



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y
NANOESTRUCTURAS METÁLICAS SOPORTADAS PARA SU USO EN
ELECTROCATÁLISIS

ING. EDUARDO NICOLÁS SCHULZ

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2011

PREFACIO

La presente tesis forma parte de los requisitos para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta u otra universidad. En ella se detallan los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (I.N.E.C.), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el periodo comprendido entre el 1° de Febrero de 2007 y el 1° de Enero del año 2012, bajo la dirección de los profesores Dr. Daniel R. Salinas y Dra. Silvana G. García, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de tesis: Dr. Daniel Ricardo Salinas (21/06/1959 – 15/07/2011) –q.e.p.d- y Dra. Silvana G. García, por su apoyo continuo e invaluable guía a lo largo del desarrollo de mi tesis. También le agradezco al CONICET, por el apoyo financiero a lo largo de estos cinco años de tesis.

Agradezco al DAAD y ELCAT por sus respectivas becas para realizar estadías de investigación en la Universidad de Ulm, Alemania, así como al Prof. Dr. Wolfgang Schmickler y la Dra. Elizabeth Santos, por su generosa invitación en dos ocasiones para realizar tareas de investigación con el grupo de química teórica de dicha universidad.

Un especial agradecimiento a Germán José Soldano, por su invaluable ayuda a la hora de lidiar con los distintos algoritmos y métodos teóricos utilizados en esta tesis, así como por aquellas horas de Frizbee en Pfuhler See, y apoyo en los momentos difíciles.

A María Belén Camarada Uribe, por haberme brindado un hombro amigo durante mi primer estadía en Ulm.

A mi novia Laura por su cariño y apoyo moral y emocional, así como por su paciencia al esperarme durante los que fueron interminables meses mientras estuve en el extranjero.

A mis queridos padres Pablo y Marta, por estar siempre ahí cuando los necesité.

A mis queridos hermanos Gastón y Erica, y a sus conyugues Belén y Guillermo.

A mi ahijado Tomás.

A mi primo Diego y su familia, Caro, Fran y Mati, por haberme abierto las puertas de su hogar en España para poder sentirme un poco como en casa del otro lado del charco.

A mis amigos de toda la vida: Fede, Rubén, Dante, Lucho y Waly.

Finalmente quería agradecer a mis compañeros del INIEC y de la Universidad de Ulm, en especial a Ariana, José, Raquel, Lorena, Noelia, Fernanda y Andrés, por su apoyo y ayuda continua durante estos 5 años en los cuales desempeñé tareas de doctorando en dichos institutos.

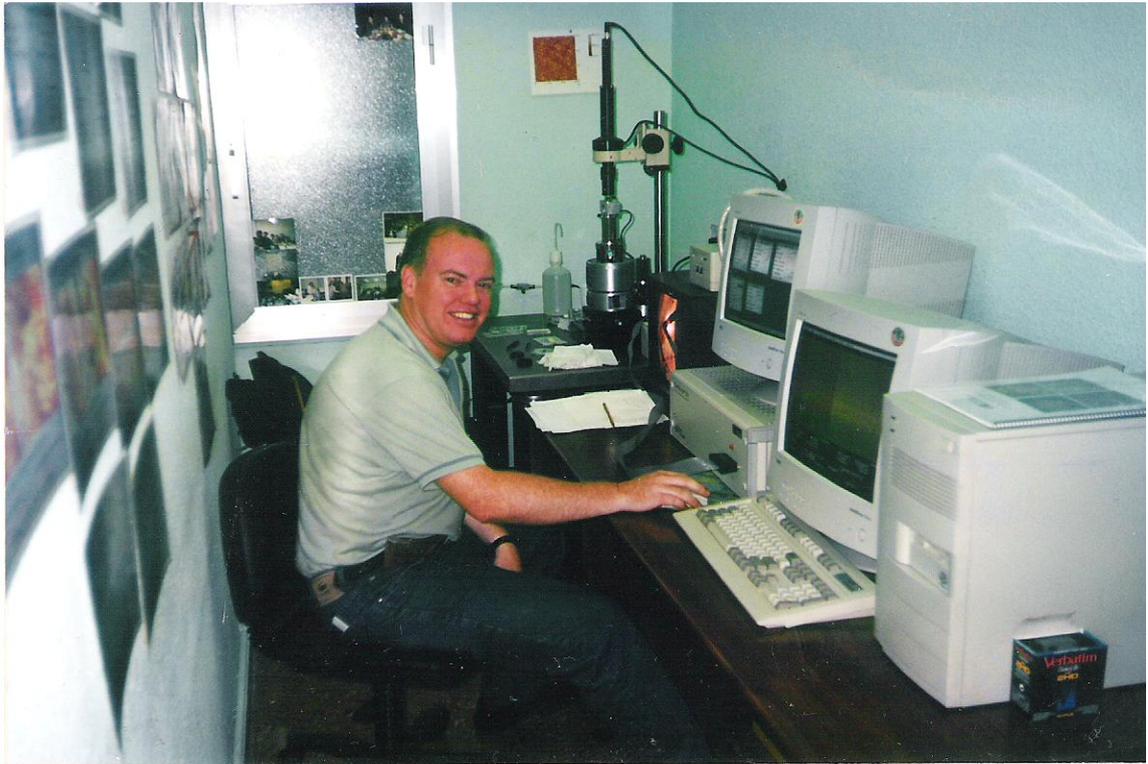
Ing. Eduardo Nicolás Schulz

DEDICATORIA ESPECIAL AL Dr. DANIEL R. SALINAS

-q.e.p.d- (21/06/1959 – 15/07/2011)

La presente tesis está dedicada a la memoria del Dr. Daniel Ricardo Salinas (21/06/1959 – 15/07/2011), quien además de ser mi director, fuera como un padre para mi y muchos otros chicos que trabajan en el INIEC. Apasionado de la ciencia, con la curiosidad de un niño y la sabiduría de un erudito, amaba iluminar nuestras mentes a través de la docencia, actividad que ejercía con verdadera pasión.

A lo largo de cuatro años y medio dedicó todo su ser a mi formación profesional en el ámbito científico, docente y personal, motivo por el cual le estaré eternamente agradecido. Se que su mayor deseo hubiera sido estar presente en ese momento en el que aquel largo viaje que empezara hace ya cinco años, finalmente culminara. Es voluntad del destino el que la vela más brillante sea la que más rápido arde, y es por eso que en este momento, que debería ser de goce y celebración, nos queda un sabor amargo al no poder contar con su presencia física. Digo presencia física, porque muy en el fondo del corazón se que su espíritu nunca nos abandonó e inclusive en este momento guía mis pensamientos mientras escribo estas líneas. Finalmente quisiera terminar dejando una imagen, que al verla tantas veces colgada en la pared de su oficina, siempre me recordó porqué decidí dedicar mi vida a la ciencia. La imagen de Daniel operando un microscopio de fuerzas atómicas, con la alegría de un niño que recibe su primer microscopio en navidad, con el cual puede por fin observar aquellas cosas que el ojo desnudo no puede ver, pero el corazón sabe que ahí están. Con aquella incontenible curiosidad sobre el mundo que le rodea, no porque haya un rédito económico, o por conseguir algún reconocimiento pasajero, sino por el simple hecho de entender más y poder por fin responder aquella pregunta que todos deberíamos hacernos más seguido, y que es el pilar del saber humano, ¿Por qué?



Dr. Daniel Ricardo Salinas (21/06/1959 – 15/07/2011) –q.e.p.d-

OBJETIVOS

El objetivo de la presente tesis es la formación estructuralmente controlada, y la caracterización de nanocristales mono- y bi-metálicos sobre sustratos conductores, a fin de lograr, en el corto plazo, un mayor conocimiento de las propiedades que presentan este tipo de nanoestructuras, específicamente en lo que se refiere a sus propiedades electrocatalíticas.

Para ello, se estudiará la formación por deposición controlada por el potencial, de nanocristales conformados por Rh y Au y Rh/Au sobre sustratos de carbono vítreo (CV), empleando principalmente técnicas electroquímicas clásicas y en análisis de imágenes AFM. Dichos sistemas fueron seleccionados debido a las propiedades electrocatalíticas potenciales que presentan para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Dicha reacción es de gran importancia desde el punto de vista de su aplicación a escala industrial. A este respecto, la obtención de hidrógeno mediante la hidrólisis del agua se presenta como una de las alternativas más promisorias a los métodos actuales basados en el reformado de CH_4 . El proceso de hidrólisis del agua requiere de altas temperaturas a fin de proveer la mayor parte de la energía en forma de energía térmica en lugar de corriente eléctrica. Es por esto que la obtención de catalizadores más eficientes y de bajo coste es de gran importancia, a fin de reducir tanto las temperaturas de operación así como los costos estructurales.

Por último, se realizó un estudio teórico-computacional con el fin de estudiar desde el punto de vista teórico la catálisis de la reacción de hidrógeno sobre distintos sustratos metálicos.

RESUMEN

Durante el transcurso de esta Tesis Doctoral se estudió la formación por vía electroquímica y caracterización de sistemas conformados por uno y dos metales, con potenciales propiedades catalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Los sistemas estudiados fueron Rh, Au y Rh/Au depositados sobre sustratos de carbono vítreo, así como también Rh/Au(111). Para ello se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales y de caracterización superficial, tales como microscopía STM y AFM. Las estructuras metálicas fueron depositadas a partir de soluciones acuosas en medio ácido, conteniendo sales de dichos metales, sobre sustratos de CV y monocristales de Au(111), utilizando diversas técnicas de electrodeposición, como por ejemplo, la técnica del doble pulso de potencial, o el escalón simple de potencial. El sustrato de CV fue sometido en algunos casos a procesos de activación electroquímica, para estudiar el mejoramiento de las características de los depósitos metálicos respecto a los depósitos formados sobre sustratos sin pre-tratamiento. Primeramente, se analizó la cinética de nucleación y crecimiento de los nanocristales de Rh y/o Au sobre CV. La deposición del Rh sobre CV sin activación siguió un mecanismo distinto al observado sobre CV pre-activado. En el primer caso se observó un mecanismo de nucleación 3D controlado por difusión, en tanto que en el segundo el mecanismo consistió en la formación inicial de islas 2D (nucleación 2D) a tiempos cortos, seguida de un mecanismo de nucleación 3D, controlado por difusión, a tiempos más largos. En este último caso, las imágenes de AFM mostraron un mejoramiento considerable en la estructura y cantidad de los depósitos de Rh obtenidos en iguales condiciones.

Para la deposición de Au sobre CV, los resultados indicaron un mecanismo de nucleación 3D, de tipo instantánea, controlado por difusión, mientras que para el

sistema bimetalico Rh/Au/CV se observó un mecanismo de nucleación seguido de un crecimiento rápido de los cristales formados.

A fin de examinar las potenciales propiedades electrocatalíticas de los depósitos obtenidos, se eligió la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER). Dicha reacción es, a su vez, de alto interés comercial debido a su aplicación en la producción de H₂ como combustible para las celdas de combustible. Se realizó un estudio teórico, mediante simulación computacional con la Teoría del Funcional de Densidad de Estados (DFT), y la Teoría de Electrocatalisis de Santos-Schmickler, con el fin de estudiar la reactividad de monocapas de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111), hacia la (HER).

De las simulaciones computacionales obtenidas se pudo inferir que combinaciones bimetalicas tendrían a priori mayor actividad catalítica hacia la HER. A su vez se pudo estudiar aspectos más profundos de la catálisis electroquímica relacionados con la interacción energética de las bandas de orbitales d y energías de adsorción de hidrógeno para distintos recubrimientos, así como el efecto del solvente sobre la cinética de la reacción.

Por último, se analizó cualitativamente el efecto electrocatalítico de las estructuras de Rh/Au/CV y Rh/Au(111), mediante la determinación de las curvas de Tafel aplicadas a la HER.

ABSTRACT

During the course of this PhD Thesis, the formation by electrochemical means, and characterization of monometallic and bimetallic systems, with potential catalytic properties towards the hydrogen evolution reaction (HER), were analyzed. The studied systems were Rh, Au and Rh/Au deposited on glassy carbon (GC) substrates, as well as the Rh/Au(111) system. For this purpose, conventional electrochemical techniques combined with surface characterization techniques such as STM and AFM were applied. The metallic structures were deposited from aqueous solutions in acidic media, containing salts of those metals, over GC and Au(111) substrates, using different electrodeposition techniques, such as the double pulse and simple pulse techniques. The GC substrate was, in some cases, electrochemically activated, in order to study the improvement of the metallic deposits' characteristics, compared to those obtained on a non-pretreated GC substrate. Initially, the nucleation and growth kinetics of the Rh and/or Au nanocrystals on GC substrates was analyzed. Rh deposition on a non-pretreated GC followed a different mechanism from that observed on a pre-treated GC. In the first case, a 3D nucleation and growth mechanism controlled by diffusion was observed. In the second case, the mechanism involved a 2D island formation (2D nucleation), for short deposition times, followed by a 3D nucleation controlled by diffusion for longer deposition times. In the last case, the AFM images showed a considerable improvement in both the quantity and quality of the Rh deposits obtained under the same conditions.

For the deposition of Au over a GC substrate, the results indicated a 3D instantaneous nucleation mechanism controlled by diffusion, while for the bimetallic Rh/Au/CV system, a nucleation mechanism, followed by a fast growth of the formed crystals was observed.

For the purpose of analyzing the potential electrocatalytical properties of the obtained metallic deposits, the hydrogen evolution reaction (HER) was chosen. The HER is a reaction of commercial interest, due to its applicability to H₂ production as fuel.

A theoretical study, through computer simulation, applying the Density Functional Theory (DFT), and the Santos-Schmickler Electrocatalysis Theory, was carried out in order to study the reactivity of overlayers of Rh on Au(111) and Pd(111) substrates towards the HER. From these computer simulations, it could be inferred which bimetallic combinations have better potential electrocatalytical properties towards the HER. Also, a deeper understanding of electrochemical catalysis, related to the energy interactions of the d-bands, the hydrogen adsorption energies for different superficial coverage, as well as the solvent effect, was obtained.

Finally, the electrocatalytical effect of Rh/Au/CV and Rh/Au(111) structures, was qualitatively studied, by means of the analysis of the Tafel plots applied to the HER.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1 El hidrógeno como combustible de las celdas de combustible (FC) | 1 |
| 1.2 Breve reseña de las celdas electroquímicas | 2 |
| 1.3 La reacción de desprendimiento de hidrógeno en electrodos metálicos | 5 |
| 1.3.1 Adsorción química versus adsorción física de hidrógeno | 7 |
| 1.3.1.1 Adsorción física del H | 7 |
| 1.3.1.2 Adsorción química del H | 8 |
| 1.3.2 Especies involucradas en la adsorción electroquímica de H..... | 10 |
| 1.3.3 Sitios de adsorción de las distintas especies electroadsorbidas | 13 |
| 1.3.4 Curva tipo volcán electroquímica. | 14 |
| 1.4 Electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. | |
| Estado del conocimiento | 17 |
| 1.5 Nucleación y crecimiento de depósitos metálicos sobre sustratos | |
| conductores..... | 18 |
| 1.5.1 Nucleación y crecimiento tri-dimensional (3D) | 19 |
| 1.5.2 Nucleación y crecimiento bi-dimensional (2D) | 24 |
| 1.6 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados..... | 25 |
| 1.6.1 Sistema Rh/CV..... | 25 |
| 1.6.2 Sistema Au/CV..... | 28 |
| 1.6.3 Sistemas Rh/Au(111) y Rh/Au(policristalino)..... | 33 |
| Referencias capítulo 1 | 36 |
| 2. Parte experimental | 42 |
| 2.1. Técnicas experimentales | 42 |
| 2.2. Electrodos de trabajo | 42 |
| 2.3. Soluciones de trabajo..... | 43 |
| 2.4. Técnicas de medición electroquímicas | 43 |

| | |
|---|----|
| 2.5. Microscopía por efecto túnel (STM) | 47 |
| 2.5.1. Procedimiento de operación | 49 |
| 2.5.2. Instrumentación del STM | 52 |
| 2.6. Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)..... | 54 |
| 2.6.1. Instrumentación del AFM | 55 |
| Referencias capítulo 2 | 60 |
| 3. Resultados y discusión | 62 |
| 3.1. Caracterización de los sustratos de base carbono..... | 62 |
| 3.1.1. Características principales de los materiales de carbono | 62 |
| 3.1.2. Carbono vítreo (CV) | 63 |
| 3.1.3. Activación de los sustratos carbonosos..... | 65 |
| 3.1.4. Caracterización del sustrato de CV..... | 67 |
| 3.2. Caracterización electroquímica de los sistemas Rh/CV, Au/CV, Rh/Au(111) y Rh/Au/CV..... | 71 |
| 3.2.1. Sistema Rh/CV..... | 71 |
| ❖ Estudios Voltamométricos del sistema Rh/CV..... | 72 |
| ❖ Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Rh sobre sustratos de CV..... | 74 |
| ❖ Cálculo del coeficiente de difusión del Rh en solución acuosa..... | 74 |
| ❖ Determinación del tipo de nucleación del sistema Rh/CV..... | 75 |
| ❖ Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Rh sobre CV pulido mecánicamente | 77 |
| ❖ Determinación del número crítico de átomos de Rh para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable | 79 |
| ❖ Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Rh sobre sustrato de CVA | 80 |

| | | |
|--------|--|-----|
| ❖ | Determinación del tipo de nucleación para el sistema Rh/CVA | 82 |
| ❖ | Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Rh/CVA..... | 83 |
| ❖ | Caracterización por AFM de los depósitos de Rh sobre CV y CVA..... | 85 |
| ❖ | Caracterización por microscopía AFM de los depósitos de Rh sobre CV y CVA aplicando la técnica del doble pulso potencioestático..... | 91 |
| 3.2.2. | Sistema Au/CV..... | 104 |
| ❖ | Estudios voltamétricos del sistema Au/CV..... | 104 |
| ❖ | Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Au sobre sustratos de CV..... | 108 |
| ❖ | Cálculo del coeficiente de difusión del Au en solución acuosa..... | 109 |
| ❖ | Determinación del tipo de nucleación del sistema Au/CV..... | 109 |
| ❖ | Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Au/CV..... | 110 |
| ❖ | Determinación del número crítico de átomos de Au para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable..... | 111 |
| 3.2.3. | Sistema Rh/Au(111)..... | 112 |
| ❖ | Estudios voltamétricos del sistema Rh/Au(111)..... | 113 |
| 3.2.4. | Sistema Rh/Au/CV..... | 117 |
| 3.3. | Cinética de la HER sobre electrodos de Au(111), Au policristalino, Rh/Au(111) y Rh/Au/CV..... | 119 |
| 3.3.1. | Estudio cinético de la HER mediante el análisis de las curvas de Tafel..... | 121 |
| 3.4. | Estudio teórico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre catalizadores de Rh/Au(111) y Rh/Pd(111) mediante la teoría del Funcional de Densidad de Estados (DFT) y la teoría de Electrocatálisis..... | 123 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.1. Estabilidad de las monocapas de Rh/Au(111) y Rh/Pd(111)..... | 125 |
| 3.4.2. Adsorción de H sobre Rh(111)..... | 128 |
| 3.4.3. Adsorción de H sobre Rh/Au(111) y Rh/Pd(111)..... | 131 |
| 3.4.4. Cálculo de densidad de estados (DOS)..... | 133 |
| 3.4.5. Cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER)..... | 135 |
| ❖ La reacción de Volmer..... | 135 |
| ❖ Disociación de la molécula de H ₂ en superficies de Rh(111) y Rh ₁ /Au(111)..... | 137 |
| 3.5. Anexo del capítulo 3..... | 142 |
| ❖ Sistema Pd/CV..... | 142 |
| ❖ Referencias capítulo 3 | 146 |
| 4. Conclusiones y líneas futuras de trabajo..... | 155 |
| 5. Apéndice..... | 159 |
| ❖ A.1 Integral de Dawson y el parámetro $\varphi(x)$ del modelo de Heerman y Tarallo..... | 159 |
| ❖ A.2 Análisis de imágenes de microscopía de escaneo por sonda o SPM mediante el filtro "Watershed"..... | 160 |
| ❖ A.3 Parámetros de rugosidad unidimensionales..... | 162 |
| ○ Parámetros de amplitud de rugosidad..... | 163 |
| ❖ A.4 Determinación de la etapa determinante de la velocidad de reacción (edvr) en función de las pendientes de Tafel..... | 165 |
| ❖ A.5 Detalles computacionales..... | 169 |
| ○ Cálculos basados en primeros principios..... | 169 |
| ○ Modelado de las superficies estudiadas..... | 169 |
| ○ Modelado de la cinética de la reacción de H..... | 171 |
| ❖ A.6 Definición de los estadísticos utilizados para el análisis de las imágenes AFM..... | 171 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1:

