciclos de reemplazo siendo mayor para la muestra de Au_{30min}, en este caso el Cu UPD se deposita sobre un número mayor de cristales de Au, permitiendo obtener luego del reemplazo redox, depósitos de Pt más dispersos y de poco tamaño,

umentando el área superficial, lo que resulta en un mejor comportamiento electroquímico [44, 47] como se observará en la próxima sección. Finalmente puede decirse que debido al hecho que el Cu presenta UPD tanto para el Au como para el Pt, es de esperarse que el comportamiento mostrado en la figura 3.56 se conserve ya que, si bien el procedimiento de reemplazos redox sucesivos forman películas delgadas de Pt (hasta una monocapa cada una), una porción del Pt se va depositando sobre los cristales previamente formados.

3.6.4 Estudios electroquímicos del sistema Pt-Au/CV

3.6.4.1 Voltamperometría cíclica

El comportamiento electroquímico de los sistemas bimetálicos Pt-Au sobre CV obtenidos por el método de SLRR se evaluó por voltamperometría cíclica en una solución 0,5 M de H_2SO_4 . La figura 3.58 muestra la respuesta voltamperométrica para el sistema $\text{Pt}_n\text{-Au}_{20\text{ s}}$, con $n=1-5$. Para las nanopartículas de Au depositadas por 20 s, luego de ser modificadas una vez con Pt ($\text{Pt}_1\text{Au/CV}$), se observó que los picos de densidad de corriente correspondientes a la oxidación (II) y reducción (I) de óxidos de Au (aprox. 0,9 V y 1,2 V, respectivamente) desaparecieron sin llegar a observarse picos relacionados con Pt. A partir del segundo reemplazo ($\text{Pt}_2\text{Au/CV}$) se pudo observar claramente la aparición de un nuevo pico de corriente (III) a $E \approx 0,4\text{ V}$, el cual es atribuido a la reducción de los óxidos de Pt. En el tercer reemplazo ($\text{Pt}_3\text{Au/CV}$) se observa nuevamente este pico, definiéndose mejor a medida que se incrementa el número de reemplazos. Durante el barrido anódico se evidencia notoriamente un aumento de la densidad de corriente relacionada con la oxidación de las partículas de Pt. Además, a medida que el número de ciclos aumenta, el pico de reducción se desplaza hacia valores más positivos, y que

resulta consistente con el comportamiento de nanopartículas de Pt-Au de tipo *core-shell* [62- 64].

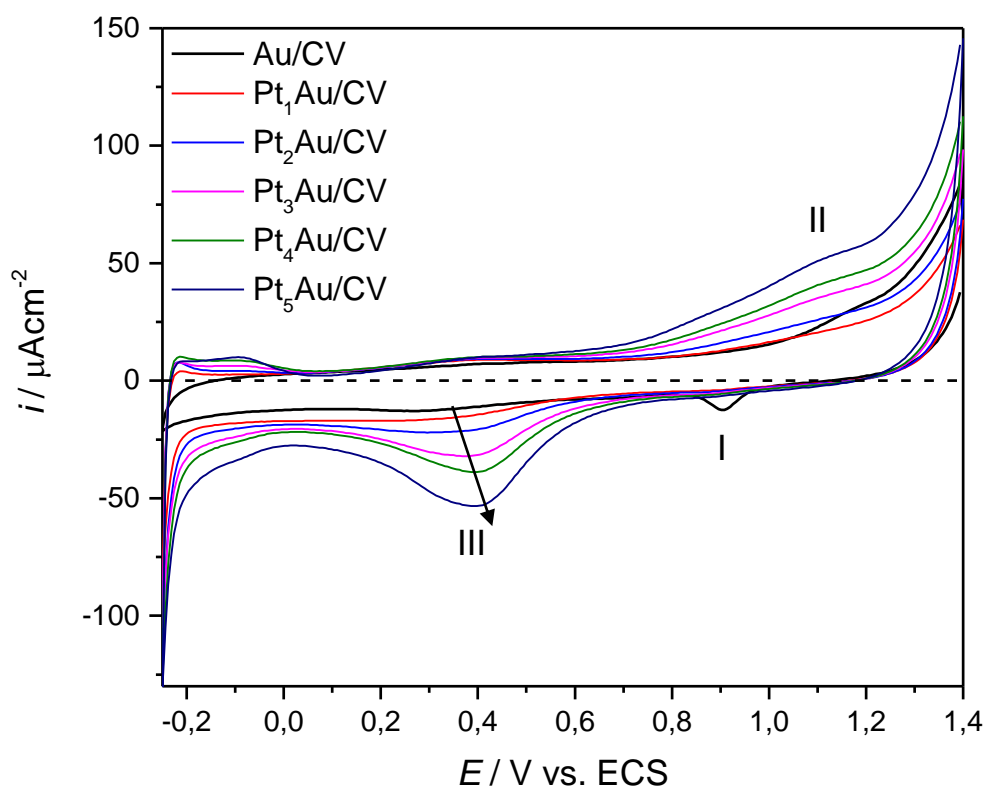


Figura 3.58. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt_n-Au₂₀s sobre CV en H₂SO₄ 0,5 M.