- ❖ **Figura 1.1:** Esquema básico de una celda de combustible. **Página 2.**
- ❖ **Figura 1.2:** Reproducción moderna de la celda electroquímica usada en la antigua Sumeria (izq.), junto con una imagen del hallazgo arqueológico original (der.). **Página 3.**
- ❖ **Figura 1.3:** Esquema de cuatro celdas de combustible para alimentar una celda electrolítica. **Página 4.**
- ❖ **Figura 1.4:** Voltamometría cíclica de un electrodo de Pt(111) en solución 0,05 M H_2SO_4 mostrando las regiones de adsorción de HS y aniones, junto con el esquema de sus estructuras respectivas. $v = 50$ mV/s, $T=298$ K. **Página 11.**
- ❖ **Figura 1.5:** Sitios de adsorción de las especies HS e HW sobre superficies metálicas fcc(111) y fcc(100). **Página 13.**
- ❖ **Figura 1.6:** (Arriba) Diagrama de tipo volcán, mostrando la relación entre el logaritmo de los valores experimentales de $i_{0,HER}$ y la energía de quimisorción por átomo ΔE_H calculada. Los datos para monocristales se grafican con puntos sin rellenar. (Abajo) Gráfica del resultado de un modelo cinético simple en función de la energía libre para la adsorción de hidrógeno (H^* = hidrógeno adsorbido), $\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + 0,24eV$. **Página 16.**

Capítulo 2:

- ❖ **Figura 2.1:** Fotografía de la celda electroquímica de tres compartimientos utilizada para llevar a cabo las experiencias electroquímicas. **Página 44.**
- ❖ **Figura 2.2:** Fotografía del potenciostato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273 controlado por computadora, utilizado en las experiencias electroquímicas. **Página 45.**
- ❖ **Figura 2.3:** Representación esquemática de un escalón potenciostático simple. **Página 46.**
- ❖ **Figura 2.4:** Representación esquemática de un escalón potenciostático doble. **Página 47.**
- ❖ **Figura 2.5:** Nanomanipulación vía STM de una monocapa orgánica conductora autoensamblada localizada sobre grafito. En ella se puede apreciar el logo del centro de nanociencias (CeNS) de la Ludwig-Maximilians-Universität-München, Alemania. **Página 49.**
- ❖ **Figura 2.6:** Escala de colores utilizada para identificar las distintas alturas en una imagen AFM y STM. **Página 51.**
- ❖ **Figura 2.7:** Esquema básico del microscopio de efecto túnel. **Página 53.**
- ❖ **Figura 2.8:** Fotografía del equipamiento utilizado para la medición con el STM y AFM. **Página 54.**
- ❖ **Figura 2.9:** Esquema básico de los componentes de un equipo AFM. **Página 56.**
- ❖ **Figura 2.10:** Imágenes de microscopía electrónica de una punta usada como sonda en el microscopio AFM a) ancho de imagen de aproximadamente 100 μm y b) 30 μm . **Página 57.**
- ❖ **Figura 2.11:** Curva de fuerza en función de la distancia de separación de la sonda con respecto a la muestra. **Página 58.**
- ❖ **Figura 2.12:** Modos de operación del AFM: a) contacto, b) no contacto y c) “tapping” o contacto intermitente. **Página 59.**

Capítulo 3:

- ❖ **Figura 3.1:** Estructura cristalina de los alótropos del carbono. **Página 63.**
- ❖ **Figura 3.2:** Estructura del carbón vítreo. La y Lc son los espesores laterales de las estructuras lamelares. **Página 64.**
- ❖ **Figura 3.3:** Vista de planta (a) y tridimensional (b) del sustrato de CV pulido y sin activación. Imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas. **Página 68.**
- ❖ **Figura 3.4:** Vista de planta (a) y tridimensional (b) del sustrato de CV pulido y con activación. Imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas. **Página 69.**
- ❖ **Figura 3.5:** Voltametría cíclica del CV pulido mecánicamente, en solución 0,5 M H_2SO_4 $|dE/dt| = 10\text{mV/s}$ **Página 70.**
- ❖ **Figura 3.6:** Voltametría cíclica del CV previamente pulido mecánicamente con alúmina 0,3 μm , con activación previa del sustrato, y sin activación previa, en solución 0,5 M NaCl+ 5 mM Na_3RhCl_6 , $|dE/dt| = 10\text{mV s}$. **Página 73.**
- ❖ **Figura 3.7:** Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Rh sobre CV a partir de una solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 . **Página 75.**
- ❖ **Figura 3.8:** Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -400\text{ mV}$, en solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 . **Página 76.**
- ❖ **Figura 3.9:** Dependencia de la constante de velocidad de nucleación A con el sobrepotencial . **Página 80.**
- ❖ **Figura 3.10:** Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Rh sobre CVA. **Página 81.**
- ❖ **Figura 3.11:** Transitorios de corriente potencioestáticos obtenidos a $E_1 = -300\text{ mV}$, durante la deposición de Rh sobre sustratos de CV (curva negra) y CVA (curva roja). **Página 82.**

- ❖ **Figura 3.12:** Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -400$ mV en solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 . **Página 83.**
- ❖ **Figura 3.13:** Curvas teóricas individuales para los ajustes de los modelos 2D, 3D, junto con la curva resultante y los datos experimentales. **Página 85.**
- ❖ **Figura 3.14:** Imágenes AFM de depósitos de Rh para distintos estadios de la deposición de Rh sobre CV a $E_1 = -300$ mV: a) pulido mecánicamente ($t_{\text{dep}} = 10$ s); b) con activación previa ($t_{\text{dep}} = 0,5$ s) y c) con activación previa ($t_{\text{dep}} = 10$ s), junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. **Página 88.**
- ❖ **Figura 3.15:** Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV, mediante la técnica del pulso simple, $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad. **Página 92.**
- ❖ **Figura 3.16:** Histograma para la distribución de tamaño de cristalitas (R_{eq}) resultante del análisis de la imagen AFM presentada en la figura 3.15. **Página 93.**
- ❖ **Figura 3.17:** Perfiles de relieve analizados sobre las líneas marcadas en la figura 3.15. Notese que la escala del eje x (distancia horizontal) se encuentra expresada en μm , mientras que la distancia del eje y (altura) se encuentra expresada en nm. **Página 94.**
- ❖ **Figura 3.18:** Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV sin tratamientos, mediante la técnica del doble pulso, $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad. **Página 95.**
- ❖ **Figura 3.19:** Histograma resultante del análisis de la imagen AFM de la figura 3.18. **Página 96.**
- ❖ **Figura 3.20:** Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.18. **Página 97.**

- ❖ **Figura 3.21:** Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CVA, mediante la técnica del pulso simple de potencial, $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad. **Página 98.**
- ❖ **Figura 3.22:** Histograma resultante del análisis de la imagen de AFM de la figura 3.21. **Página 99.**
- ❖ **Figura 3.23:** Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.21. **Página 99.**
- ❖ **Figura 3.24:** Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV con pre-tratamiento, mediante la técnica del doble pulso de potencial, $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad. **Página 101.**
- ❖ **Figura 3.25:** Histograma resultante del análisis de la imagen de AFM de la figura 3.24. **Página 102.**
- ❖ **Figura 3.26:** Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.23. **Página 102.**
- ❖ **Figura 3.27:** Voltametría cíclica para la deposición a partir de Au de una solución 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$, sobre un electrodo de CV. $|dE/dt| = 50$ mVs- **Página 106.**
- ❖ **Figura 3.28:** Voltametría cíclica de un electrodo de Au depositado sobre un sustrato de CV y un electrodo de Au policristalino, en solución 0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 50$ mV s⁻¹. **Página 107.**
- ❖ **Figura 3.29:** Familia de transientes para la deposición de Au sobre CV a partir de una solución 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$. **Página 108.**
- ❖ **Figura 3.30:** Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -442$ mV. **Página 110.**

- ❖ **Figura 3.31:** Dependencia de la constante de velocidad de nucleación A con el sobrepotencial η , resultante del análisis de los transientes de corriente de la figura 3.30. **Página 112.**
- ❖ **Figura 3.32:** Voltametría cíclica para un monocristal de Au(111) en solución 0,1 M H_2SO_4 , $|dE/dt| = 10$ mV/s. **Página 114.**
- ❖ **Figura 3.33:** Imágenes STM in-situ. Sistema Au(111)/0,5 M H_2SO_4 a $T = 298$ K y $E = 758$ mV vs ECS, (a) topografía superficial y (b) resolución atómica. La línea recta indica la distancia entre diez átomos. **Página 115.**
- ❖ **Figura 3.34:** Voltametría cíclica para un monocristal de Au(111) en solución 5 mM $Na_3RhCl_6 + 0,5$ M NaCl, $|dE/dt| = 10$ mV/s. **Página 116.**
- ❖ **Figura 3.35:** Voltametría cíclica de un electrodo modificado Au/ CV en solución 5 mM $Cl_6RhNa_3 + 0,5$ M NaCl, $|dE/dt| = 10$ mVs⁻¹. **Página 119.**
- ❖ **Figura 3.36:** Gráfica de Tafel para los electrodos de (a) Rh/Au/CV y (b) Rh/Au(111), en solución 0,5 M H_2SO_4 , $|dE/dt| = 0,5$ mV/s. El eje de las abscisas muestra los valores del logaritmo natural de la densidad de corriente. **Página 122.**
- ❖ **Figura 3.37:** Energías de unión total (E_{bin}) y diferencial (dE_{bin}) en función del número de monocapas de Rh sobre Au(111) y Pd(111). **Página 127.**
- ❖ **Figura 3.38:** Vistas laterales y superiores de islas y clusters de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111). **Página 128.**
- ❖ **Figura 3.39:** Esquema genérico de H_s (amarillo) e H_w (azul) adsorbidos sobre una superficie metálica (111). **Página 129.**
- ❖ **Figura 3.40:** Energías de adsorción del H_s e H_w sobre Rh(111) para distintas posiciones sobre el sustrato y distintos recubrimientos. Los puntos calculados para el H_w corresponden a cubrimientos $\theta = 1$ de H_s pre-adsorbido sobre la superficie de Rh(111). **Página 130.**
- ❖ **Figura 3.41:** a) Energías de adsorción del H_s ($\theta = 1$) en función del número de monocapas depositadas sobre sustratos de Au(111) y Pd(111). b) energías de adsorción del H_w ($\theta = 1$ y $\theta = 1/4$) en función del número de monocapas de Rh

sobre sustratos de Au(111) y Pd(111). En ambos casos, los valores se comparan con aquellos correspondientes a una superficie de Rh(111) pura, y superficies de Rh expandidas (Rh@Au y Rh@Pd). **Página 132.**

- ❖ **Figura 3.42:** Densidad de estados (DOS) proyectada sobre los átomos superficiales de Rh, Rh₁/Au y Rh₁/Pd. Gráficos correspondientes a los estados de la banda d. **Página 133.**
- ❖ **Figura 3.43:** Posición (ϵ_d) del centro de la banda d, con respecto al nivel de Fermi, en función del número de monocapas de Rh sobre sustratos de Au y Pd. Estos valores se comparan con los del Rh puro, y aquellos correspondientes al Rh lateralmente expandido (Rh@Sub). **Página 134.**
- ❖ **Figura 3.44:** Superficie de energía libre para la reacción de Volmer sobre una monocapa de Rh/Au(111). **Página 136.**
- ❖ **Figura 3.45:** Energía de activación (E_a) del proceso de disociación de H₂ en función de la distancia (z) para los sustratos de Rh(111) y Rh₁/Au(111). El estado inicial de la aproximación de tipo f-t-h de la molécula de H₂ a la superficie se detalla a la izquierda. (a) Disociación de H₂ sobre superficies "limpias" de Rh(111) y Rh₁/Au(111). (b) Disociación de H₂ sobre superficies de Rh(111) y Rh₁/Au(111) pre-cubiertas de H_s. A fin de poder comparar se presenta adicionalmente la curva correspondiente al Pt(111); esta curva corresponde a un valor de cubrimiento superficial de H_s de 80%, el cual corresponde aproximadamente a los valores de cubrimiento observados para la reacción de desprendimiento de H a bajos sobrepotenciales. **Página 140.**
- ❖ **Figura 3.46:** (a) Vista superior de una superficie pre-cubierta de H_s (átomos amarillos) a la cual se le aproxima una molécula de H₂ en configuración f-t-h (átomos azules). La distancia entre dos átomos HS vecinos (d_{H_s}) se denota como un segmento en la figura. (b) Estado final de los átomos disociados. (c) Distancia d_{H_s} en función de la distancia (z) de la molécula de H₂ a la superficie. (d) Distancia

del enlace H_2 en función de z . El recuadro muestra una imagen aumentada para valores pequeños de distancia. **Página 141.**

- ❖ **Figura 3.47:** Voltametría cíclica para el sistema $CV/9.5 \times 10^{-4}$ M $PdCl_2$ + 0.1M Na_2SO_4 + 2.4×10^{-2} M HCl (pH 2.6), $T = 298K$, $|dE/dt| = 10mVs^{-1}$ **Página 145.**

Apéndice:

- ❖ **Figura A.1:** Comparación entre el cálculo por aproximación polinomial de $\phi(x)$ y la aproximación optimizada del programa Maple 12 de matemática simbólica. Se utilizó un valor genérico del parámetro cinético A de $0,96 s^{-1}$. **Página 160.**
- ❖ **Figura A.2:** Imagen de estructuras de tipo grano (a) resultados correspondientes utilizando el filtro por "umbral" (Thresholding en inglés) (b), curvatura por umbral (c), filtro "watershed" (d) algoritmo. Con el algoritmo de "watershed" es posible segmentar aún más la imagen que con otras técnicas de análisis como la técnica del "threshold". **Página 161.**
- ❖ **Figura A.3:** Gráfica de la ecuación de Butler-Volmer. Las líneas punteadas representan la descomposición de la densidad de corriente en corriente anódica y catódica. **Página 166.**
- ❖ **Figura A.4:** Gráfica genérica de Tafel con los parámetros i_0 y α . **Página 166.**

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 3:

- ❖ **Tabla 3.1:** Valores de los parámetros cinéticos extraídos de los transientes de corriente para la nucleación de Rh sobre CV. **Página 78.**
- ❖ **Tabla 3.2:** Valores de los parámetros cinéticos resultantes del ajuste de los datos cronoamperométricos mediante el modelo de Heerman y Tarallo y BFT. **Página 84.**
- ❖ **Tabla 3.3:** Estadísticos descriptivos de las distribuciones detalladas en la figura 3.14. **Página 89.**
- ❖ **Tabla 3.4:** Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.17. **Página 94.**
- ❖ **Tabla 3.5:** Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.20. **Página 97.**
- ❖ **Tabla 3.6:** Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.23. **Página 100.**
- ❖ **Tabla 3.7:** Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.26. **Página 103.**
- ❖ **Tabla 3.8:** Estadísticos resultantes del análisis de las figuras 3.16, 3.19, 3.22 y 3.26. **Página 103.**
- ❖ **Tabla 3.9:** Valores resultantes del ajuste de los transientes de corriente de la figura 3.29. **Página 110.**
- ❖ **Tabla 3.10:** Parámetros de Tafel para los distintos catalizadores utilizados. Los errores en la pendiente y corriente de intercambio fueron calculados mediante la distribución t-student, para un nivel de confianza del 95%. **Página 122.**

Apéndice:

- ❖ **Tabla A.5.1:** Energía superficial (σ) en función del número de capas del "slab", para superficies de Rh, Pd y Au, fcc (111). **Página 171.**

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

- ❖ FC: *celdas de combustible.*
- ❖ HER: *reacción de desprendimiento de hidrógeno.*
- ❖ E: *potencial eléctrico.*
- ❖ $E_{M-H_2, Fis.}$: *energía de fisisorción de la molécula de hidrógeno.*
- ❖ $\Delta H_{Fis. H_2}$: *entalpía de fisisorción de la molécula de hidrógeno.*
- ❖ D_{H_2} : *energía de disociación de la molécula de hidrógeno.*
- ❖ $H_{quim.}$: *hidrógeno quimisorbido.*
- ❖ H^* : *átomo de hidrógeno energéticamente rico.*
- ❖ $M - H_{quim.}$: *enlace metal hidrógeno quimisorbido.*
- ❖ $\Delta H_{ads. H_{quim.}}^0$: *entalpía de adsorción química de hidrógeno.*
- ❖ E_{HER}^0 : *potencial de equilibrio para la HER.*
- ❖ H_W : *hidrógeno depositado a subpotencial.*
- ❖ H_S : *hidrógeno depositado a sobrepotencial.*
- ❖ UPD: *deposición a subpotencial.*
- ❖ OPD: *deposición a sobrepotencial.*
- ❖ ΔG_{Ads}^0 : *energía estándar de adsorción de Gibbs.*
- ❖ RHE : *electrodo reversible de hidrógeno.*
- ❖ θ , *recubrimiento superficial fraccionario.*
- ❖ EAM : *método teórico del "embedded atom".*
- ❖ $i_{0, HER}$: *densidad de corriente de intercambio por la HER.*
- ❖ ΔE_H : *energía de quimisorción calculada por átomo de hidrógeno adsorbido.*
- ❖ ΔG_{H^*} : *energía libre para la adsorción de hidrógeno.*
- ❖ D : *coeficiente de difusión.*

- ❖ z : moles de electrones intercambiados en una reacción redox.
- ❖ F : constante de Faraday (~ 96500 Cb/mol-e-).
- ❖ M : peso molecular.
- ❖ ρ : (Kg/m^3) densidad.
- ❖ t : tiempo.
- ❖ A : (s^{-1}) constante de la velocidad de nucleación en un proceso de deposición metálica, $\frac{dN}{dt} = A.(N - N_0)$.
- ❖ N : número de centros de nucleación.
- ❖ N_0 : número de centros de nucleación iniciales.
- ❖ δ : espesor de la capa difusiva.
- ❖ h : (nm) es la altura de las monocapas de material depositados, en un proceso 2D.
- ❖ k_g : (s^{-1}) la constante de velocidad de crecimiento lateral de las capas 2D.
- ❖ i_m : valor de la densidad de corriente máxima registrada en una experiencia cronoamperométrica.
- ❖ t_m : tiempo al cual se registra el valor de i_m .
- ❖ ECS: electrodo de Calomel saturado.
- ❖ EBSD : difracción de electrones por retrodispersión.
- ❖ FTIR: espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
- ❖ E_{eq}^0 : potencial de equilibrio de un proceso REDOX.
- ❖ ORR: reacción de reducción de oxígeno.
- ❖ HOPG: carbono pirolítico de alta orientación.
- ❖ CV: carbono vítreo.
- ❖ CVA: carbono vítreo con activación electroquímica.
- ❖ SEM: microscopía electrónica.
- ❖ STM: microscopía de efecto tunel.
- ❖ AFM: microscopía de fuerzas atómicas.

- ❖ ML: *monocapa.*
- ❖ UHV: *vacío ultra alto.*
- ❖ AES: *microscopía electrónica Auger.*
- ❖ ENH: *electrodo normal de hidrógeno.*
- ❖ E_{ECS} : *potencial del electrodo de Calomel saturado (+0.241 vs ENH).*
- ❖ η : *sobretensión, diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio REDOX.*
- ❖ M: *fase metálica.*
- ❖ I_T : *corriente de efecto túnel.*
- ❖ LDOS: *densidad local de estados energéticos.*
- ❖ DOS: *densidad de estados energéticos.*
- ❖ STS: *espectroscopia de escaneo por efecto túnel.*
- ❖ RIE: *litografía de superficie.*
- ❖ DRIE: *grabados reactivos de plasma de iones.*
- ❖ k : *constante de la ley de elasticidad de Hooke.*
- ❖ L_a : *espesor de una estructura lamelar.*
- ❖ L_c : *altura de una estructura lamelar.*
- ❖ dE/dt : *velocidad de barrido en una experiencia potenciodinámica.*
- ❖ E_{co} : *potencial de "crossover".*
- ❖ β : *coeficiente de transición.*
- ❖ $\varphi(n_k)$: *función que tiene en cuenta la interacción núcleo-substrato.*
- ❖ k^+ : *factor de frecuencia.*
- ❖ n_k : *número de átomos en el núcleo crítico.*
- ❖ q_{ads} : *carga adsorbida durante la reorganización de la doble capa eléctrica.*
- ❖ BFT: *modelo de nucleación y crecimiento 2D.*
- ❖ K1 y K2: *constantes del modelo de doble capa eléctrica.*
- ❖ t_{dep} : *tiempo de deposición en una experiencia cronoamperométrica.*

- ❖ R_a : rugosidad promedio.
- ❖ R_q : raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio.
- ❖ R_t : altura máxima de la rugosidad.
- ❖ R_v : valor máximo de profundidad de valle.
- ❖ R_p : altura máxima de pico.
- ❖ R_{tm} : altura máxima promedio.
- ❖ R_{vm} : profundidad de valle promedio.
- ❖ R_{pm} : altura de pico promedio.
- ❖ E_{bin} : energía absoluta de unión.
- ❖ dE_{bin} : energía de unión diferencial.
- ❖ γ_s : energía superficial del sustrato.
- ❖ γ_a : energía superficial del adsorbato.
- ❖ γ_i : energía interfacial.
- ❖ $E_{H_S/Sub}$: energía de un sustrato de $M(111)$ con un recubrimiento $\theta = 1$ de H_S .
- ❖ $E_{H_W/H_S/Sub}$: energía del mismo sustrato con un recubrimiento $\theta = 1$ de H_S y un recubrimiento $\theta = 1/4$ de H_W .
- ❖ E_{Sub} : energía del sustrato $M(111)$ libre de hidrógeno adsorbido.
- ❖ E_{H_2} : energía de la molécula de hidrógeno en el vacío.
- ❖ E_{ads}^W : energía de adsorción de H_w un sustrato $M(111)$.
- ❖ E_{ads}^S : energía de adsorción de HS sobre un sustrato $M(111)$.
- ❖ $M_1@M_2$: monocristal del metal M_1 con la constante de red del metal M_2 .
- ❖ a_0 : constante de red de la celda cristalina.
- ❖ $\rho_d(\varepsilon)$: densidad de estados energéticos.
- ❖ ε : energía.
- ❖ q : coordenada del solvente.

- ❖ d_{H_s} : distancia entre dos átomos vecinos de H_s .
- ❖ $\Phi(x)$: función directamente relacionado con la integral de Dawson (ecuación A.1.1), del modelo de nucleación y crecimiento 3D.
- ❖ α : coeficiente de transferencia.
- ❖ R_{ct} : resistencia a la transferencia en el electrodo.
- ❖ **edvr** : etapa determinante de la velocidad de reacción.
- ❖ γ_c : número de pasos de transferencia de carga previos a la **edvr**.
- ❖ γ_a : número de pasos de transferencia de carga luego de la **edvr**.
- ❖ α_a : coeficiente anódico de transferencia.
- ❖ α_c : coeficiente catódico de transferencia.
- ❖ GGA: aproximación del gradiente generalizado.
- ❖ σ : energía superficial.
- ❖ $E_{Slab(N)}$: energía de un bloque o "slab" de N capas.
- ❖ E_{Bulk} : energía del seno de la estructura o "bulk", calculada por átomo.
- ❖ h-t-f: posición hcp-top-fcc de la molécula de H_2 respecto de la superficie del electrodo.
- ❖ b-t-b: posición bridge-top-bridge de la molécula de H_2 respecto de la superficie del electrodo.
- ❖ h-b-f: posición hcp-bridge-fcc de la molécula de H_2 respecto de la superficie del electrodo.
- ❖ t-b-t: h-b-f: posición top-bridge-top de la molécula de H_2 respecto de la superficie del electrodo.

Capítulo 1

“...si he podido ver más allá es estando parado sobre hombros de gigantes”.

Sir Isaac Newton (1642-1727) refiriéndose a Galileo y Kepler

Capítulo 1

Introducción

1.1 El hidrógeno como combustible de las celdas de combustible (FC).

El hidrógeno es uno de los dos elementos que componen la molécula de agua, esencial para la vida y de impacto nulo en el medio ambiente. El hidrógeno es un transportador de energía y no una fuente de energía propiamente dicha, ya que se requieren grandes cantidades de energía para su obtención del agua o de la reacción de reformado de metano (fuente de la mayor producción actual de hidrógeno). Esta última reacción produce CO_2 como producto adicional al H_2 , el cual es un contaminante conocido, con lo cual se requiere de la implementación de procesos adicionales para su retención. Por otro lado, el reactivo principal es CH_4 , el cual es un gas de efecto invernadero más potente que el CO o el CO_2 . Finalmente, este proceso mantiene la economía dependiente de los combustibles fósiles para la producción de energía. Es por este motivo que la producción de hidrógeno como combustible debe ser realizada mediante métodos alternativos si se espera obtener una economía energética libre de contaminantes y combustibles fósiles.

La electrólisis del agua es una de las alternativas más estudiadas en la actualidad para la producción de hidrógeno, ya que no presenta los inconvenientes del reformado de metano. La obtención de hidrógeno por vía electroquímica requiere en la actualidad de altas temperaturas de operación con el fin de proveer la mayor parte de la energía en forma de energía térmica en lugar de electricidad. Algunos procesos incluso llegan a aprovechar la energía térmica de los reactores nucleares para la producción mediante hidrólisis. Es por este motivo que la obtención de catalizadores más eficientes y económicos para la reacción de obtención de hidrógeno es de suma importancia a fin de abaratar los costos energéticos y operacionales de dicho proceso.

Las FC de hidrógeno funcionan utilizando H_2 y O_2 (generalmente extraído del aire) como reactivos. La única diferencia con una celda electroquímica ordinaria es que en las FC, los reactivos son alimentados continuamente al sistema, haciendo de éste un sistema abierto. La figura 1.1 muestra un esquema básico de una FC de hidrógeno.

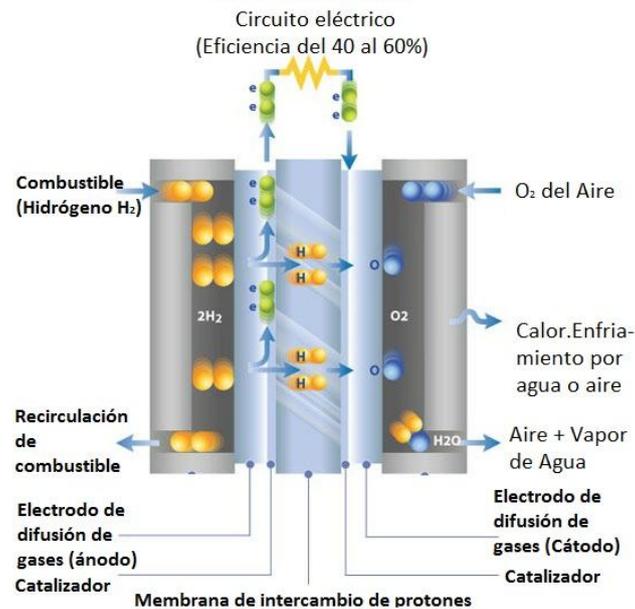


Figura 1.1: Esquema básico de una celda de combustible.

La reacción global de la celda es:



1.2 Breve reseña histórica de las celdas electroquímicas.

A pesar de atribuirse la invención de la primera celda galvánica a Alessandro Volta en 1800, la primer celda galvánica que pudo haber sido utilizada para producir corriente eléctrica de forma espontánea puede rastrearse a la antigua Sumeria,

alrededor del año 250 a.C.. Excavaciones realizadas en Bagdad, Irak, resultaron en el descubrimiento de un dispositivo consistente en una jarra de barro de aproximadamente 130 mm de alto, la cual contenía en su interior un cilindro de cobre hecho de una hoja de cobre doblada, la que a su vez albergaba un cilindro de hierro

Fig. 1.2.



Figura 1.2: Reproducción moderna de la celda electroquímica usada en la antigua Sumeria (izq.), junto con una imagen del hallazgo arqueológico original (der.).

Se cree que el interior de la jarra albergaba una solución de jugo de limón o uvas, y que dicho dispositivo era usado para depositar capas finas de oro sobre plata para su uso en joyería, proceso que aún se practica en el Irak de la actualidad. El descubrimiento del principio mediante el cual una celda galvánica puede producir corriente eléctrica de forma espontánea data sin embargo de mediados del siglo XIX. Éste fue descubierto por Friedrich Schöbein (1799-1868), profesor de física de la Universidad de Basilea en Suiza. La posterior invención de las celdas de combustible como sistemas de conversión de energía eléctrica fue atribuida a Sir William R. Grove (1811-1896), quien mantenía contacto cercano con el profesor Schöbein [1]. En enero de 1839, Grove publicó en la revista *Philosophical Magazine* un artículo en el cual mostraba que cuatro celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno conectadas en

serie, generaban energía suficiente para producir la electrólisis del agua en una celda electrolítica (Fig. 1.3) [2]. En 1894, el químico Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), predijo que en el futuro se utilizaría carbón (en aquel momento el combustible predominante) para obtener electricidad por conversión química mediante el uso de celdas de combustible (FC). Dicha aseveración no tuvo gran influencia en ese tiempo sobre el desarrollo de las celdas de combustible [3].

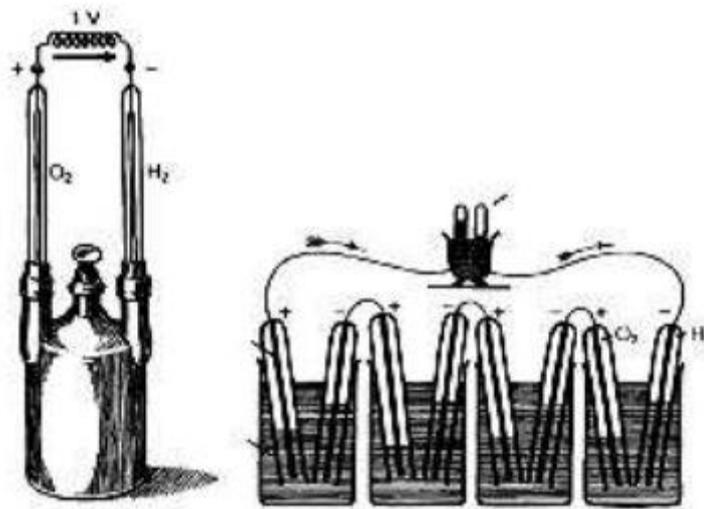


Figura 1.3: Esquema de cuatro celdas de combustible para alimentar una celda electrolítica [4].

Durante 50 años, las celdas de combustible se mantuvieron como una curiosidad de laboratorio y no como una fuente real y utilizable de energía, hasta el año 1932, año en el que Francis Thomas Bacon (1902-1992), un ingeniero de Gran Bretaña, logró construir una celda de combustible de 5 kW, y en agosto del mismo año publicó un extenso artículo sobre el tema en el London Times. Más recientemente, la Agencia Espacial Norteamericana (NASA), utilizó las ideas de Bacon para desarrollar las celdas de combustible que alimentaron de energía eléctrica a las naves espaciales de las misiones

Apollo y Gemini, abriendo el camino para el uso moderno de las celdas de combustible.

1.3 La reacción de desprendimiento de hidrógeno en electrodos metálicos.

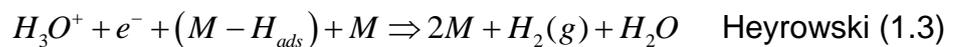
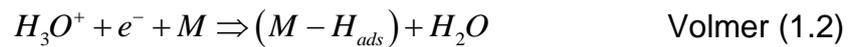
La reacción de desprendimiento de hidrógeno o HER por las siglas en inglés para "Hydrogen Evolution Reaction", y la adsorción de hidrógeno sobre electrodos metálicos, son algunos de los procesos electroquímicos más estudiados, principalmente por su importancia en el desarrollo de las FC. La investigación sobre la HER, y la adsorción de H sobre superficies metálicas así como sobre aleaciones metálicas, es de gran relevancia no solo para la electroquímica contemporánea, sino también para la ciencia de superficies y las ciencias de materiales y corrosión [5-21].

La comprensión de los principales pasos involucrados en la adsorción del H sobre la superficie metálica, seguido de su transferencia interfacial al "bulk" o seno de la estructura del metal, tienen mucha importancia en la rápidamente creciente ciencia de los Hidruros Metálicos. Por ejemplo, la comprensión de los estados químicos y electrónicos de los H adsorbidos en la superficie de un electrocatalizador es de vital importancia para las FC de hidrógeno, dado que la interacción hidrógeno-sustrato es la que determina la eficiencia de la reducción de oxígeno [22].

Por otra parte, la comprensión de los principales pasos involucrados en la adsorción del H sobre la superficie metálica, seguido de su transferencia interfacial a la estructura del metal, tiene mucha importancia en las baterías de hidruros metálicos, pues si bien la entrada del H a la superficie metálica es altamente deseable, el proceso puede ser parásito en dichas estructuras ya que la adsorción de H puede llevar a la corrosión inducida por H o "Hydrogen embrittlement" [5-7, 9].

La electrólisis del agua es uno de los procesos más antiguos, todavía usados para la producción de hidrógeno de alta pureza, el cual es subsecuentemente usado en FC basadas en H₂, la industria farmacéutica y la industria alimenticia [23]. El proceso ocurre a través de una especie de H adsorbido que actúa de intermediario. Los estados químico y electrónico del H adsorbido afectan tanto el mecanismo, como la cinética de reacción, dando como resultado una densidad de corriente de intercambio y pendiente de Tafel características del material del electrodo. Ambos parámetros dependen no sólo de las propiedades electrocatalíticas del electrodo metálico, sino también de su porosidad superficial [24-26].

Los pasos de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio ácido pueden ser escritos de la siguiente manera [20]:



Ecuaciones similares pueden ser escritas para un medio alcalino, simplemente reemplazando el H₃O⁺ y H₂O por H₂O y OH⁻ respectivamente. Se cree que el protón no existe como tal en solución, sino que el ion de Zundel (H₅O₂⁺) es la precursor más probable [27].

Dos mecanismos bien distintivos han sido establecidos para la HER [20]. El primero procede mediante la vía Volmer-Tafel (ecuaciones 1.2 y 1.3), el cual consiste en una reacción de transferencia de carga por parte del protón, seguida de una recombinación. El segundo mecanismo sigue la vía Volmer-Heyrowski (ecuaciones 1.2 y 1.4), consistiendo así en una transferencia de carga por parte del protón en el primer paso, seguido de una transferencia de carga sumada a una desorción química en el

segundo paso. La acción catalítica de la superficie radica en adsorber átomos de hidrógeno H_{ads} luego de la reacción de los protones de la solución con los electrones provenientes del electrodo, y permitir la formación de hidrógeno molecular.

1.3.1 Adsorción química versus adsorción física de hidrógeno.

El entorno gaseoso de baja presión en el cual el hidrógeno se adsorbe sobre una superficie metálica difiere enormemente de un entorno electroquímico. Las principales diferencias en los respectivos mecanismos de adsorción son las siguientes [22]:

- I. Ausencia/presencia de moléculas de solvente en la vecindad y su rol en el fenómeno de formación de estructuras en la superficie metálica.
- II. Posibilidad de formación de un nuevo compuesto en la superficie del electrodo, como resultado de interacciones metal-solvente.
- III. Ausencia/presencia de un campo eléctrico fuerte ($E \cong 10^9$ V/m) a través de la interfase.
- IV. Transferencia de carga en la interfase.
- V. Rápido intercambio de las moléculas de H a través de la interfase gas-metal en condiciones de fase gaseosa.