$$|dE/dt|=20 \text{ mVs}^{-1}.$$

Por otra parte, luego del segundo reemplazo también se observa a potenciales $E < 0 \text{ V}$, la densidad de corriente catódica correspondiente al inicio de la adsorción y desprendimiento de hidrógeno sobre Pt, región que se ve en mejor detalle en la figura 3.59. Este hecho indicaría que el par bimetálico Pt-Au facilita la adsorción y desprendimiento de hidrógeno.

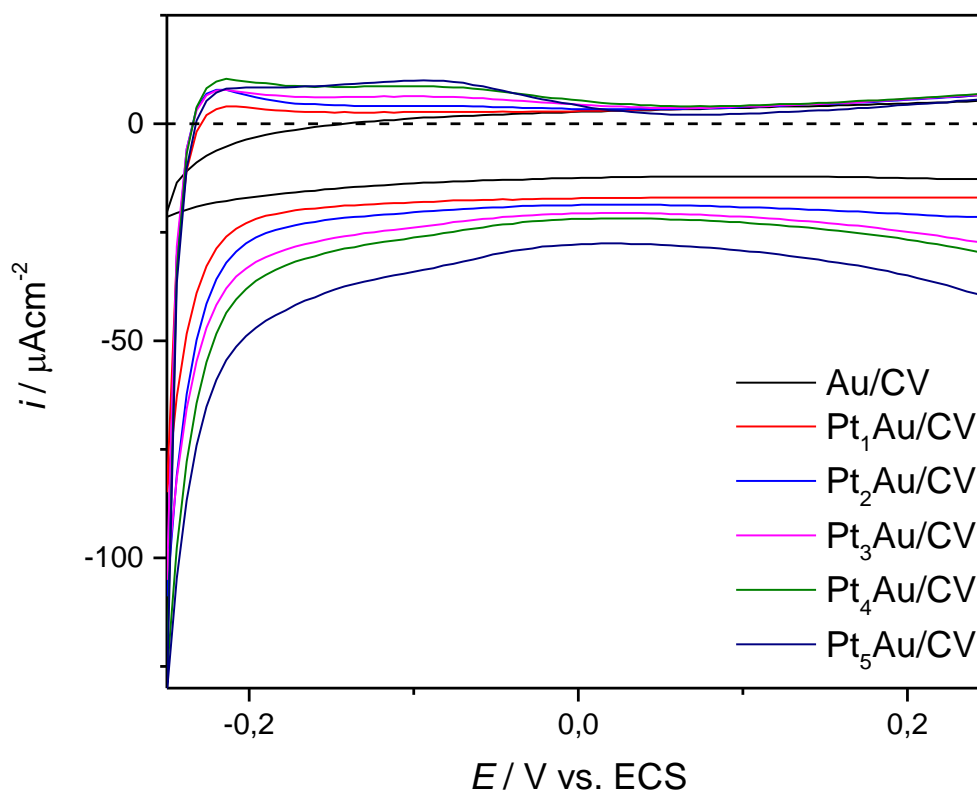


Figura 3.59. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de Pt_n-Au_{20s} sobre CV en 0,5 M H_2SO_4 , en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. $|dE/dt|=20 mVs^{-1}$.

Para el sistema Pt_n-Au_{30min} , la voltamperometría cíclica mostró un comportamiento similar al del sistema Pt_n-Au_{20s} (figura 3.58). Luego del primer reemplazo, pueden observarse los picos característicos del Pt, los cuales se acentúan a medida que aumenta el número de ciclos. Cabe destacar que luego de cinco reemplazos, aún se puede observar un aumento muy leve de la corriente catódica en la región correspondiente al del pico de reducción de los óxidos de Au (ca. 0,9 V), indicando que pueden persistir pequeñas zonas de Au aún no recubiertas con Pt.