1.3.1.1 Adsorción física del H.

Los caminos de adsorción en fase gaseosa, así como el carácter de la especie adsorbida, dependen de la naturaleza de la superficie metálica, así como de la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción. A bajas temperaturas (de 5 a 20 K), la molécula de H_2 se aproxima a la superficie metálica, en la cual tiene lugar interacciones débiles del tipo de van der Waals, resultando en la adsorción física de la

molécula (ver Ec. 1.5). La energía de fisorción de la molécula de hidrógeno ($E_{M-H_{2,Fis.}}$) es del orden de 4 a 10 KJ/mol, lo cual implica interacciones físicas débiles entre la molécula y el metal. Debido a que la fisorción es exotérmica (i.e. el $\Delta H_{Fis.H_2}$ tiene valores negativos), la energía del enlace $M-H_{2,Fis.}$ puede ser fácilmente calculada una vez que se ha determinado el valor de $\Delta H_{Fis.H_2}$ [22], (Ec. 1.6).

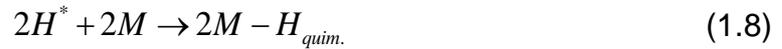


$$E_{M-H_{2,Fis.}} = -\Delta H_{ads.H_2}^0 \quad (1.6)$$

Cabe aclarar que la adsorción física no involucra la disociación del enlace covalente H-H. El origen de la estabilidad de la molécula de H_2 a bajas temperaturas es puramente termodinámico, ya que la energía liberada durante el proceso de adsorción física es insuficiente para compensar la energía de disociación de la molécula de H_2 ($D_{H_2} = 436$ kJ/mol).

1.3.1.2 Adsorción química del H.

En el caso de la molécula de hidrógeno aproximándose a la superficie metálica a temperaturas mayores a las de la adsorción física, se puede observar un patrón de interacción distinto. Esta interacción resulta en una interacción química fuerte entre la molécula de hidrógeno y la superficie metálica. Las interacciones químicas llevan a la disociación del enlace covalente H-H, y a la prácticamente instantánea formación de un enlace H-sustrato [11], gastándose así la energía de disociación $D_{H_2} = 436$ kJ/mol. La fuerza del enlace $M-H_{quim.}$ es del orden de los 250 a 300 kJ/mol (referido a un mol de $H_{quim.}$), [22]. Los pasos básicos en la adsorción química del H pueden ser representados por las ecuaciones 1.7 y 1.8:



donde H^* representa el átomo de H energéticamente rico, previo a la formación del enlace $M - H_{quim.}$. Se sabe que la quimisorción del H procede mediante dos caminos distintos [11, 28]:

- I. Activado: en el cual la molécula de H_2 pasa por una barrera de activación, con su propia energía de activación, previo a la disociación.
- II. No-activado: en el cual la molécula de H_2 se disocia espontáneamente, liberando la entalpía de adsorción $\Delta H^0_{ads.H_{quim.}}$.

El balance energético es el mismo para ambos caminos, y la energía del enlace $M-H_{quim.}$ se calcula mediante la ecuación 1.9:

$$E_{M-H_{quim.}} = \frac{1}{2} D_{H_2} - \Delta H^0_{ads.H_{quim.}} \quad (1.9)$$

Algunos autores [11, 28], han demostrado que los valores de energías del enlace $M-H_{quim.}$ para varios metales de transición, se encuentran entre $E_{M-H_{quim.}} = 250 - 300$ kJ/mol. La $E_{M-H_{quim.}}$ es casi independiente de la naturaleza del metal de transición y su morfología superficial. Esta observación lleva a la conclusión de que el mecanismo de adsorción y los sitios de adsorción en los metales de transición donde tiene lugar la quimisorción, son similares. Se puede concluir entonces, que la $E_{M-H_{quim.}}$ es independiente de la naturaleza del metal de transición y de su estructura cristalina superficial. La energía del enlace $M-H_{quim.}$ es de vital importancia en el análisis, sobre la base termodinámica, del hidrógeno depositado a subpotencial, el cual será explicado en la siguiente sección.

1.3.2 Especies involucradas en la adsorción electroquímica de H.

Los estudios electroquímicos revelan la existencia de dos especies distintas de hidrógeno adsorbido. El hidrógeno depositado a subpotencial, el cual será denotado de aquí en más como H_S del inglés “strong”, por su adsorción de tipo fuerte con el sustrato. La adsorción de esta especie de hidrógeno ocurre a un potencial por encima del potencial termodinámico reversible para la reacción de desprendimiento de H_2 (E_{HER}^0). Se sabe que este proceso ocurre en electrodos de Pt, Pd, Rh e Ir.

La segunda especie es el hidrógeno depositado a sobrepotencial, el cual se denotará como H_W , del inglés “weak”, por su débil adsorción con el sustrato. Este tipo de adsorción ocurre a potenciales por debajo del E_{HER}^0 y se sabe que ocurre en cualquier sustrato conductor sobre el cual tenga lugar la HER. Es por esto que la deposición de hidrógeno a subpotencial en solución acuosa es un proceso que ocurre solo sobre ciertos metales nobles, y es un fenómeno puramente termodinámico en el sentido que, en otros metales de transición, el UPD de hidrógeno no ocurre debido a que la electrosorción de las especies que contienen oxígeno o hidróxidos es energéticamente más favorable. Las desigualdades 1.10 y 1.11 resumen lo antes dicho:

$$\Delta G_{Ads}^0(O_{Ads}) < \Delta G_{Ads}^0(H_S) \quad (1.10)$$

$$\Delta G_{Ads}^0(OH_{Ads}) < \Delta G_{Ads}^0(H_S) \quad (1.11)$$

donde ΔG_{Ads}^0 son las energías estándar de Gibbs de adsorción de las distintas especies. La existencia del H_S se manifiesta en estudios de voltametría cíclica y cronoamperometría [9, 11-15, 29]. La figura 1.4 muestra un voltamograma obtenido a partir de una solución 0,05 M H_2SO_4 sobre un electrodo de Pt(111), donde se observa la región de deposición de H_S y la representación esquemática de su estructura atómica [22]. La integración de los barridos de potencial respectivos revela que se

adsorbe hasta una monocapa de H_S sobre superficies de Pt, Rh, Pd e Ir, previo a la evolución de H_2 . Por otro lado, se ha demostrado que la adsorción de H_S ocurre en coincidencia con la adsorción de aniones [30-32] y las respectivas densidades de carga pueden ser estimadas solo si los procesos no ocurren en la misma región de potenciales, como es el caso del Pt(111) en solución acuosa de H_2SO_4 (ver Fig. 1.4).

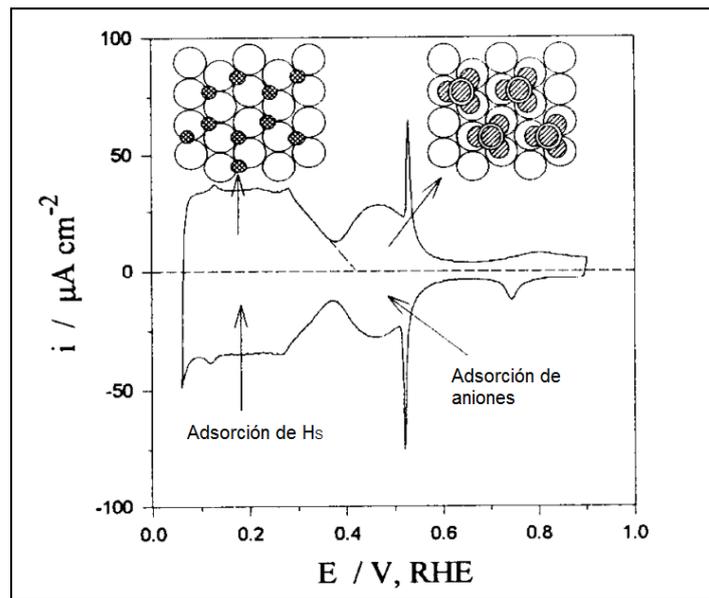


Figura 1.4: Voltametría cíclica de un electrodo de Pt(111) en solución 0,05 M H_2SO_4 mostrando las regiones de adsorción de H_S y aniones, junto con el esquema de sus estructuras respectivas. $|dE/dt| = 50 \text{ mV/s}$, $T=298 \text{ K}$ [22].

El hecho que la adsorción de aniones y la adsorción de H_S ocurran a potenciales similares apunta a valores de energías de Gibbs de adsorción análogas para ambos procesos.

La adsorción del H_W ocurre por debajo del E_{HER}^0 , debido a que este es un intermediario de la reacción de desprendimiento de H_2 . La existencia de la especie H_W puede ser determinada de forma experimental mediante mediciones de decaimiento de potencial [12, 33-36]. El recubrimiento superficial del H_W (θ_{H_W}) se relaciona con el

mecanismo de Volmer-Heyrovsky, y rara vez excede un valor de 0,3. En el caso del mecanismo de Volmer-Tafel, θ_{H_W} puede llegar a valores cercanos a la unidad a altos sobrepotenciales [36]. Dado que el H_S y el H_W se adsorben a distintos potenciales, se puede concluir que ambas especies pueden coexistir a potenciales por debajo del E_{HER}^0 . El hecho de que ambas especies posean distintas energías de adsorción, $\Delta G_{Ads}^0(H_W) > 0$ y $\Delta G_{Ads}^0(H_S) < 0$ [37, 38], y de que ambas se adsorben a distintos potenciales, es indicativo de que ambas especies ocupan sitios distintos de adsorción en la superficie [37-41]. Se debe aclarar que la adsorción de H_S puede ocurrir solamente si se cumple la condición dada por la ecuación 1.12 [40, 41]:

$$\frac{1}{2}D_{H_2} - \Delta H_{Ads}^0(H_S) > 0 \quad (1.12)$$

donde, $\Delta H_{Ads}^0(H_S)$ es la entalpía estándar de adsorción del H_S .

Como se mencionó antes, el hecho de que existan dos especies distintas de H_{ads} , sugiere que ambos se adsorben en sitios distintos de la superficie metálica [37-41]. A fin de poder esclarecer esto, se han realizado experimentos con el objeto de analizar la cinética de la HER sobre electrodos de Pt pre-cubiertos con una monocapa de S (azufre) quimisorbido [37, 41, 42]. Los resultados de dichas experiencias mostraron que la HER ocurre sobre la superficie de Pt si bien el UPD de H fue completamente suprimido por el S quimisorbido. Se pudo concluir que el H_S no está involucrado en la HER y que el H_W , siendo un intermediario del proceso, ocupa sitios de adsorción diferentes de los H_S o el S quimisorbido. Dado que se conoce que este último ocupa los sitios de adsorción multi-cordinados, y que no hubo H_S registrado durante la experiencia, se concluyó que el H_S ocupa también esos sitios multi-coordinados en superficies de Pt(111) y Pt(100).

1.3.3 Sitios de adsorción de las distintas especies electroadsorbidas.

De lo discutido anteriormente se desprende que el H_S ocupa los sitios tri-coordinados "hollow" en superficies fcc(111) y tetra-coordinados en superficies fcc(100) [37, 41-44]. Dado que el H_S es multi-coordinado, el H_W puede ocupar solamente los sitios mono-coordinados "top" en ambas superficies. La figura 1.5 ilustra los sitios de adsorción de las distintas especies:

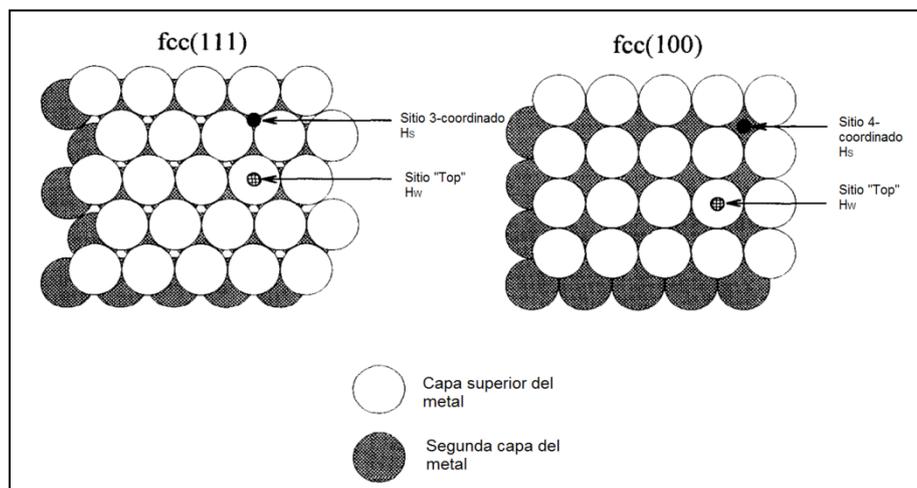


Figura 1.5: Sitios de adsorción de las especies H_S e H_W sobre superficies metálicas fcc(111) y fcc(100) [22].

Finalmente, es bien sabido que existen dos tipos de sitios tri-coordinados en la cara fcc(111), que pueden ser ocupados por el hidrógeno, a saber tetraédrico y octaédrico. La distinción entre ambos sitios es difícil de realizar, ya que ambos llevan a energías de adsorción comparables. Sin embargo, el método teórico del "embedded atom" (EAM), el cual es una aproximación que describe la energía de dos átomos como una función de la suma de funciones que dependen de la separación de los átomos con sus vecinos, y es ampliamente utilizado en simulaciones de dinámica molecular, indica que el adátomo de hidrógeno se adsorbe de manera más fuerte en el

arreglo octaédrico, por lo que se suele seleccionar este como el ocupado por el H_s [11].

1.3.4 Curva tipo volcán electroquímica.

El diagrama de tipo volcán (figura 1.6) surgió como un intento por correlacionar el poder electrocatalítico de varios metales de transición hacia la HER [45, 46] y relaciona el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio para la HER ($i_{0,HER}$), versus la energía de unión M-H [47]. El diagrama tipo volcán se puede interpretar de la siguiente manera: el electrocatalizador adsorbe al reactivo (intermediario), H_W en este caso, y lo transforma en el producto deseado (molécula de H_2). Si el valor de la entalpía de adsorción es bajo, entonces el intermediario se encuentra débilmente adsorbido a la superficie, y por lo tanto, su recubrimiento superficial es bajo. A medida que la entalpía de adsorción aumenta su valor, la unión del hidrógeno con el sustrato se hace más fuerte, y el recubrimiento superficial es mayor. Sin embargo, se debe enfatizar que a medida que la unión entre el sustrato e intermediario se hace más fuerte, se vuelve menos probable la interacción con otras especies adsorbidas. Esto puede llevar a una superficie cubierta por una monocapa del intermediario que bloquea los sitios activos de la misma. Es por esto, que la entalpía de adsorción debe ser lo suficientemente alta como para promover la adsorción del reactivo, pero lo suficientemente baja como para permitir la desorción del nuevo producto, la molécula de H_2 en este caso. Este razonamiento fue propuesto para explicar la actividad catalítica de ciertos metales de transición hacia la HER.

Es bien sabido en electroquímica que el inicio de la adsorción de H_s ocurre a potenciales positivos respecto del E_{HER}^0 , mientras que la HER ocurre a potenciales negativos respecto de este último, y es el H_W el intermediario en la reacción. Es necesario aclarar que los valores para la unión $M-H_{quim}$ se refieren al H quimisorbido

(i.e. no hay valores para el H_W disponibles), mientras que la $i_{0,HER}$ se relaciona con el H_W . Consecuentemente, se comparan los datos termodinámicos para dos especies distintas. Sorprendentemente, la relación parece funcionar y permite explicar el comportamiento cinético de algunos metales de transición hacia la HER [22]. Como se dijo anteriormente, los fundamentos de este diagrama, aunque ampliamente aceptados, siguen re-evaluándose [48].

Otro aspecto importante del diagrama tipo volcán se asocia con la naturaleza del electrodo metálico sobre el cual tiene lugar la reacción. Los metales que demuestran la mayor actividad catalítica hacia la HER son los pertenecientes al grupo del Pt (Pt, Rh, Ir, etc.), mostrando todos ellos el fenómeno de deposición a subpotencial de hidrógeno (i.e. H_S). En estos casos, la HER ocurre sobre un electrodo metálico cubierto previamente por una monocapa de H_S , la cual modifica sus propiedades electrónicas y catalíticas. Por otra parte, los metales como el Ti o Zr forman hidruros al aplicárseles un potencial negativo. La formación de hidruros a menudo ocurre en condiciones de circuito abierto, al exponer el metal al electrolito acuoso. En estos casos, la HER no tiene lugar sobre una superficie metálica, sino más bien, sobre un hidruro metálico superficial. Finalmente, los metales que aparecen del lado izquierdo del diagrama de tipo volcán, son aquellos que pueden potencialmente mantener sus propiedades metálicas en un electrolito acuoso, aunque debe examinarse cuidadosamente la posibilidad de formación de óxidos superficiales.

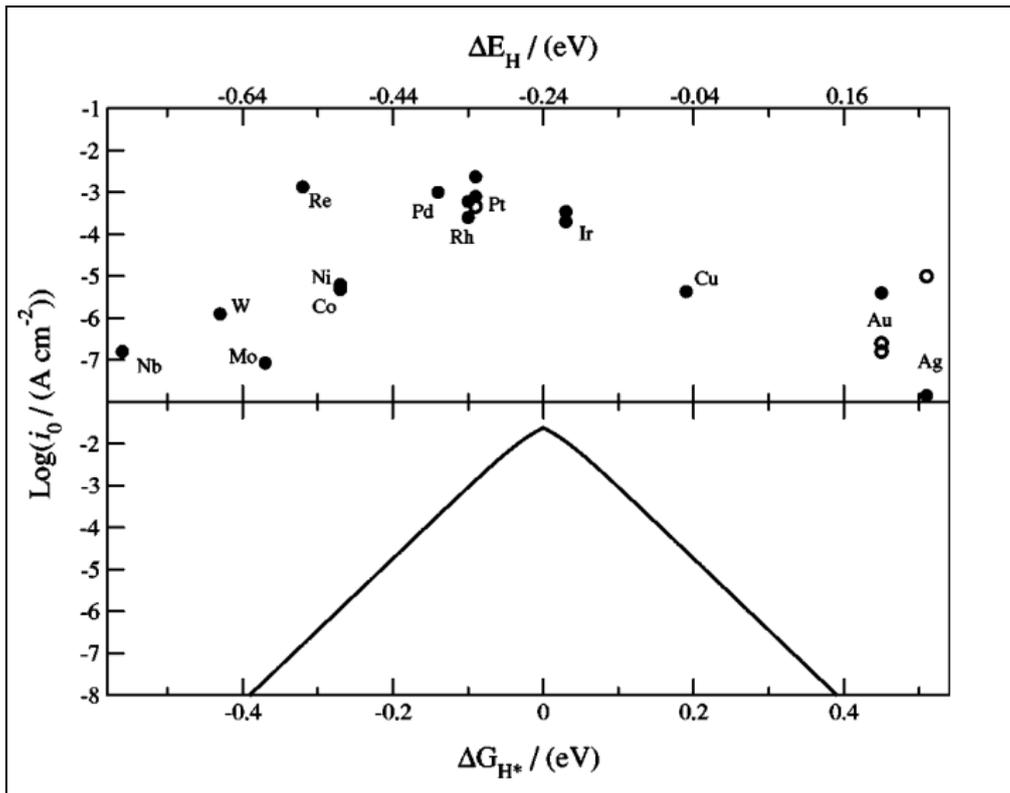


Figura 1.6: (Arriba) Diagrama de tipo volcán, mostrando la relación entre el logaritmo de los valores experimentales de $i_{0,HER}$ y la energía de quimisorción por átomo ΔE_H calculada. Los datos para monocristales se grafican con puntos sin rellenar. (Abajo) Gráfica del resultado de un modelo cinético simple en función de la energía libre para la adsorción de hidrógeno (H^* = hidrógeno adsorbido), $\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + 0,24eV$ [47].

De la gráfica de tipo volcán y lo discutido anteriormente, se desprende que la naturaleza del catalizador influye en la cinética de la HER. Otro parámetro de importancia es la morfología superficial de dichos catalizadores. Con el fin de poder tomar ventaja de las propiedades catalíticas de uno o varios de estos metales, los mismos pueden ser depositados sobre sustratos conductores más económicos, a fin de reducir el costo y obtener mayor área específica para llevar a cabo la reacción deseada. Es por estos motivos que el estudio de la formación de dichos catalizadores a través de la deposición metálica, a partir de sales de estos metales, sobre sustratos conductores es fundamental a la hora de comprender la cinética de la HER. El conocimiento de la influencia de los parámetros involucrados en la formación de

dichos catalizadores soportados permite realizar superficies con morfologías hechas “a medida”, a fin de maximizar la velocidad de reacción.

1.4 Electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Estado del conocimiento.

La reacción de desprendimiento de hidrógeno es uno de los procesos electroquímicos más estudiados hasta la fecha. Sin embargo, a pesar del gran esfuerzo volcado en su estudio, todavía hoy en día existen discrepancias en los resultados experimentales obtenidos por varios grupos de investigación, llegando a haber diferencias de uno o dos órdenes de magnitud en las constantes de velocidad de reacción reportadas [20].

En contraste al comportamiento presentado por las reacciones electroquímicas que proceden dentro de la esfera de solvatación, en las cuales la transferencia electrónica se lleva a cabo a una distancia de unos pocos Angstroms de la superficie del electrodo, la HER ocurre en la superficie del electrodo, lo cual la hace altamente sensible a la naturaleza de la misma. La HER ocurre rápidamente en metales de transición como el Pt o Ir. El Pt es por tanto el estándar a la hora de evaluar el poder catalítico de un metal hacia la HER, sin embargo su alto costo hace prohibitivo su uso a escala industrial.

En electroquímica, los catalizadores bi-metálicos, ya sea soportados sobre sustratos carbonosos o sobre metales monocristalinos, han sido muy populares desde que se demostró que las sobrecapas de Pd sobre Au(111) proveen un excelente catalizador para la HER [49-52].

Teniendo en cuenta la literatura citada, resulta interesante estudiar la formación de heteroestructuras de Rh, Au y Pd soportadas sobre sustratos carbonosos, dadas

sus potenciales propiedades como catalizadores para la reacción de desprendimiento de H_2 . El diseño de un electrodo constituido por dichos metales será el objetivo principal de la presente tesis doctoral. Se presentará a continuación las bases teóricas para la deposición metálica por vía electroquímica y finalmente una revisión bibliográfica referida a la conformación de los distintos sistemas metálicos a estudiar.

1.5 Nucleación y crecimiento de depósitos metálicos sobre sustratos conductores.

Los primeros estadios de la deposición metálica son de particular interés ya que influyen fuertemente sobre el comportamiento y la morfología final de los depósitos metálicos generados. Estos estadios están condicionados por la estructura cristalina y superficial del sustrato así como por las energías de interacción de los átomos del metal depositado con los átomos superficiales del sustrato, entre otras variables. La posibilidad de controlar electroquímicamente no sólo la naturaleza química del depósito, sino también sus características físicas resulta de interés para la preparación de nuevos materiales y su empleo en la obtención, por ejemplo, de catalizadores específicos y de alto rendimiento. Además, la electrodeposición es una técnica adecuada para la preparación de nanoestructuras. Una de las razones es que se emplea a temperaturas relativamente bajas en comparación, por ejemplo, con las técnicas de deposición desde fase vapor. Este hecho es importante en sistemas donde puede ocurrir una interdifusión no deseable entre capas o estructuras adyacentes. Otra propiedad importante de la electrodeposición es la fuerza impulsora del proceso, que puede ser controlada fácilmente mediante el control del potencial del electrodo.

1.5.1 Nucleación y crecimiento tri-dimensional (3D).

Los primeros estadios de las transformaciones electroquímicas de fases suelen estar asociadas con procesos de nucleación bi o tri-dimensional (2D o 3D). La velocidad de dichos procesos, y por lo tanto el número de núcleos cristalinos formados, es fuertemente dependiente del potencial. Es por este motivo de vital importancia determinar la relación entre el sobrepotencial y la cinética de nucleación, ya sea por observación directa del electrodo a través del microscopio [53,54], o mediante un método indirecto, como la relación de la corriente con el área electroactiva total, y por lo tanto, con el número total de núcleos [55, 56]. En muchos de los casos de electrodeposición, más notablemente en la deposición de metales de sales fundidas [57, 58], o de soluciones acuosas [59, 60], se encuentra que la etapa de transferencia de carga es rápida, y las velocidades de crecimiento de los núcleos maduros pueden ser bien descritas en términos del control por transferencia de masa de los iones que se electrodepositan en los centros de crecimiento.

Las primeras descripciones del crecimiento de los núcleos bajo control difusional asumían que la transferencia de iones a los núcleos individuales era unidimensional, i.e. difusión lineal [56]. Luego se descubrió que, debido al pequeño tamaño de los núcleos, su crecimiento era mejor descrito en términos de difusión esférica localizada [58]. La corriente de crecimiento de un núcleo individual hemisférico está dada entonces por la ecuación 1.13:

$$I_{1,t} = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1.13)$$

donde, D es el coeficiente de difusión del ión, c la concentración del seno de la solución, y zF la carga molar de la especie que se electrodeposita. M y ρ son el peso molecular y la densidad del metal depositado respectivamente. Esta descripción del crecimiento de núcleos individuales fue verificada primeramente por simulación

computacional [61] y luego mediante el registro de la corriente de crecimiento de un núcleo individual de varios metales sobre microelectrodos [60]. En estudios experimentales, sin embargo, los núcleos individuales son la excepción más que la regla, y la consideración de interacciones mutuas en el proceso de nucleación y crecimiento resulta importante. En estos casos, los transientes potencioestáticos muestran el siguiente comportamiento: al principio de cada transiente existe un incremento en la corriente debida a la reorganización de la doble capa eléctrica, la cual decae rápidamente. La parte siguiente refleja el incremento en la corriente a medida que el área electroactiva aumenta, ya sea debido a que cada núcleo individual crece en tamaño o a que el número de núcleos se incrementa. Durante esta etapa de crecimiento del depósito, los núcleos desarrollan zonas de difusión con forma cónica alrededor de sí mismos, y a medida que estas zonas se solapan, van dando lugar a una transferencia de masa lineal de tipo planar. Luego, la corriente decae, aproximándose así a una difusión lineal sobre el área total de la superficie del electrodo.

Diferentes modelos teóricos de nucleación han sido desarrollados y probados para predecir el comportamiento de los transientes de corriente potencioestáticos. Sharifker y Hills [60] han propuesto un método para identificar el mecanismo de nucleación 3D. Este método está basado en la adimensionalización de las curvas cronoamperométricas mediante el cociente de la corriente observada y la corriente máxima observada, a lo largo de la experiencia cronoamperométrica. A su vez el tiempo se adimensionaliza dividiéndolo por el tiempo al cual ocurre el valor máximo de corriente observada. Luego dicho transiente adimensional se compara con las ecuaciones para los casos teóricos extremos de nucleación progresiva e instantánea dados por las ecuaciones 1.14 y 1.15. En la práctica, la nucleación no es nunca puramente progresiva o instantánea, ya que estos son casos altamente idealizados y

los procesos de nucleación instantáneos siempre tienen algo de carácter progresivo [62].

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)_{3D_progresiva}^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367(t/t_m)^2\right]\right\}^2 \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)_{3D_instantaneo}^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-1.2564(t/t_m)\right]\right\}^2 \quad (1.15)$$

La teoría general de los transientes cronoamperométricos para el caso de la nucleación y crecimiento con control difusional, ha sido también tratada por Scharifker y Mostany [63] y Sluyters-Rehbach et al. [64]. Estos modelos se basan en el concepto de zonas de difusión planar, y en la aplicación del teorema de Avrami a fin de tener en cuenta el solapamiento de los conos de difusión, lo cual dio lugar a resultados conflictivos entre sí. Un problema particular del modelo propuesto por Sluyters-Rehbach et al., es el hecho de que la altura de todos los cilindros de difusión (zona de difusión alrededor del centro de nucleación formado) se considera igual a $(\pi Dt)^{1/2}$, i.e. el espesor de la capa de difusión de Nernst para una reacción redox simple en un experimento cronoamperométrico. El problema con esta suposición es que, si la difusión es lenta, la altura del cilindro de difusión (zona de difusión) de un núcleo que nace "tarde" en el tiempo es extremadamente sobreestimada, y, para compensar esto, el área equivalente de la zona de difusión planar es demasiado grande. Intuitivamente, uno esperaría que la expansión de la capa difusiva sea función, no sólo del tiempo, sino también de la constante de velocidad de nucleación (A), i.e. la velocidad de creación de nuevos núcleos de cristalización.

El modelo de Heerman y Tarallo [62], propone una corrección de los modelos anteriores, la cual viene dada por la ecuación 1.16 para la velocidad de expansión de la capa difusiva (δ):

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \left(\frac{\theta}{\phi} \right) \quad (1.16)$$

donde, θ y ϕ vienen dados por las ecuaciones:

$$\theta = 1 - \frac{(1 - e^{-At})}{At} \quad (1.17)$$

$$\phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (1.18)$$

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

La ecuación 1.16 da una expresión de la velocidad de expansión de la capa difusiva que depende del tiempo y la constante de velocidad de nucleación, pero no de la densidad local de núcleos. Esto tiene su lógica, ya que el efecto de la densidad de núcleos se encuentra en la expresión para el recubrimiento extendido. En el caso de valores grandes del parámetro $A.t$, $\delta(t) \rightarrow (\pi Dt)^{1/2}$, y el espesor de la capa de difusión se vuelve igual al valor de la ecuación de Cottrell para difusión planar semi-infinita bajo control difusional [65, 66]. Para el caso de nucleación instantánea, se tiene que $\delta(t) = (\pi Dt)^{1/2}$, mientras que para la nucleación progresiva $\delta(t) = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$. Teniendo en cuenta estas y algunas otras consideraciones, Heerman y Tarallo [62] propusieron el siguiente modelo que predice la forma del transiente de corriente para el caso de un proceso de nucleación y crecimiento con control difusional:

$$i_{3D}(t) = \frac{zFDc}{(\pi Dt)^{1/2}} \left(\frac{\phi}{\theta} \right) \left(1 - \exp \left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta \right] \right) \quad (1.19)$$

$$\alpha = 2\pi \left(\frac{2MDc}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

donde, F es la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ Cb/mol-e}^-$), i (A/m^2) es la densidad de corriente, t (s) el tiempo, D (m^2/s) es el coeficiente de difusión del ion metálico, N_0 (m^{-2}) es el número de centros de nucleación iniciales en el sustrato por unidad de área, z el número de electrones intercambiados en la reacción de reducción del ion metálico, c (mol-Kg/m^3) la concentración del ion metálico en la solución, ρ (Kg/m^3) la densidad del metal reducido, M (Kg/mol-Kg) el peso molecular del metal, A (s^{-1}) la constante cinética de aparición de nuevos sitios de nucleación dada por $\frac{dN}{dt} = A.(N - N_0)$.

Esta ecuación está basada en el modelo de solapamiento de Scharifker y Mostany y puede ser considerada como una corrección de dicho modelo. En el caso de nucleación instantánea, $\phi/\theta = 1$, y ambos modelos predicen el mismo resultado (nótese que en este caso en particular, el modelo propuesto por Sluyters-Rehbach et al. también predice el mismo resultado). En este caso, la capa de difusión se expande de la forma predicha por la ecuación de Cotrell, porque todos los núcleos se forman al mismo tiempo. Sin embargo, para cualquier valor finito de la constante de velocidad de formación de centros de nucleación, A , ambas ecuaciones predicen resultados diferentes. La ecuación propuesta por Scharifker y Mostany predice que la corriente nunca puede ser mayor que la predicha por la ecuación de Cotrell. Inicialmente la corriente se elevará, pasando por un máximo, para luego coincidir con el valor de Cotrell. En cambio, la ecuación 1.19 predice que la corriente en su punto máximo excederá aquella predicha por el valor de Cotrell, y se aproximará lentamente (dependiendo del valor de A) a su valor final. Esta es una consecuencia lógica del hecho que la capa de difusión se expande más lentamente, comparado con el caso de

nucleación instantánea, debido a que la formación de los núcleos de cristalización ocurre a distintos tiempos.

1.5.2 Nucleación y crecimiento bi-dimensional (2D).

En el caso de nucleación 2D, los núcleos crecen de forma lateral, en lugar de formar una semiesfera como en el caso 3D. En este caso, además de la constante de velocidad de formación de nuevos núcleos, entra en juego la constante de velocidad de crecimiento lateral k_g , así como la altura de una monocapa depositada, h . Bewick, Fleischmann y Thirsk (BFT) [67], propusieron un modelo para este tipo de nucleación y crecimiento, el cual viene dado por las ecuaciones:

$$i_{2DP} = \frac{\pi z F M h A N_0 k_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (1.21)$$

$$i_{2DI} = \frac{\pi z F M h N_0 k_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.22)$$

para los casos de nucleación progresiva e instantánea respectivamente. El parámetro h (nm) es la altura de las monocapas de material depositados y k_g (s^{-1}) la constante de velocidad de crecimiento lateral de las capas 2D. Los demás parámetros tienen su significado usual.

A su vez, el tipo de nucleación se puede determinar mediante las ecuaciones [68]:

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

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

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

Mediante el ajuste de los datos cronoamperométricos obtenidos de experiencias de deposición metálica por vía electroquímica por medio de los métodos descritos en el capítulo 2 sección 2.4, con los modelos detallados anteriormente, se puede caracterizar a los procesos de formación de depósitos metálicos para su uso en electrocatálisis, a fin de determinar la morfología óptima del depósito en cuestión para la catálisis de la reacción de interés. La elección del material soporte también es de vital importancia, ya que el mismo tiene fuerte influencia en el tamaño, morfología, distribución de tamaño, grado de aleación entre metales, estabilidad y dispersión de las partículas de catalizador soportado.

1.6 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados.

1.6.1. Sistema Rh/CV.

El Rh es un metal del grupo del Pt, el cual tiene muchas aplicaciones industriales y muestra propiedades catalíticas sobresalientes para varios tipos de reacciones de interés industrial, tales como la reducción de iones nitratos y nitritos en la purificación de aguas residuales de riego agrícola, o la reacción de desprendimiento de hidrógeno. El Rh puede ser encontrado también como componente de los catalizadores utilizados en los caños de escapes de los automotores para la remoción de gases de combustión.

Chialvo et al. [70] han estudiado la formación electroquímica de una capa de óxido hidratada sobre electrodos de Rh y su posterior electroreducción lo cual aumenta

el área superficial activa, así como la reproducibilidad del sustrato y lo hace interesante para su uso en electrocatálisis.

Sin embargo, el alto costo del Rh hace que muchas de sus aplicaciones potenciales no sean aprovechadas. Es por esto que la obtención de catalizadores de Rh soportados sobre sustratos económicos como el CV, es de alta importancia a la hora de pensar en su utilización a escala industrial.

Una revisión bibliográfica a lo largo del desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral ha revelado muy pocos trabajos dedicados al estudio desde el punto de vista electroquímico del sistema Rh/CV. Pletcher y Urbina [71, 72] estudiaron la electrodeposición de Rh sobre CV, a partir de la sal Na_3RhCl_6 en soluciones con cloruros (1 M NaCl + HCl, pH entre 1,5 y 4) y distintas soluciones con sulfatos a partir de la sal $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$. Dichos autores encontraron que en ambos casos, a pesar de que el Rh existe en solución como una mezcla de dos o más especies de iones complejos, todos los iones reducen a un único potencial, indicando que la química del Rh en solución acuosa es extremadamente simple. Hasta donde sabemos, no se han encontrado explicaciones satisfactorias hasta la fecha para dicho fenómeno. A su vez, dichos autores encontraron que la posición del pico de reducción de Rh(III) \rightarrow Rh es independiente del pH, para el rango de pH estudiado, entre 1,5 y 4. Los estudios cronoamperométricos realizados por Pletcher y Urbina, revelaron que la nucleación y crecimiento del Rh sobre CV es de tipo 3D progresiva para el rango de potenciales estudiado ($-225 < E/\text{mV vs ECS} < -300$). El análisis mediante la técnica de voltametría cíclica revela un único pico agudo, atribuido a la reducción de los iones complejos de Rh, tal y como se discutió arriba, así como dos pequeños picos asociados a la adsorción/desorción de hidrógeno sobre la superficie fresca de Rh depositado (ver figura 3.6 capítulo 3). Los autores no observaron picos anódicos asociados a la redisolución del Rh, debido a que este último forma una capa de óxido pasivante que previene su reincorporación a la solución durante el barrido en sentido anódico.

Chandra et al. [73] inmovilizaron nanopartículas de Rh mediante el uso de dendrímeros basados en N,N-bis-succinamidas, como estabilizadores. Las partículas de Rh fueron preparadas a temperatura ambiente, a partir de una solución acuosa de la sal $[\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, y el empleo de un fuerte agente reductor. Las partículas formadas mediante este método fueron estabilizadas mediante la adición del dendrímero e inmovilizadas en un sustrato de CV. Dichos autores estudiaron el comportamiento de dichas partículas hacia la electrocatálisis de la reducción de peróxido de hidrógeno, mediante voltametría y cronoamperometría, demostrando excelentes propiedades catalíticas de las nanopartículas obtenidas mediante este método, para dicha reacción.