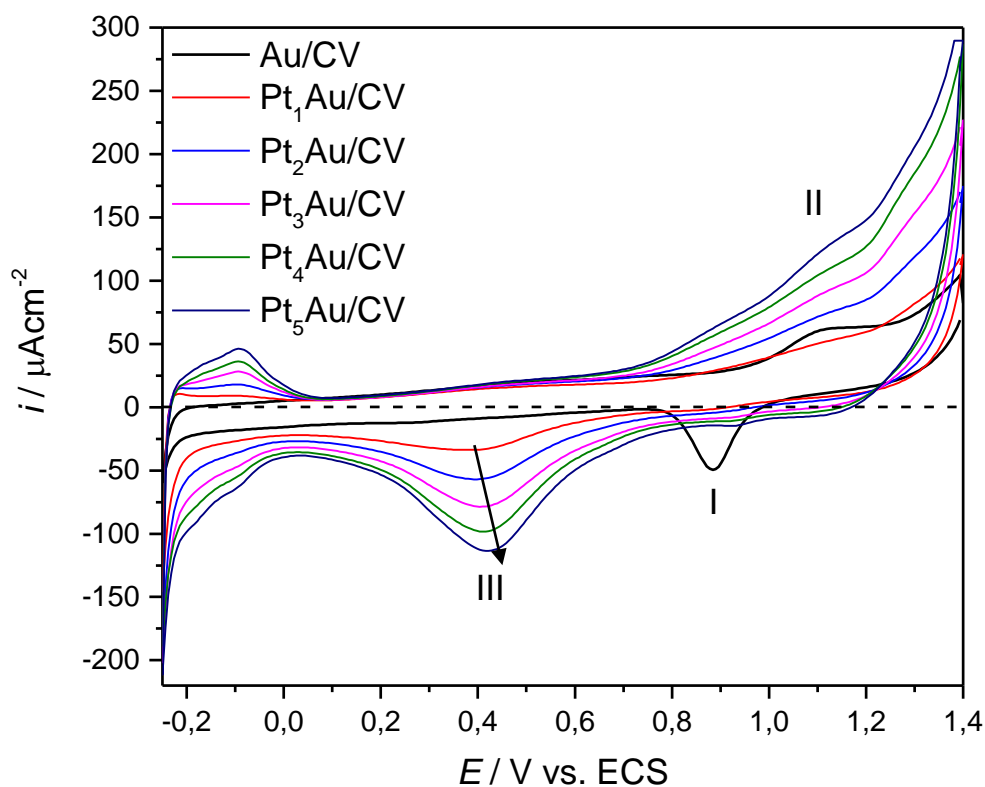


Figura 3.60. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetálicas de $\text{Pt}_n\text{-Au}_{30\text{ min}}$ sobre CV en 0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt|=20\text{ mVs}^{-1}$.

En la zona de potencial correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno, figura 3.61, se muestra que a medida aumentan los ciclos de reemplazo, los picos relacionados con la adsorción de hidrógeno aparecen a potenciales cada vez más positivos y desde el tercer reemplazo se observa la formación de un pico cercano a -0,07 V, que corresponde a la adsorción débil del hidrógeno; y a partir del cuarto reemplazo se observa también la aparición del pico de adsorción fuerte (ca. -0,13 V), en el quinto reemplazo estos picos aparecen de forma un poco más definida. También, a medida que se aumentaron los ciclos de reemplazo, se observó un incremento marcado en el pico anódico de desorción de hidrógeno cercano a -0,08 V.

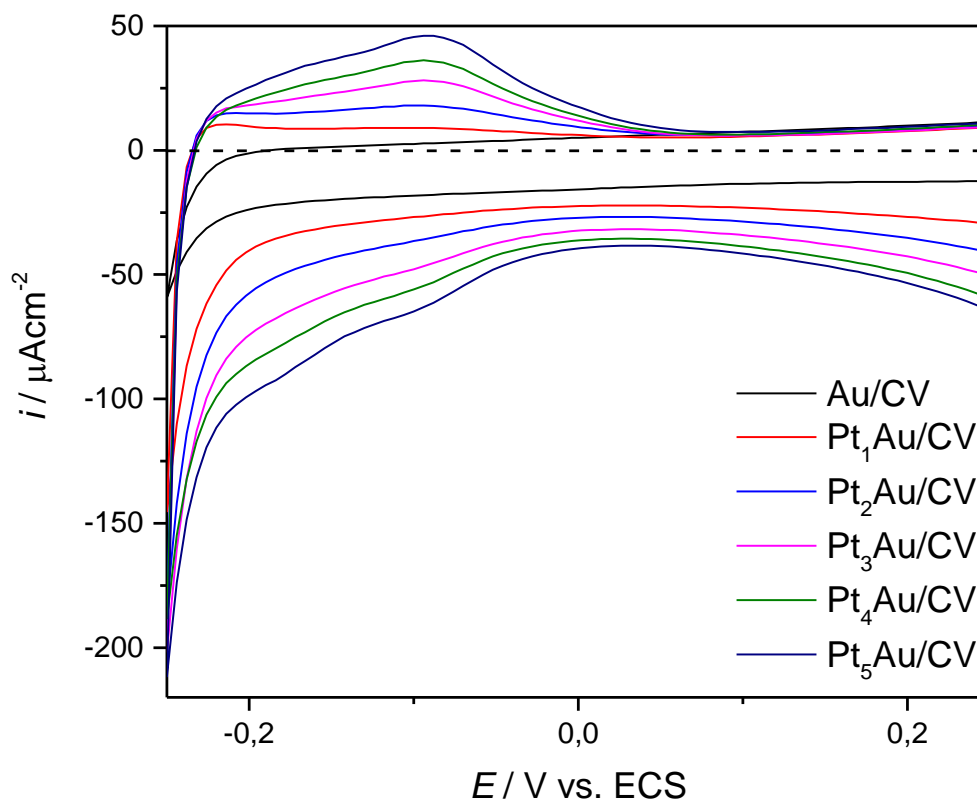


Figura 3.61. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas bimetalicas de Pt_n-Au_{30min} en H_2SO_4 0,5 M en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. $|dE/dt|=20 mVs^{-1}$.