Jayakumar et al. [74] investigaron el comportamiento electroquímico del Rh(III), en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (bmimCl), mediante varias técnicas electroquímicas, sobre electrodos de CV a temperaturas entre 343 y 373 K. Los estudios voltamométricos realizados por dichos autores mostraron que el Rh(III) en bmimCl presenta un aumento de la corriente de reducción a un potencial de -0,48 V vs. Pd, debido a la reducción del Rh(III) a Rh metálico, y un pequeño pico de oxidación a -0,1 V vs. Pd. A su vez, un aumento de la velocidad de barrido mostró un aumento en la intensidad del pico de corriente y produjo un desplazamiento marcado del pico catódico en la dirección negativa, indicando la irreversibilidad de la reducción del Rh(III). El coeficiente de difusión del Rh(III) calculado por dichos autores es del orden de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, y la energía de activación deducida de los estudios voltamétricos a varias temperaturas es 25 kJ/mol. La electroextracción del Rh en bmimCl resulta en una deposición metálica con baja eficiencia faradaica (20-25%), de acuerdo a lo reportado por dichos autores.

O' Connell et al. [75] electrodepositaron varios metales de transición, incluyendo al Rh, sobre electrodos de CV, a fin de estudiar la actividad electrocatalítica de dichos electrodos hacia la oxidación y reducción del peróxido de hidrógeno. Dichos autores encontraron que la estabilidad electrocatalítica de dichos electrodos es

escasa, a excepción de los electrodos formados por la co-deposición de Rh y Ru sobre CV. En este caso, dichos electrodos permanecieron con sus propiedades electrocatalíticas estables por un periodo de varios meses.

Tabakovic et al. [76], estudiaron el comportamiento electroquímico del Rh(III) en soluciones de CoFe y NH_4Cl , conteniendo RhCl_3 , NH_4Cl , H_3BO_3 , CoSO_4 , FeSO_4 , sacarina, y NaLS (Sulfato laurilo de Na). Los autores encontraron que la electroquímica del Rh(III) es fuertemente influenciada por los compuestos presentes en la soluciones de CoFe y NH_4Cl . Dichos autores también estudiaron la nucleación y crecimiento del Rh sobre electrodos de CV, Ru y Cu en solución de NH_4Cl , mediante la técnica de cronoamperometría. Los resultados obtenidos demuestran que la nucleación del Rh sobre las tres superficies estudiadas por dichos autores es de tipo 3D progresiva. Además los autores reportaron que los parámetros de nucleación A , y N_0 varían con el potencial aplicado y son dependientes del sustrato utilizado en el siguiente orden $\text{CV} > \text{Ru} \sim \text{Cu}$.

Suo y Hsing [77] caracterizaron recientemente por vía electroquímica, así como por XRD catalizadores de Rh/CV y Pd-Rh/CV, para su uso en la electrocatálisis de oxidación de etanol. Los catalizadores fueron preparados utilizando etilenglicol y citrato de sodio como agentes reductores, de acuerdo al procedimiento reportado por dichos autores en un trabajo previo [78]. Los autores reportaron que, en soluciones alcalinas, los electrodos de Rh/CV demostraron mayor actividad electrocatalítica a bajos sobrepotenciales, que los electrodos de Pd-Rh/CV y Pd/CV.

1.6.3. Sistema Au/CV.

Finot et al. [79] estudiaron las propiedades de nanocristales de Au electrodepositados sobre sustratos de CV. Los autores aplicaron una análisis electroquímico a través de técnicas como la cronoamperometría y voltametría cíclica,

así como microscopía SEM, con el fin de caracterizar los depósitos de Au obtenidos sobre sustratos de CV. Las nanopartículas de Au fueron depositadas a partir de una solución 0,5 M de H_2SO_4 conteniendo la sal KAuCl_4 , mediante el empleo de escalones de potencial de 5 s de duración a partir de 1.1 V vs. ECS, hasta un potencial de deposición final. Los resultados obtenidos por dichos autores demostraron que tanto el área superficial de Au, así como el tamaño de partícula, densidad de partículas depositadas y la textura superficial obtenida, pueden ser controladas mediante la variación en las condiciones de deposición utilizadas (i.e. control del potencial de deposición aplicado). El interés de dichos autores se centró en la formación de sitios para el anclaje de grupos funcionales en las superficies de CV que exhiban sensibilidad analítica y estén localizados cerca de los sitios de transferencia de electrones. Del análisis presentado por dichos autores se desprende que arreglos de alta densidad de partículas nanométricas de Au monodispersas pueden ser obtenidos a partir de soluciones conteniendo $1 \cdot 10^{-4}$ a $2 \cdot 10^{-4}$ M AuCl_4^- , a sobrepotenciales variando entre $-800 > \eta/mV > -1000$, los cuales pueden servir como sitios de anclaje para alcanotioles.

Finot et al. [80] también estudiaron, en otro trabajo más reciente, la electrodeposición de Au sobre CV para su aplicación en la formación de monocapas autoensambladas de tiolatos. Las nanopartículas de Au fueron preparadas en dicho trabajo por métodos electroquímicos, mediante la técnica del escalón simple potencioestático, y seguidamente se procedió a modificarlas por exposición a soluciones conteniendo n-alcanotioles. Los autores estudiaron la estructura de las monocapas autoensambladas resultantes mediante microscopías de absorción-reflexión IR. Dichos estudios revelaron que las monocapas adsorbidas presentan una estructura más desordenada que en el caso de monocapas adsorbidas en sustratos planares de Au. Esto, según los autores, es probablemente debido a la alta densidad de escalones en los depósitos electroquímicos de nanopartículas de Au sobre CV.

Un trabajo aún más reciente de Komsiyiska y Staikov [81] estudia la nucleación y crecimiento por medios electroquímicos del sistema CV en solución 1mM KAuCl_4 + 0,1M HClO_4 . Los depósitos de Au fueron realizados mediante las técnicas del escalón simple de potencial y del doble pulso potencioestático, siendo en este último caso, con el fin de obtener distribuciones de tamaño de partículas pequeñas. Los resultados experimentales obtenidos por dichos autores sugieren que las partículas de Au electrodepositadas siguen el mecanismo de Volmer - Weber, el cual involucra la formación y crecimiento de núcleos 3D de Au sobre el sustrato de CV sin pre-tratamientos. A su vez, dichos autores encontraron que la dependencia de la constante de velocidad de nucleación A/s^{-1} , en función del sobrepotencial, se encuentra en buena concordancia con lo establecido por la teoría atomística. En el rango de potenciales $0,84 \leq E/V \text{ vs SHE} \leq 0,94$, los autores encontraron que la nucleación del Au sobre CV es de tipo 3D progresiva, con control difusional. Adicionalmente, los autores observaron que a potenciales suficientemente negativos ($E \leq 0,64 \text{ V vs SHE}$) la frecuencia de nucleación se vuelve muy alta, pasándose así a un régimen de nucleación instantánea.

Chowdhury et al. [82] presentaron en su trabajo un procedimiento en dos etapas, para la fabricación de recubrimientos de Au sobre CV con predominio de la faceta Au(111). Primeramente, los autores electrodepositaron Au sobre CV mediante un escalón simple de potencial de 1,1 V a 0 V vs Ag/AgCl/KCl (saturado), durante 10 s, en una solución 0,5 M H_2SO_4 conteniendo una concentración 0,1 mM de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, para luego depositar sobre los depósitos ya consolidados, partículas de Au mediante la técnica de química de "semillas coloidales", al utilizar una solución conteniendo partículas coloidales de $\text{NH}_2\text{OH-Au}$ [83, 84]. De esta forma los autores consiguieron electrodos con depósitos de Au sobre Au, cuya orientación cristalográfica preferencial y morfología superficial pueden ser determinadas mediante la adición de ácidos o aditivos como ioduros (I^-) al medio conteniendo las semillas coloidales. De esta forma, los autores reportaron la obtención de electrodos de Au/CV con áreas superficiales del

orden de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ y orientación de las facetas Au(111) en un 60 % de la superficie, al mantener el pH del medio en un valor de 2,15. Finalmente, los autores demostraron las propiedades como sensor electroquímico de dichos electrodos, para la detección de arsénico(III) en agua.

EI-Deab [85] estudió la orientación preferencial de los nanocristales de Au electrodepositados sobre CV mediante la técnica de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD por las siglas en inglés de "electron backscatter diffraction"), y el efecto del tiempo de electrodeposición sobre la misma. Dicho autor reportó que las nanopartículas preparadas mediante la técnica del escalón simple de potencial para tiempos de deposición entre 5 y 60 s presentan mayor abundancia de la faceta Au(111), y se caracterizan por un tamaño de partícula relativamente pequeño (10 - 50 nm), así como una alta densidad de partículas por unidad de área, como revelan los estudios SEM. Las partículas preparadas para tiempos de deposición mayores a 60 s presentan una mayor proporción de las facetas Au(100) y Au(110), como revelan los estudios EBSD, y un tamaño de partícula relativamente grande ($> 100 \text{ nm}$).

Márquez et al. [86] estudiaron la formación de depósitos de Au, Ag y aleaciones de Au-Ag sobre sustratos de Si y CV, a partir de soluciones alcalinas conteniendo cianuro mediante una combinación de técnicas electroquímicas como cronoamperometría y voltametría cíclica y de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier o FTIR por sus siglas en inglés. Bajo condiciones experimentales los autores determinaron la presencia de dos especies de iones complejos para la Ag, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, mientras que solo se pudo determinar la presencia de una única especie acomplejada para el Au, a saber el $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. En el caso de las aleaciones de Au-Ag, los autores reportaron que ambas especies se co-depositan incluso en la zona de activación, en donde se esperaría que la deposición de Ag fuera la reacción principal. La evidencia experimental recolectada por los autores apunta a que en una solución con partes iguales de Au y Ag, la deposición de

Ag se encuentra termodinámicamente favorecida ($E_{eq,Ag}^0 \succ E_{eq,Au}^0$) mientras que la deposición de Au se ve favorecida desde el punto de vista cinético. Los autores reportaron que la deposición y formación de aleaciones de Au-Ag sigue un mecanismo progresivo inclusive a altos sobrepotenciales, y que la adhesión y morfología de los depósitos resultantes así como la composición de la aleación formada, es fuertemente dependiente de las condiciones de deposición.

Rahman et al. [87] estudiaron la electrodeposición de nanopartículas de Au sobre CV, el cual había sido modificado mediante polarización cíclica potenciodinámica en medio ácido. Los autores caracterizaron los depósitos obtenidos mediante voltametría de barrido lineal, cronoamperometría y SEM. Los resultados de dichos estudios demostraron que los depósitos de Au resultantes presentan una alta densidad de partículas por unidad de área, lo cual fue atribuido por los autores al pretratamiento realizado al sustrato de CV. Finalmente, los autores reportaron una alta actividad electrocatalítica de los electrodos obtenidos hacia la reacción del dinucleótido de nicotinamida y adenina o NAD^+ , a su forma reducida NADH.

El-Deab et al. [88] estudiaron la reacción de reducción de oxígeno o ORR por sus siglas en inglés sobre electrodos de Au/CV y Au/HOPG. Los electrodos fueron preparados electrodepositando nanopartículas de Au a partir de una solución de H_2SO_4 conteniendo ya sea $Na[AuCl_4]$ o $K[AuBr_4]$ en presencia de aditivos como ioduros y/o cisteína, y sus morfologías estudiadas mediante SEM. Los autores determinaron que la actividad electrocatalítica de dichos electrodos hacia la ORR es fuertemente dependiente de las condiciones de electrodeposición, i.e. presencia o ausencia de aditivos, así como de la naturaleza del sustrato. Las nanopartículas de Au depositadas sobre CV a partir de $K[AuBr_4]$ en presencia de una concentración $25 \mu M$ de cisteína, mostraron según los autores, una alta actividad electrocatalítica hacia la ORR, evidenciada por el corrimiento positivo del pico catódico observado en los estudios voltamétricos, a un potencial $E = -0,165V$ vs Ag/AgCl/KCl (sat).

Los mismos autores [89], en un trabajo previo, estudiaron la ORR en electrodos de Au/CV orientados hacia la faceta Au(100), los cuales fueron preparados mediante el agregado de cisteína en el proceso de electrodeposición. Los autores reportaron que el comportamiento de los electrodos obtenidos mediante este método, hacia la ORR en un medio saturado en O₂ con 0,5 M KOH, es similar a aquel presentado por electrodos de Au(100) en condiciones similares de trabajo.

1.6.3. Sistemas Rh/Au(111) y Rh/Au(policristalino).

Kibler et al. [90] estudiaron la deposición electroquímica del Rh sobre sustratos de Au(111), por medio de voltametría cíclica y microscopía STM. Los autores reportaron haber observado una fase de transición en la capa adsorbida del complejo [RhCl₆]³⁻ para el Au(111), en solución 0,1 M H₂SO₄ + 10⁻⁴ M RhCl₃ + 10⁻³ M HCl a un potencial $E = 520$ mV vs ECS, donde se pueden observar un par de picos agudos en la voltametría cíclica, indicando la formación de una superestructura $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ para dicho ion complejo. De acuerdo a dichos autores, el Rh comienza a depositarse de forma irreversible a un potencial $E = 200$ mV vs ECS creciendo primeramente en forma epitaxial como bicapa, cuyo comportamiento electroquímico es similar al de una superficie bien ordenada de Rh(111), para luego empezar a crecer en forma de cristallitos 3D sin haber llegado a recubrir totalmente la superficie del electrodo de Au(111). Adicionalmente, los autores estudiaron las propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos de Rh sobre Au(111) hasta recubrimientos equivalentes a 10 monocapas, mediante el uso de la reacción de oxidación de CO como reacción de evaluación. Los autores reportaron que los depósitos gruesos de Rh presentan un comportamiento similar a aquel de estructuras de Rh desordenadas, con alta densidad de defectos, permitiendo así la adsorción de especies oxigenadas a potenciales menos positivos, por lo que la reacción de CO procede de forma rápida en dichas superficies.

Altman y Colton [91] estudiaron el efecto de la temperatura en el sistema Rh/Au(111), mediante microscopía de efecto túnel de alto vacío o UHV-STM por sus siglas en inglés, así como por microscopía electrónica Auger o AES por sus siglas en inglés. Los autores reportaron un crecimiento del tipo clúster mediante el mecanismo de Volmer-Weber, el cual según ellos es de esperar dados los valores de las energías superficiales involucradas en el sistema, y la inmiscibilidad del Rh y Au a temperaturas menores a 650°C. Dichas energías son 1,626 y 2,828 J/m² para el Au y Rh respectivamente [92]. Luego de realizar un recocido en llama hasta 400°C, los autores reportaron una disminución en la intensidad AES para el Rh, junto con la observación mediante STM de la formación de islas de Au en la superficie. La disminución de la intensidad AES es indicativo según los autores, de que la mayor parte del Rh debe encontrarse debajo de las islas de Au o una capa por debajo de las terrazas. Las imágenes con resolución atómica revelaron una alta densidad de defectos debida a la incorporación del Rh a las terrazas de Au, y la subducción del Rh bajo las islas de Au observadas. Dichos resultados llevaron a los autores a concluir que existe un entremezclado superficial y un crecimiento por desplazamiento atómico y formación de islas del sustrato, aún cuando a dichas temperaturas el Rh y el Au son inmiscibles. Los autores resaltan en su trabajo que la mayoría de los trabajos realizados sobre sistemas similares, fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, mientras los resultados presentados en su trabajo sugieren que estudios a temperaturas mayores pueden llegar a revelar muchos sistemas inmiscibles, en los cuales el crecimiento ocurre por desplazamiento superficial y formación de islas del material del sustrato.

Arbib et al. [93] estudiaron la deposición de Rh sobre Au(100) y Au policristalino a partir de una solución 10 mM Na₃RhCl₆ + 0,1 M HClO₄, mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Los autores reportaron la presencia, en los estudios voltamétricos realizados, de dos picos asociados con la deposición de Rh. Los resultados obtenidos por dichos autores para la faceta Au(100) indican que el Rh crece en forma epitaxial

hasta 2 monocapas, para luego comenzar un crecimiento tipo cluster 3D, de forma similar a lo reportado por Kibler et al. [90] para la deposición de Rh sobre Au(111). Los transitorios de corriente registrados por los autores para este caso muestran dos picos adicionales al pico debido a la reorganización de la doble capa eléctrica. El primero de dichos picos es atribuido según los autores a un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo 2D, el cual explica el crecimiento epitaxial hasta la segunda monocapa observado. El segundo pico corresponde a un proceso de tipo 3D con control difusional correspondiente con el crecimiento en forma de cluster observado luego del depósito de dos monocapas. En contraste, los autores reportaron un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo 3D con control difusional para el Rh sobre sustratos de Au policristalinos, sin observar ningún tipo de proceso 2D adicional.

Referencias

1. Carrete L., Friedrich K.A., Stimming U., *Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells 2001* (2001).
2. Grove W. R., *Phil. Mag.* 14 (1839) 127.
3. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry 2B, 2nd edition*. Kluwer Academics, Plenum Publishers, New York (2000) p. 1790.
4. Grove W. R., *Phil. Mag.* 21 (1842) 417.
5. Alefeld G. , Volkl J., (Eds.), *Hydrogen in Metals, Parts I and II*, Springer-Verlag, New York (1978).
6. Schlapbach L. , (Ed.), *Hydrogen in Intermetallic Compound&, Part I*, Springer-Verlag, New York (1988).
7. Schlapbach L. , (Ed.), *Hydrogen in Intermetallic Compound&, Part II*, Springer-Verlag, New York (1992).
8. Mackay K. M., *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, E.&F.N. Spon, London (1966).
9. Will F. G., Knorr C. A., *Z. Electrochem.* 64, 258 (1960); 64, 270 (1960).
10. Subramanyan P. K., in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4, Ch. 8, Bockris J. O'M., Conway B. E., Yeager E., White R. E., (Eds.), Plenum Press, New York (1981).
11. Christman K., *Surface Sci. Rep.* 9, 1 (1988).
12. Conway B. E., *Sci. Prog., Oxf.* 71, 479 (1987)
13. Böld W., Breiter M. W., *Z. Elektrochem.* 64, 897 (1960).
14. Breiter M. W., Kennel B., *Z. Elektrochem.* 64, 1180 (1960).
15. Frumkin N., in *Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Delahey P. , (Ed.), Vol. 3, Interscience Publishers, New York (1963).