Para ambos electrodos, Pt_n-Au_{20s}/CV y Pt_n-Au_{30min}/CV , pudo observarse también en los resultados voltamperométricos (ver figuras 3.58 y 3.60), que con el aumento de Pt depositado, el máximo del pico de reducción de los óxidos de Pt se desplaza hacia valores más positivos, este hecho ha sido reportado anteriormente [59, 63, 65] y es consistente con el comportamiento de nanopartículas tipo *core-shell* [64].

3.6.4.2 Efecto electrocatalítico de las nanoestructuras generadas

Debido a que la síntesis de nanopartículas bimetalicas despierta especial interés por sus potenciales aplicaciones en electrocatalisis, se procedió a analizar cualitativamente las propiedades electrocatalíticas de estos electrodos modificados Pt-

Au/CV mediante la técnica de voltamperometría cíclica. En esta sección se presentan estudios preliminares evaluando dicho efecto frente a la reacción de oxidación del metanol.

Es bien sabido que el Pt y sus aleaciones proveen buenas oportunidades para desarrollar electrocatalizadores para la reacción de oxidación del metanol en celdas de combustible [34, 66, 68], de reducción de oxígeno [69], y también para la reacción de desprendimiento de hidrógeno [70]. Sin embargo, una desventaja para la primera reacción es que este tipo de catalizador puede ser envenenado fácilmente por especies de CO que se adsorben fuertemente durante la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas. Recientemente, se ha demostrado que en nanopartículas tipo *core-shell* o aleaciones de Pt-Au, la oxidación de metanol se inicia a potenciales más bajos que sobre partículas de Pt en similares condiciones [59], sugiriendo un efecto sinérgico entre los dos metales (gran actividad catalítica del Pt y la alta tolerancia del Au al CO), lo cual hace necesario el estudio y desarrollo de estos sistemas bimetálicos.

En este caso, la actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Au/CV formados por vía electroquímica se evaluó cualitativamente por voltamperometría cíclica en una solución 1,0 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄. La figura 3.62 muestra las curvas potenciodinámicas para el sistema Pt_n-Au_{20s}/CV.

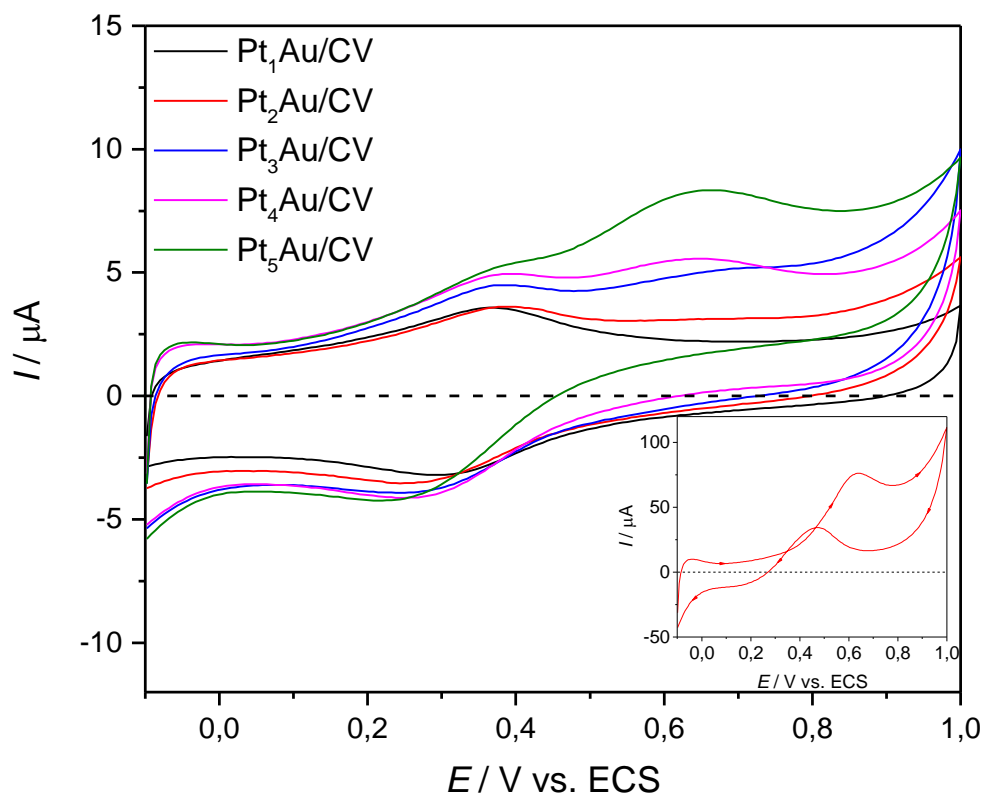


Figura 3.62. Voltamperograma cíclico del sistema Pt_n-Au_{20s} sobre CV en $1,0\text{ M } CH_3OH + 0,5\text{ M } H_2SO_4$. En el recuadro, respuesta voltamperométrica del electrodo de Pt policristalino. $|dE/dt|=50\text{ mVs}^{-1}$.

En la figura se observa que en el primer y segundo reemplazo (donde la cantidad de Pt sobre la superficie es pequeña) no se observaron los picos relacionados con a la oxidación del metanol en el voltamperograma, esto es, un pico de oxidación durante el barrido anódico a $E \approx 0,65\text{ V}$ y un pico de reactivación durante el barrido catódico a $E \approx 0,5\text{ V}$. A partir del tercer reemplazo se aprecia un leve incremento en la corriente en la región de potenciales $0,5 < E/V < 0,8$, y a partir del cuarto reemplazo se define un pico a un potencial cercano a $0,65\text{ V}$ que corresponde a la oxidación del metanol [67, 63]. Este pico se incrementa con el Pt depositado, tendiendo el voltamperograma a presentar características relativamente similares al mostrado en el recuadro de la figura y que corresponden a la oxidación de metanol sobre la superficie de Pt [66]. Este efecto se

aprecia mejor en la figura 3.63 que corresponde al voltamperograma de Pt_n-Au_{30min} , en el que, además del pico de oxidación de 0,65 V se puede apreciar un segundo pico cercano a 0,5 V en el barrido catódico y que corresponde a un pico de reactivación de la superficie [63]. Nuevamente, la forma y ubicación de los picos obtenidos son similares a los obtenidos para una superficie de Pt policristalino.

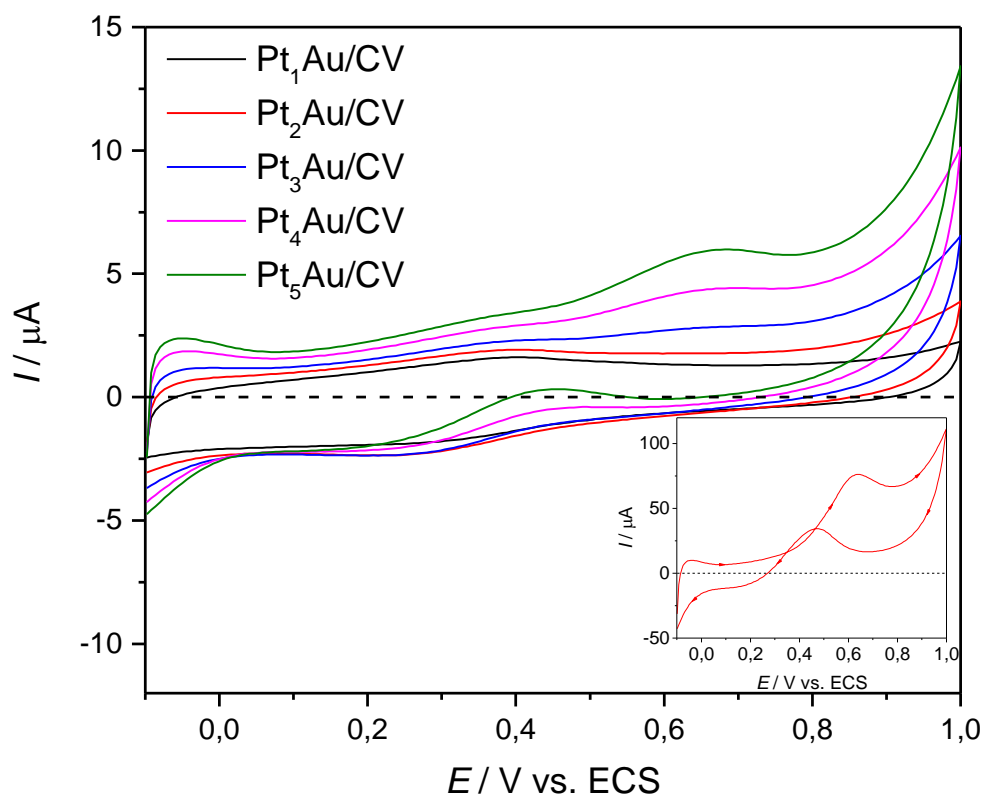


Figura 3.63. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas de Pt_n-Au_{30min} sobre CV en 1,0 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 . En el recuadro, respuesta voltamperométrica de Pt policristalino. $|dE/dt|=50\text{ mVs}^{-1}$.