16. Enyo M. , in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway B. E., Bockris J. O'M., (Eds.), Vol. 11, Plenum Press, New York (1975).
17. Enyo M., in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Conway B. E., Bockris J. O'M., (Eds.), Vol. 7, Plenum Press, New York, (1983).
18. Fromm E., *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, Bd. 147,61 (1986).
19. Manchester F. D., Khatamian D., *Materials Science Forum* 31, 261 (1988).
20. Schmickler W., Santos E., *Interfacial electrochemistry*, 2nd Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010) p 164.
21. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry 2*, 2nd Ed. Kluwer Academic Publishers, New York, (1998) Ch. 13.
22. Jerkiewicz G., *Progress in Surf. Sci.*, Vol. 57, No. 2, (1998) 137.
23. Gutmann F., Murphy O. J., in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 15, Ch. 1, Bockris J. O'M., Conway B. E., (Eds.), Plenum Press, New York (1983).
24. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 397, 27 (1995).
25. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 428, 155 (1997).
26. Lasia, in *Electrochemical Surface Science Hydrogen Adsorption and Absorption*, Jerkiewicz G., Marcus P., (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington (1997).
27. Wilhelm F., Schmickler W., Nazmutdinov R.R., and Spohr E., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10814.
28. Masel R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley-Interscience, New York (1996).
29. Conway B. E., *Theory and Principles of Electrode Processes*, Ronald Press, London (1965).
30. Clavilier J., Albalat R., Gomez R., Orts J. M., Feliu J. M., *J. Electroanal. Chem.* 330, 489 (1992).
31. Gómez R., Clavilier J., *J. Electroanal. Chem.* 354, 189 (1992).

32. Gómez R., Orts J. M., Feliu J. M., in *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, Ch. 12, Jerkiewicz G., Soriaga M. P., Uosaki K., Wieckowski A., (Eds.), Washington (1997).
33. Harrington D. A., Conway B. E., *J. Electroanal. Chem.* 221, 1 (1987).
34. Conway B. E., Bai L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81, 1841 (1985).
35. Bai L., *J. Electroanal. Chem.* 355, 37 (1993).
36. Conway B. E., Tilak B. V., in *Advances in Catalysis*, Vol. 38, Academic Press, New York (1992).
37. Marcus P., Protopopoff E., Vat J., *Sci. Technol.* A5, 944 (1986).
38. Protopopoff E., Marcus P., *J. Chim. Phys.* 88, 1423 (1991).
39. Jerkiewicz G., Zolfaghari A., *J. Electrochem. Soc.* 143, 1240 (1996).
40. Jerkiewicz G., Zolfaghari A., *J. Phys. Chem.* 100, 8454 (1996).
41. Zolfaghari A., Jerkiewicz G., in *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, Ch. 4, Jerkiewicz G., Soriaga M. P., Uosaki K., Wieckowski A., (Eds.), Washington (1997)
42. Protopopoff E., Marcus P., *J. Electrochem. Soc.* 1353073 (1988).
43. Sung Y.-E., Chrzanowski W., Zolfaghari A., Jerkiewicz G., Wieckowski A., *J. Am. Chem. Soc.* 119, 194 (1997).
44. Sung Y.-E., Chrzanowski W., Wieckowski A., Zolfaghari A., Blais S., Jerkiewicz G., *Electrochim. Acta*, 44, 1019 (1998).
45. Parsons R., *Trans. Faraday Soc.* 54, 1053 (1958).
46. Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.* 39, 163 (1972).
47. Nørskov J. K., Bligaard T., Logadottir A., Kitchin J. R., Chen J. G., Pandelov S., Stimming U., *J. of The Electrochem. Soc.*, 152 (3) J23-J26 (2005).
48. Santos E., Hindelang P., Quaino P., Schulz E.N., Soldano G., Schmickler W., *Chem. Phys. Chem.*, 12, 12, 2274–2279, (2011).
49. Pandelov S. and Stimming U., *Electrochim. Acta*, (2007), 52(18), 5548–5555.
50. Köntje C., Kibler L. and Kolb D., *Electrochim. Acta*, 2009, 54(14), 3830–3834.

51. Meier J., Friedrich K. A. and Stimming U., *Faraday Discuss.*, 2002, 121, 365.
52. Quaino P., Santos E., Wolfschmidt H., Montero M. and Stimming U., *Catal. Today*, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.05.004.
53. Thirsk H. R., Harrison J. A., *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, New York (1972).
54. Hills G. J., Schiffrin D. J., Thompson J., *Electrochim. Acta* 19, 657. (1974) 671.
55. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I. M., Scharifker B. R., *J. Electroanal Chem.* 138, 225 241. 255 (1982)
56. Budewski E., Bostanov V., Vitanov T., Stoyanov S., Kotzewa A., Kaischew R., *Electrochim. Acta* 11. 1697 (1966).
57. Markov I., Toshev S., *Electrodep. Surf, Treatment* 3. 385 (1975).
58. Markov I., Boynov A., Toshev S., *Electrochim. Acta* 18. 377 (1973).
59. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I. M., *Faraday Symp. Chem. Soc.* 12. 90 (1978).
60. Scharifker B. R., Hills, G. J., *J. Electroanal. Chem.* 130. 81 (1981).
61. Gunawardena G. A., Hills G. J., Scharifker B. R., *J. Electroanal. Chem.* 130. 99 (1981).
62. Heerman L., Tarallo A., *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
63. Scharifker B. R., Monstany J., *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
64. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco and J.H. Sluyters. *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987), p. 1.
65. F.G. Cottrell, *Z. Phys. Chem.* 42 (1903), p. 385.
66. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* 2nd Ed. Wiley, New York. 2001. ISBN 0-471-04372-9
67. Bewick A., Fleischmann M., Thirskrans H. R., *Trans. Faraday Soc.* (1962) 58 2200.
68. Brylev O., Roué L., Bélanger D., *J. of Electroanal. Chem.* 581 (2005) 22.
69. Pletcher D., Urbina, R. I., *J. of Electroanal. Chem.* 421 (1997) 137 - 144.

70. Chialvo, A. C., Triaca, W. E., Arvia, A. J., *J. Electroanal. Chem.*, 231 (1987) 237.
71. Pletcher D., Urbina, R. I., *J. of Electroanal. Chem.* 421 (1997) 137 - 144.
72. Pletcher D., Urbina, R. I., *J. of Electroanal. Chem.* 421 (1997) 145.
73. Chandra S., Lokesh K.S., Nicolaia A., Langa H., *Analytica Chimica Acta* 632 (2009) 63.
74. Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2794.
75. O'Connell P.J., O'Sullivan C.K., Guilbault G.G., *Analytica Chimica Acta* 373 (1998) 261-270.
76. Tabakovic I., Qiu J.-M., Riemer S., Sun M., Vas'ko V., Kief M., *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2483.
77. Suo Y., Hsing I-M., *J. of Power Sources* 196 (2011) 7945– 7950.
78. Suo Y., Hsing I-M., *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2174.
79. Finot M. O., Braybrook G. D., McDermott M. T., *J. of Electroanal. Chem.* 466 (1999) 234.
80. Finot M. O., McDermott M. T., *J. of Electroanal. Chem.* 488 (2000) 125.
81. Komsiyaska L., Staikov G., *Electrochimica Acta* 54 (2008) 168–172.
82. Chowdhury Al-N., Tanzirul Alam M., Okajima T., Ohsaka T., *J. of Electroanal. Chem.* 634 (2009) 35–41.
83. Brown K.R., Walter D.G., Natan M.J., *Chem. Mater.* 12 (2000) 306.
84. Cheng W., Dong S., Wang E., *Anal. Chem.* 74 (2002) 3599.
85. El-Deab M. S., *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3720.
86. Márquez K., Ortiz R., Schultze J.W., Márquez O.P., Márquez J., Staikov G., *Electrochimica Acta* 48 (2003) 711.
87. Rahman G., Lim J. Y., Jung K. D., Joo Oh-S., *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1371.
88. El-Deab M. S., Sotomura T., Ohsaka T., *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1792.

89. El-Deab M. S., Sotomura T., Ohsaka T., *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 29.
90. Kibler L. A., Kleinert M., Kolb D. M., *J. of Electroanal. Chem.* 467 (1999) 249.
91. Altman E. I., Colton R. J., *Surf. Sci. Lett.* 304 (1994) L400 - L 406.
92. Bauer E., van der Merwe J. H., *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3657.
93. Arbib M., Zhang B., Lazarov V., Stoychev D., Milchev A., Buess-Herman C., *J. of Electroanal. Chem.* 510 (2001) 67.

Capítulo 2

"La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda".

Voltaire (1694-1778) Filósofo y escritor francés.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1 Técnicas experimentales

El presente capítulo resume las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de la presente tesis. Esta descripción incluye tanto los electrodos y soluciones utilizadas, así como los equipos y técnicas de medición empleadas a lo largo de la tesis. Se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, cronoamperometría y barridos potenciodinámicos, para las distintas experiencias realizadas. Adicionalmente, se utilizaron técnicas de Microscopía por Fuerzas Atómicas (AFM) y por Efecto Túnel (STM).

2.2 Electroodos de trabajo

Como electrodos de trabajo se utilizaron cilindros de carbono vítreo (CV) de 3 mm de diámetro, cilindros de Au de 4 mm de diámetro, con orientación (111) y alambres de Au policristalino de 1 mm de diámetro y 1 cm de longitud. Los cilindros de CV fueron incluidos en un soporte de Teflon®, dejando expuesta sólo su área transversal. La superficie de los monocristales de Au y de los electrodos de CV fue pulida mecánicamente en forma sucesiva, con pastas de alúmina de hasta 0,3 μm . En particular los monocristales de Au fueron tratados mediante la técnica de "flame annealing" [1] y en algunos casos mediante pulido electroquímico con solución de cianuro siguiendo un procedimiento estándar [2]. En todos los casos, los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con agua tridestilada previo a cada medición.

2.3 Soluciones de trabajo

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

- 5 mM Cl_6RhNa_3 + 0,5 M NaCl (Deposición de Rh)
- 1 mM HAuCl_4 + 0,05M H_2SO_4 (Deposición de Au)
- 0,5 M H_2SO_4 (blancos, y activación del sustrato de CV)

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

2.4 Técnicas de medición electroquímicas

Los distintos estudios electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica convencional de tres compartimientos (Figura 2.1). Como electrodo de referencia se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0$, $E_{\text{ECS}} = +0,241$ V vs ENH, ubicado dentro de un capilar de Luggin. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Pt de 1 mm de diámetro y 1,5 cm de largo. Los electrodos de trabajo fueron los descritos en la sección 2.2. y fueron seleccionados dependiendo del tipo de experiencia a realizar.



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

En el caso particular del monocristal de Au(111) se empleó la técnica de “dipping” [3], la cual consiste en acercar la superficie del electrodo a la solución, a fin de lograr el contacto entre ambas, y que por tensión superficial sólo quede mojada la superficie deseada sin afectar las caras laterales. Esta técnica presenta la ventaja de la ausencia de efectos de borde, una distribución de densidad de corriente homogénea y difusión lineal.

Los experimentos se realizaron con un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 controlado por computadora. La Figura 2.2 muestra el dispositivo de medición.



Figura 2.2: Fotografía del potenciostato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273 controlado por computadora, utilizado en las experiencias electroquímicas.

Los procesos de deposición metálica sobre distintos sustratos carbonosos y metálicos, fueron caracterizados mediante cronoamperometría o escalones de potencial. La técnica del escalón de potencial simple mide el cambio en la densidad de corriente con respecto al tiempo, bajo control potenciostático, al llevar al electrodo de trabajo desde un valor inicial de potencial E_0 , a un valor de potencial final E_1 , en un dado instante de tiempo t_0 (Figura 2.3). Al estudiar la nucleación y crecimiento de un metal sobre un sustrato dado, se selecciona un valor de E_0 tal que este sea mayor que el potencial de equilibrio del metal en solución (E_{eq}) y un valor de potencial E_1 mas negativo que E_{eq} , aplicándose así una sobretensión $\eta_1 = E_1 - E_{eq}$ suficiente como para favorecer el inicio de la nucleación del metal sobre el sustrato. El potencial se mantiene hasta el final de la experiencia luego de transcurrido un tiempo t_1 . Durante el

periodo entre t_0 y t_1 se desarrollan y crecen los núcleos de cristalitos de la nueva fase metálica M , formados en el intervalo de tiempo entre t_0 y t_1 [4-6].

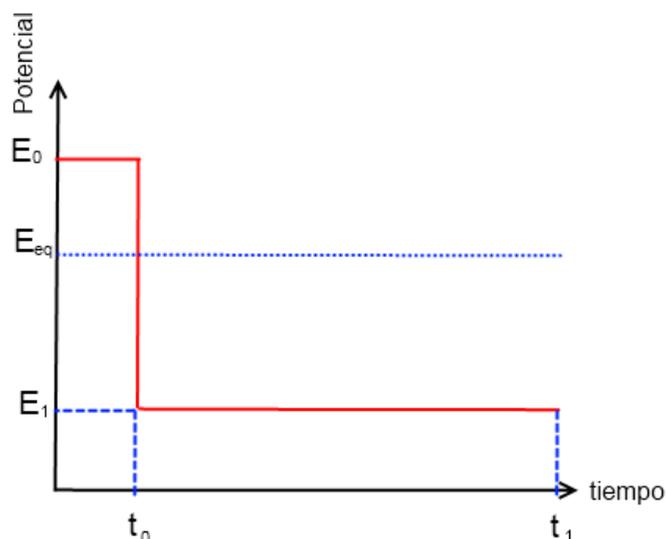


Figura 2.3: Representación esquemática de un escalón potencioestático simple.

La técnica del doble pulso o doble escalón potencioestático es ideal si se desea un control más fino sobre la estructura a escala nanométrica de los depósitos formados [7] (Figura 2.4). En este caso la experiencia se inicia a un valor de potencial E_0 mayor que E_{eq} . A un tiempo t_0 el potencial es cambiado a un valor E_1 menor que E_{eq} , siendo este último valor de potencial lo suficientemente negativo como para producir la formación de los primeros núcleos metálicos. La sobretensión aplicada, $\eta_N = E_1 - E_{eq}$, se denominada sobretensión de nucleación. Luego de transcurrido un periodo de tiempo $\Delta t_1 = t_1 - t_0$, generalmente de corta duración, el potencial es cambiado a un valor E_2 , siendo este último valor de potencial cercano a E_{eq} , por lo que permite el crecimiento de los núcleos formados en la etapa de nucleación, sin la aparición de nuevos núcleos. El sobrepotencial aplicado en esta etapa se conoce

como sobretensión de crecimiento o $\eta_c = E_2 - E_{eq}$, y es un valor pequeño a fin de no permitir la formación de nuevos núcleos. Esta sobretensión es aplicada en un intervalo de tiempo, $\Delta t_2 = t_2 - t_1$, suficientemente largo, con el fin de permitir el crecimiento de los cristales formados en la primera etapa. Esta técnica tiene la particularidad de permitir el estudio de la evolución de un número dado de núcleos en el tiempo, así como la obtención de depósitos metálicos más parejos a escala nanométrica [7].

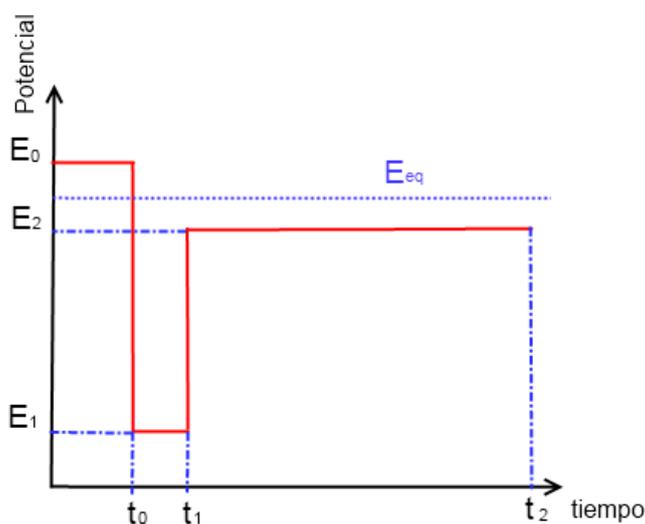


Figura 2.4: Representación esquemática de un escalón potencioestático doble.

2.5 Microscopía por efecto túnel (STM)

Esta técnica hace posible el estudio in-situ de las interfases de electrodos a nivel atómico, además de permitir la modificación de superficies y manipulación de átomos a través de interacciones sonda-muestra. Su invención en 1981 les valió el premio Nobel de Física a sus creadores, Gerard Bining y Heirich Rohrer de IBM Zúrich, en 1986. El dispositivo opera utilizando el concepto de corriente túnel (I_T), de la mecánica cuántica, el cual establece que una partícula subatómica, en este caso un

electrón, atrapado en un pozo de potencial de paredes de profundidad infinita, tiene una probabilidad finita de escapar de dicho pozo, dado que su función de onda se extiende más allá de las paredes de dicho pozo y hasta el infinito, por lo que el cuadrado de dicha función de onda, el cual representa la probabilidad de encontrar a dicho electrón en una posición dada, tiene un valor finito fuera de dicho pozo [8]. En la práctica, una punta conductora es llevada muy cerca de la superficie a ser examinada y se aplica una diferencia de potencial entre ambos, denominada "potencial bias", el cual permite la circulación de electrones a través del vacío entre la punta y la superficie. La corriente de túnel, I_T , resultante, es función de la posición de la punta del escáner, el voltaje aplicado, y la densidad de estados locales (LDOS) de la muestra y de la sonda [9]. La corriente I_T decae exponencialmente con la distancia entre la sonda y la muestra, y es la variable que permite controlar la separación a escala atómica entre ellas [10]. La información obtenida se adquiere mediante el monitoreo de I_T a medida que la sonda barre la superficie, y ésta es traducida en la forma de una imagen topográfica.

Para un microscopio STM se considera como buena, una resolución lateral del orden de 0,01 nm, y 0,001 nm de resolución vertical [11]. Dentro de esta escala se pueden obtener imágenes con resolución atómica, así como manipular átomos individuales. La Figura 2.5 muestra una imagen STM que ilustra la manipulación de átomos individuales a fin de lograr escribir las siglas en inglés del centro de nanociencias de la Universidad de Ludovico-Maximiliano en Múnich, Alemania, sobre una monocapa orgánica autoensamblada semiconductor localizada sobre grafito. El STM puede ser utilizado en varias condiciones operativas, las cuales van desde ultra-vacío, hasta varios tipos de gases y líquidos incluyendo el agua y aire, y a temperaturas cercanas a 0 K, hasta algunos cientos de grados centígrados [9].

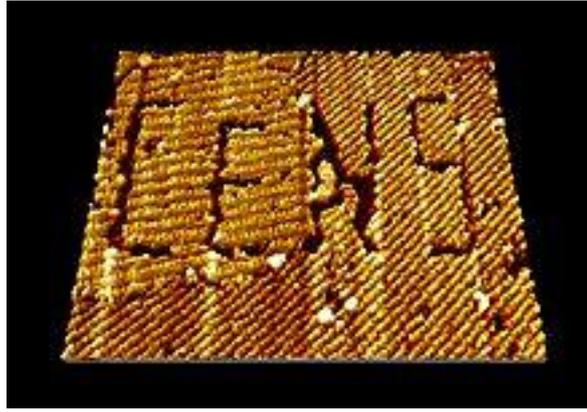


Figura 2.5: Nanomanipulación vía STM de una monocapa orgánica conductora autoensamblada localizada sobre grafito. En ella se puede apreciar el logo del centro de nanociencias (CeNS) de la Ludwig-Maximilians-Universität-München, Alemania.