En los gráficos anteriores se observa que actividad catalítica de los sistemas bimetalicos Pt_n-Au/CV aumenta con el número de reemplazos y es de esperarse que esta tendencia continúe hasta un punto en el cual toda la superficie de Au esté cubierta por Pt y desaparezca el efecto de este metal (Au) en el control de los agentes envenenantes del Pt, en consecuencia la actividad electrocatalítica se verá reducida. De todos modos,

se hace necesario estudios más detallados, los cuales escapan a los objetivos propuestos en esta tesis.

Finalmente, los sistemas bimetálicos obtenidos también presentaron actividad electrocatalítica frente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, como se muestra en las figuras 3.59, 3.61, 3.62 y 3.63.

Referencias

1. Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wlikinson, D.P.; *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
2. Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T.; *Appl. Catal. A-Gen.* 173 (1998) 259.
3. Zoski, C. (Ed.); *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier; Amsterdam; (2007).
4. Paredes, J.I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D.; *Carbon* 39 (2001) 476.
5. Zittel, H.E.; Miller, F.J.; *Anal. Chem.* 37 (1965) 200.
6. Dekansi, A.; Stevanović, J.; Stevanović, R.; Nikolić, B.Ž.; Jovanović, V.M.; *Carbon* 39 (2001) 1195.
7. Jenkins, G.M.; Kawamura, W.; *Nature* 231 (1971) 175.
8. Martín, H.; Carro, P.; Hernandez Creus, A.; Gonzalez, S.; Salvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *Langmuir* 13 (1997) 100.
9. Schmidt, U.; Donten, M.; Osteryoung, J.; *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2013.
10. Trejo, G.; Gil, A.F.; González, I.; *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3404.
11. Komsiyiska, L.; Staikov, G.; *Electrochim. Acta* 54 (2008) 168.
12. Paunovic, M.; Schlesinger, M.; *Fundamentals of electrochemical deposition*; 2a Ed.; John Wiley & Sons; New Jersey; (2006).
13. Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; Gamboa-Aldeco, M.; *Modern Electrochemistry*; Vol, 2A; 2a Ed.; Klower Academic / Plenum Publishers; New York (2000).
14. Scharifker, B.; Hills, G.; *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
15. Martín, H.; Carro, P.; Hernández Creus, A.; González, S.; Zalvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *Langmuir* 13 (1997) 100.

16. Heerman, L.; Tarallo, A.; *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 85.
17. Milchev, A.; Stoyanov, S.; Kaishev, R.; *Thin Solid Films* 22(1974) 255.
18. Milchev, A.; Soyakov, S.; *J. Electroanal. Chem.* 72 (1976) 33.
19. Milchev, A.; Tsakova, V.; *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 301.
20. Klapetek, P.; Nečas, D.; Anderson, C.; *Gwiddion user guide* (2014).
21. Penner, R.M.; *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3339.
22. Ueda, M.; Dietz, H.; Anders, A.; Kneppel, H.; Meixner, A.; Plieth, W.; *Electrochim. Acta* 48 (2002) 377.
23. Walter, E.C.; Murray, B.J.; Favier, F.; Kaltenpoth, G.; Grunze, M.; Penner, R.M.; *J. Phys. Chem B* 106 (2002) 11407.
24. Walter, E.C.; Zach, M.P.; Favier, F.; Murray, B.J.; Inazu, K.; Hemminger, J.C.; Penner, R.M.; *ChemPhysChem* 4 (2003) 131.
25. Zach, M.P.; Inazu, K.; Ng, K.H.; Hemminger, J.C.; Penner, R.M.; *Chem. Matter.* 14 (2002) 3206.
26. Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
27. Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115.
28. Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
29. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
30. Grimme, S.; *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463.
31. Amft, M.; Lebègue, S; Eriksson, O; Skorodumova, N.V.; *J. Phys.: Condens. Matter.* 23 (2011) 395001.
32. Feltham, A.M.; Spiro, M.; *Chem. Rev.* 71 (1971) 177.
33. Lu, G.; Zangari, G.; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7998.

34. Bayati, M.; Abad, J.M.; Nichols, R.J.; Schiffrin, D.J.; *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 18439.
35. Zubimendi, J.L; Vázquez, L.; Ocón, P.; Vara, J.M.; Triaca; W.E.; Salvarezza, R.C.; Arvia, A.J.; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5095.
36. Zoval, J.V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R.M.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1166.
37. Lu, G.; Zangari; G.; *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2531.
38. Shen, P.; Chi, N.; Chan, K.Y.; Phillips, D.L.; *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 159.
39. Juarez, M.F.; Fuentes, S.; Soldano, G.J.; Avalor, L.; Santos E.; *Faraday Discuss.* 172 (2014) 327.
40. Quaino, P.M.; Gennero de Chialvo, MR.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C.; *J. Argent. Chem. Soc.* 93 (2005) 215.
41. Pong, W.-T.; Bendall, J.; Durkan, C.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 5443.
42. Zhang, B.; Wang, E.; *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2626.
43. Bardotti, L.; Tournus, F.; Mélinon, P.; Pellarin, M.; Broyer, M.; *Eur. Phys. J. D.* 63 (2011) 221.
44. Ojani, R.; Valiollahi, R.; Raoof, J.-B.; *Energy* 74 (2014) 871.
45. Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmüssig, T.; Urban, G.A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8392.
46. Meier, L.A.; Tesis doctoral, UNS (2010).
47. Stoychev, D.; Papoutsis, A.; Kelaidopoulou, A.; Kokkinidis, G.; Milchev, A.; *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 360.
48. Shimazu, K.; Weishaar, D.; Kuwana, T.; *J. Electronal. Chem.* 223 (1987) 223.
49. Simonov, A.N.; Cherstiouk, O.V.; Vassiliev, S.Y.; Zaikovskii, V.I.; Filatov, A.Y.; Rudina, N.A.; Savinova, E.R.; Tsirlina, G.A.; *Electrochim. Acta* 150 (2014) 279.

50. Chen, S.; Kucernak, A.; *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8392.
51. Lee, I.; Chan, K.-Y.; Phillips, D.L.; *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) 321.
52. Mizukami, F.; Taniguchi, F.; Kiyozumi, Y.; Kobayashi, A.; Izutsu, H.; Maeda, K.; *Adv. Mater.* 6 (1994) 856.
53. Sherstyuk, O.V.; Pron'kin, S.N.; Chuvilin, A.L.; Salanov, A.N.; Savinova, E.R.; Tsirlina, G.A.; Petrii, O.A.; *Russ. J. Electrochem. (Elektrokhimiya)* 36 (2000) 741.
54. Mukerjee, S.; *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 537.
55. Brankovic, S.R.; Wang, J.X.; Adžic, R.R.; *Surf. Sci.* 474 (2001) L173.
56. Danilov, A.I.; Molodkina, E.D.; Polukarov, Y.M.; *Russ. J. Electrochem. (Elektrokhimiya)* 38 (2002) 825.
57. Grujicic, D.; Pesic, B.; *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2901.
58. Jin, Y.; Shen, Y.; Dong, S.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8142.
59. Khosravi, M.; Amini, M.K.; *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 10527.
60. Yu, Y.; Hu, Y.; Liu, X.; Deng, W.; Wang, X.; *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3092.
61. Gokcen, D.; Bae, S.-E.; Brankovic, S.R.; *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5545.
62. Tang, H.; Chen, J.H.; Wang, M.Y.; Nie, L.H.; Kuang, Y.F.; Yao, S.Z.; *Appl. Catal. A-Gen.* 275 (2004) 43.
63. Liu, P.; Ge, X.; Wang, W. Ma, H.; Ding, Y.; *Langmuir* 25 (2009) 561.
64. Kumar, S.; Zou, S.; *Langmuir* 23 (2007) 7365.
65. Park, I.-S.; Lee, K.S.; Cho, Y.H.; Park, H.Y.; *Catal. Today* 132 (2008) 127.
66. Gloaguen, F.; Léger, J.-M.; Lamy, C.; *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1052.
67. Podlovchenko, B.I.; Maksimov, Yu. M.; Maslakov, K.I.; *Electrochim. Acta* 130 (2014) 351.

68. Duarte, M.M.E.; Pilla, A.S.; Sieben, J.M.; Mayer, C.E.; *Electrochim. Commun.* 8 (2006) 159.
69. Colón-Mercado, H.R.; Popov, B.N.; *J. Power Sources* 155 (2006) 253.
70. Brülle, T.; Stimming, U.; *J. Electroanal. Chem.* 636 (2009) 10.

Capítulo 4

Conclusiones y Líneas de Trabajo Futuras

4. Conclusiones y Líneas de Trabajo Futuras

En el presente trabajo de tesis se estudió la formación por vía electroquímica de nanoestructuras metálicas y bimetálicas (Au, Pt y Pt-Au), soportadas sobre sustratos carbonosos (HOPG y CV). Se estudió el comportamiento electroquímico de estos sistemas y se determinaron las condiciones adecuadas para la obtención de los electrodos modificados. Con el fin de corroborar la formación de estructuras unidimensionales, se realizó además un estudio teórico-computacional de la interacción Au/grafito. Asimismo, se efectuó un análisis preliminar del poder electrocatalítico del sistema Pt-Au/CV hacia las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y oxidación del metanol.

A partir de los resultados presentados y discutidos en el capítulo anterior, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La deposición electroquímica de Au sobre HOPG y CV sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Para el caso del HOPG, la nucleación siguió un mecanismo instantáneo, principalmente a potenciales más negativos; mientras que para el CV la cinética fue de carácter intermedio.
- El estudio cinético mediante la teoría atomística de la nucleación mostró que solo es necesario un átomo de Au sobre la superficie del HOPG o CV para obtener un centro de nucleación termodinámicamente estable.
- El estudio por AFM de los depósitos de Au obtenidos mediante un simple pulso de potencial mostró que tanto la morfología como la distribución de los tamaños de partícula varían con el sobrepotencial aplicado. A bajos sobrepotenciales, los

depósitos se ubican sobre los bordes de escalón y tienden a distribuirse sobre toda la superficie a medida que el sobrepotencial aumenta.

- Mediante la técnica del doble pulso potencioestático se lograron obtener las condiciones óptimas de polarización para preparar estructuras alargadas y continuas a lo largo de los bordes de escalón. Los cálculos teóricos computacionales confirmaron la tendencia de los átomos de Au para formar este tipo de estructuras sobre los bordes de escalón de grafito.

- El análisis AFM de los depósitos de Au sobre CV mostro la tendencia de los depósitos metálicos a formar depósitos de mayor tamaño y menor densidad con el aumento de sobrepotencial aplicado. La microscopía SEM mostró depósitos hemisféricos distribuidos sobre la superficie del sustrato, y el análisis EDX corroboró la presencia de C y Au. Los depósitos obtenidos con el doble pulso potencioestático mostraron una mejor distribución de tamaños, permitiendo obtener partículas uniformes en forma y tamaño.

- La deposición de Pt sobre HOPG y CV siguió un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Para el caso del HOPG, la nucleación siguió un mecanismo instantáneo, mientras que para el CV la cinética fue de carácter intermedio principalmente a potenciales más positivos. Del estudio cinético y mediante el uso de la teoría atomística, se demostró que en ambos sistemas un átomo sobre la superficie puede formar un centro de nucleación estable.

- Se comprobó que el Pt también puede depositarse espontáneamente sobre los sustratos carbonosos. Las imágenes AFM mostraron que los cristales de Pt obtenidos espontáneamente presentan variedad de arreglos estructurales sobre los bordes de escalón y terrazas, con una distribución no uniforme de tamaños. También se

encontraron arreglos con crecimiento dendrítico. Las imágenes SEM mostraron depósitos sobre toda la superficie y en el análisis EDX observaron las señales correspondientes al Pt y C.

- Las imágenes de STM revelaron además, la presencia de arreglos ordenados sobre la superficie del HOPG, los cuales podrían ser atribuidos a depósitos de Pt o bien a defectos superficiales del grafito.

- La formación de las nanopartículas bimetálicas Pt/Au sobre CV se llevó a cabo mediante la técnica SLRR, evaluando previamente el fenómeno de UPD de Cu sobre depósitos de Au generados a distintos tiempos de deposición. Se obtuvieron las condiciones de tiempo y potencial adecuadas en las que se permitió obtener la mayor cantidad de Cu sobre la superficie de Au. El comportamiento voltamperométrico de los sistemas Pt_n-Au_{20s} y Pt_n-Au_{30min} mostró que, a medida que el número de ciclos de reemplazo se incrementa, resulta consistente con el comportamiento de nanopartículas de Pt-Au de tipo *core-shell*.

- Según estudios preliminares, es factible que los sistemas bimetálicos estudiados (Pt_n-Au_{20s} y Pt_n-Au_{30min}) puedan ser utilizados como electrocatalizadores para la reacción de electrooxidación del metanol en medio ácido, y para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

En base a los resultados obtenidos en el capítulo 3 y a su interpretación, se propone como continuidad del tema investigado en la presente tesis, los siguientes puntos:

- Estudiar el efecto de oxidación del sustrato de HOPG previo a la deposición de las nanopartículas metálicas, con el objeto de decorar únicamente los bordes de escalón de la superficie, formando estructuras unidimensionales continuas y evitando la presencia de cristales sobre las terrazas. Asimismo, se propone el empleo de un pulso triple de potencial para evaluar la formación de nanoalambres de gran longitud y diámetro pequeño.
- Estudiar el efecto de la oxidación del sustrato en la deposición espontánea de Pt sobre HOPG y CV, para controlar el proceso de nucleación y crecimiento de los depósitos.
- Caracterizar mediante técnicas in-situ (AFM y STM) la formación espontánea de las nanopartículas de Pt, observando los estadios iniciales de la deposición.
- Estudiar la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Pt/Au sobre HOPG usando el mismo método de SLRR, y caracterizarlas, al igual que las obtenidas en esta tesis, por XPS y AES para determinar con mayor exactitud la estructura de los depósitos formados y corroborar la estructura tipo core-shell.
- Estudiar de forma más detallada y precisa el efecto electrocatalítico de los sistemas bimetálicos, calculando además el área efectiva del material electrocatalizador.