2.5.1 Procedimiento de operación

Primeramente se aplica el "potential bias" entre la sonda y la superficie, mientras que un sistema de control "grueso" aproxima la punta a la superficie. Este sistema se apaga una vez que la sonda se encuentre lo suficientemente cerca de la superficie como para detectar la I_T establecida, merced a la aplicación del potencial bias. A esa distancia de separación se pone en marcha un sistema de control "fino", típicamente un piezoeléctrico, el cual controla la posición de la sonda en las tres direcciones espaciales (X,Y,Z). Este sistema mantiene la posición Z en el intervalo de 4 a 7 Å, en el cual existe un equilibrio entre las fuerzas de atracción ($3 < Z < 10$ Å) y las fuerzas de repulsión ($Z < 3$ Å) [9]. Una vez establecida la corriente de túnel, tanto el "potencial bias" como la posición de la sonda pueden ser cambiados, dependiendo del tipo de experiencia que se esté llevando a cabo.

El STM puede operar de dos maneras diferentes:

1. Corriente constante: En este modo, el sistema de control electrónico ajusta la altura mediante la aplicación de un voltaje al sistema piezoeléctrico de control de altura [12]. Esto conlleva un cambio en la altura del escáner, y por lo tanto la

imagen resultante proviene del recorrido a través de una superficie de densidad de carga constante a través de la muestra. Esto significa que el contraste en la imagen resultante proviene de variaciones en la densidad de carga [13].

2. **Altura Constante:** En este modo, el voltaje y la altura se mantienen constantes, mientras se registran los cambios en la corriente túnel. Esto lleva a una imagen resultante de los cambios en la I_T , la cual puede ser relacionada con la densidad de carga. La ventaja de este modo de operación es que es más rápido respecto al modo de corriente constante, ya que los cambios en el movimiento del piezoeléctrico requieren de más tiempo para registrarse, que la respuesta en el voltaje en el modo altura constante. La desventaja es que la muestra debe ser relativamente plana, de lo contrario se corre el riesgo de estrellar la sonda contra la muestra [14].

Todas las imágenes producidas por el STM son en escala de grises, con la opción de usar una escala de falso color, a fin de enfatizar los rasgos más destacados de la muestra. La Figura 2.6 muestra la escala de colores utilizada a lo largo de la presente tesis, tanto para las imágenes de STM como para las de microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

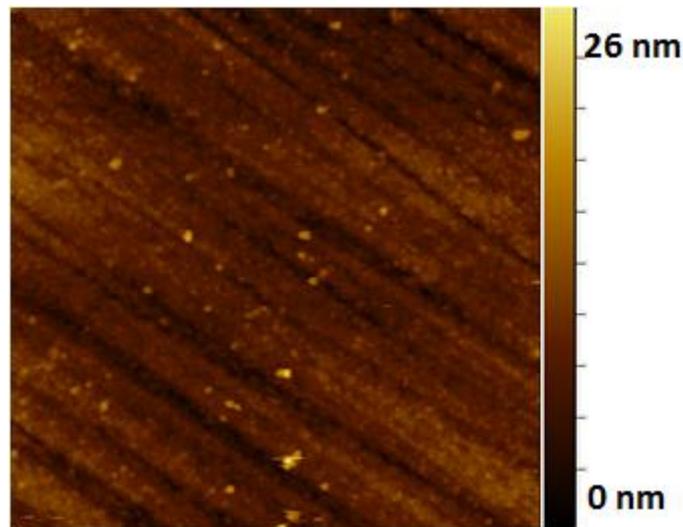


Figura 2.6: Escala de colores utilizada para identificar las distintas alturas en una imagen AFM y STM.

Además de poder escanearse una superficie dada, se puede obtener también información adicional de la estructura electrónica de una locación dada en la muestra, mediante la variación del voltaje en esa posición y la medición de la corriente resultante [11]. Este tipo de medición se conoce como "Scanning Tunneling Spectroscopy" o STS, y devuelve una imagen de la densidad local de estados (LDOS) en función de la energía contenida en la muestra. La ventaja del STS respecto a otros métodos de medición de densidad de estados locales, es la habilidad de realizar mediciones locales de alta precisión. Por ejemplo, se pueden realizar mediciones de LDOS de una impureza y compararlas con las mediciones realizadas lejos de dicha impureza [14].

Finalmente, el pináculo de la microscopía de efecto túnel está dado por la técnica de Video-STM. Esta técnica permite el estudio de difusión superficial en un intervalo de velocidad de barrido ("framerate") de 1 a 50 Hz [15-17].

2.5.2 Instrumentación del STM

Los componentes del STM incluyen: una punta o sonda, un piezoeléctrico o “scanner” para el control de la posición (X,Y,Z), un sistema de control "grueso" para el movimiento de la sonda desde el “mundo macroscópico” al “mundo nanoscópico” donde se detecta la I_T , un sistema de control "fino" para el movimiento de la sonda a distancias nanométricas sobre la superficie de la muestra, un sistema de aislamiento de las vibraciones y una computadora para la recolección y procesamiento de datos [12]. La Figura 2.7 muestra un esquema operativo de un STM. En ella se pueden apreciar de forma generalizada cada uno de los componentes citados anteriormente.

La resolución de la imagen depende del radio de curvatura del extremo de la sonda. Adicionalmente, pueden ocurrir otro tipo de falsas imágenes, tales como el efecto de doble punta, en el cual la sonda, en lugar de poseer en una única micropunta, posee dos, con lo cual ambas contribuyen al efecto túnel, llevando a lo que se conoce como "double-tip imaging" [11]. Es por este motivo que se ha hecho importante el desarrollo de procesos que permitan obtener puntas "afiladas". Recientemente se han utilizado nanotubos de carbono para tal fin [18]. Como sondas suelen utilizarse alambres de tungsteno, o Pt-Ir, aunque también puede utilizarse Au. Las puntas de Tungsteno suelen fabricarse mediante la técnica del "etching" electroquímico, mientras que las de Pt-Ir se fabrican por corte mecánico [11].

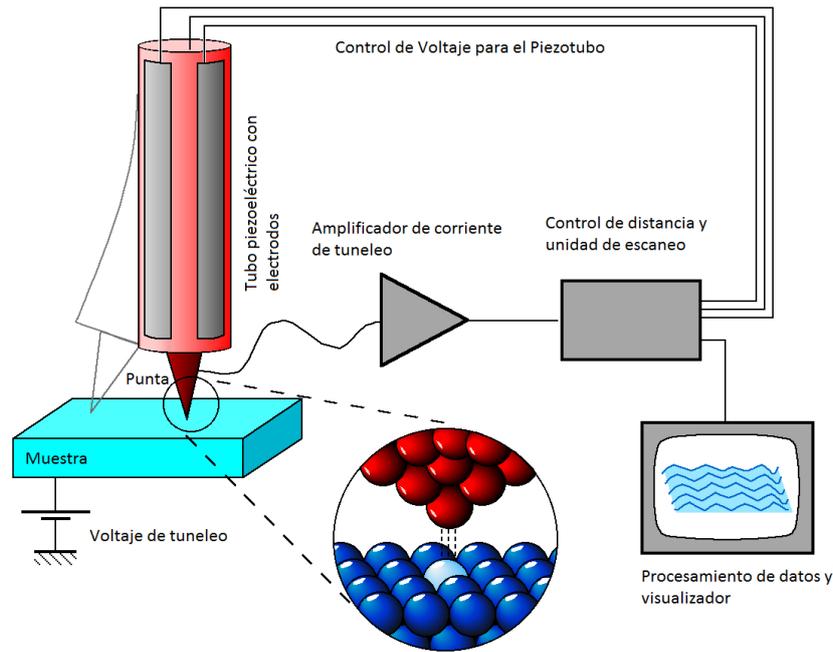


Figura 2.7: Esquema básico del microscopio de efecto túnel.

Debido a la alta sensibilidad de la corriente de túnel a la separación sonda-muestra, es necesario implementar medidas de aislamiento vibracional al equipo. El primer equipo STM creado por Binnig y Rohrer, utilizó levitación magnética para tal fin. En la actualidad, se utilizan resortes mecánicos y/o amortiguadores de gas, en conjunto con un cuerpo rígido, con el fin de minimizar las posibles vibraciones del exterior [9].

El control de la posición de la sonda, el barrido de la superficie y la adquisición de datos, son llevados a cabo por una computadora [12]. La computadora puede ser también usada para mejorar las imágenes obtenidas mediante un software de procesamiento de imágenes [19,20], así como la realización de mediciones cuantitativas [21]. Debido a que el STM se basa en la medición de la corriente entre la sonda y la muestra, solo pueden analizarse muestras conductoras o semiconductoras.

El equipo AFM/STM (Fig. 2.8), consta de dos partes principales: el cabezal de exploración o "scanner" y la base, en la cual se encuentran los circuitos de control y adquisición de datos. La conexión a la computadora se realiza mediante un controlador o interfase analógico-digital, que permite el control del microscopio y la adquisición de datos que darán lugar a la imagen.



Figura 2.8: Fotografía del equipamiento utilizado para la medición con el STM y AFM.

2.6 Microscopía por fuerzas atómicas (AFM).

El Microscopio de fuerzas atómicas (AFM, por sus siglas en inglés) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Esta tecnología fue concebida como una variante del microscopio STM, descrito en la sección 2.5. El primer equipo AFM comercial, fue introducido al mercado en 1989.

Al barrer la superficie de una muestra, el AFM es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a una palanca microscópica o cantilever, muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la

nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.

2.6.1 Instrumentación del AFM

La Figura 2.9 muestra los distintos componentes de un microscopio AFM. El mismo consta de varias partes funcionales, entre las que se encuentra un cantilever o micropalanca. Los primeros cantilévers tenían un tamaño de varios mm y solían fabricarse con metal, por ejemplo a partir de un hilo de tungsteno con un extremo afilado y doblado en ángulo recto para producir la punta. Con el fin de mejorar la velocidad de barrido sin perder resolución se hizo necesario que los cantilevers tuvieran masas cada vez menores y simultáneamente frecuencias de resonancia mayores. La solución a este problema se halló en su micro-fabricación empleando métodos heredados de la industria microelectrónica. Ejemplos de dichos métodos son la litografía de superficie y grabados reactivos de plasma de iones (RIE y DRIE por sus siglas en inglés, de "Reactive Ion Etching" y "Deep Reactive Ion Etching"). Las puntas suelen fabricarse a partir de deposición desde fase vapor de algún material adecuado, sobre el cantilever ya fabricado, en cuyo caso el resultado suele ser una punta cónica. Cuando se utiliza silicio, se recurre a técnicas de grabado anisotrópico, el cual involucra el uso de una solución grabadora que desgasta el material sólo o preferentemente en ciertas direcciones cristalográficas. De esta manera es posible producir puntas piramidales limitadas por planos cristalográficos del material. La fuerza que ejerce el cantilever será una información provista por el fabricante y se determina por la ley de Hooke, la cual relaciona la fuerza F ejercida por el cantiléver y la distancia adicional x producida por alargamiento, a través de una constante de proporcionalidad k .

Existen actualmente distintos sistemas para medir la flexión del cantilever. El más común es el sistema óptico, en el que la flexión del mismo se registra mediante un rayo láser que se refleja en la parte posterior del cantilever para luego alcanzar un fotodetector. A fin de maximizar este efecto, la mayoría de los cantilevers de AFM se fabrican en la actualidad con una capa de oro de unas decenas de nm de espesor en su parte posterior, con el fin de optimizar la reflexión del láser. Más recientemente se han incorporado nuevos métodos de detección basados en piezoresistividad o en medidas de capacitancia. Sin embargo ninguno de estos métodos "electrónicos" alcanza los niveles de resolución, tanto espacial como temporal, del método óptico.

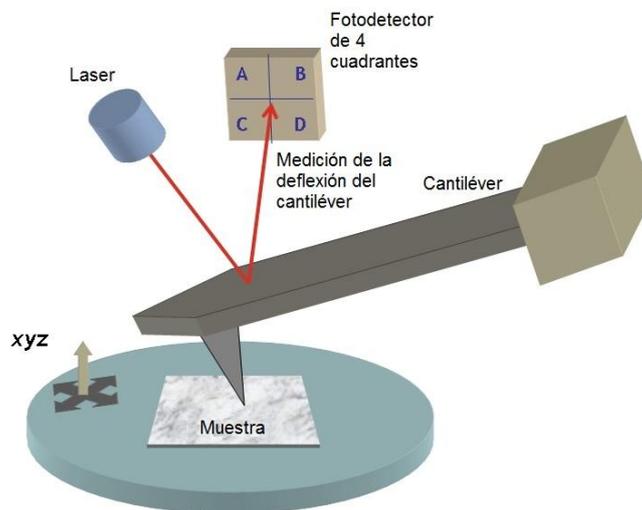


Figura 2.9: Esquema básico de los componentes de un equipo AFM.

Uno de los factores determinantes de la resolución de las imágenes obtenidas por el AFM es la agudeza de la sonda. La figura 2.10 muestra imágenes de microscopía electrónica de sondas de AFM, montadas sobre los cantilevers. Las primeras sondas utilizadas por los diseñadores del AFM consistieron en trozos de diamante pegados sobre pedazos de papel de aluminio. La punta presenta además interacciones de distinto tipo con la muestra, las cuales deben tenerse en cuenta a fin de optimizar la imagen resultante del barrido. Estas interacciones son del tipo

electrostático, de Van der Waals y magnéticas, para el caso de operación en modo de no contacto, y fuerzas de contacto y capilaridad en el modo de operación de contacto. Ambos modos de operación serán discutidos más adelante.

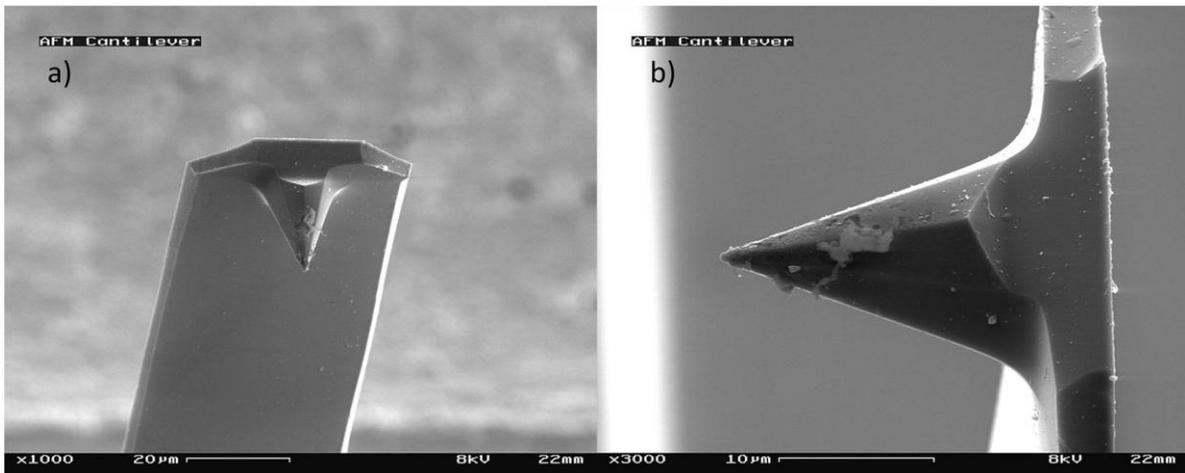


Figura 2.10: Imágenes de microscopía electrónica de una punta usada como sonda en el microscopio AFM a) ancho de imagen de aproximadamente 100 µm y b) 30 µm.

Si se hace un gráfico de fuerza versus distancia de separación de sonda-muestra, se obtiene una curva donde se pueden notar dos regiones, como se ilustra en la Fig. 2.11. Una zona de contacto, en la cual predominan las fuerzas repulsivas, y la zona de no-contacto, donde predominan las fuerzas atractivas. Las diferentes formas de interacción dan lugar a diversas formas de operación en este microscopio.

En el modo de contacto la sonda tiene un contacto físico débil con la muestra, y el cantilever empleado posee una baja constante de fuerza, k . A medida que la punta barre la muestra, las fuerzas de contacto hacen que el cantilever se curve para acomodarse a los cambios de la topografía. Este modo de operación posee la desventaja que, al estar la sonda en contacto con la muestra, no puede emplearse para muestras blandas ya que el proceso de medición las deforma.

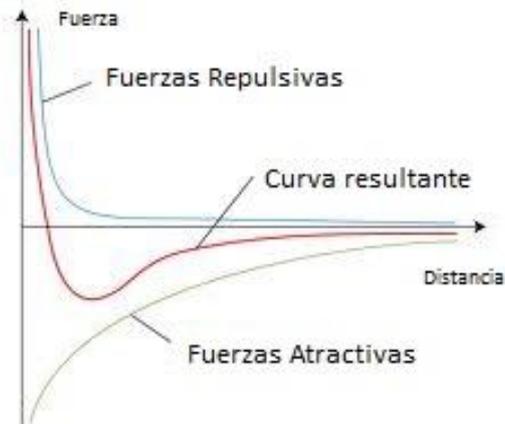


Figura 2.11: Curva de fuerza en función de la distancia de separación de la sonda con respecto a la muestra.

Por otro lado, el AFM puede ser operado bajo dos condiciones equivalentes a las discutidas anteriormente para el STM, a) a altura constante, o b) a fuerza constante. En el primer caso se apaga el sistema de retroalimentación, manteniéndose así fija la distancia entre sonda y muestra. En el segundo caso, se utiliza la señal debida a la flexión del cantilever como entrada de un circuito de retroalimentación, el cual mantiene la fuerza aplicada en un valor constante.

En el modo de no-contacto el cantilever, que debe poseer un alto valor de k , vibra en una posición cercana a la superficie, a una distancia promedio de 100 \AA . A estas distancias las interacciones sonda-muestra son muy débiles, del orden de 10^{-12} N , pudiéndose así medir topografías de muestras blandas o elásticas. Un inconveniente de las medidas “al aire” es la capa de agua que se forma por humedad ambiental, ya que al no estar en contacto con la muestra, la sonda no atraviesa dicha capa de agua y por lo tanto la toma como parte de la superficie.

Uno de los problemas que presenta la técnica de AFM en el modo de contacto es el deterioro paulatino que ocasiona en algunas muestras, por el arrastre continuo de la sonda sobre la superficie de éstas. A fin de disminuir este problema se suele

utilizar una variante de esta técnica llamada “tapping mode”, [22] muy utilizada en muestras biológicas. Este modo de operación le permite a la sonda vibrar, tocando así de forma intermitente la muestra por un periodo muy corto de tiempo. La variación de la amplitud de oscilación de la sonda, debida a la amortiguación sobre la superficie, es la variable utilizada como señal de control. Este modo de operación es lo suficientemente suave como para permitir la visualización de bicapas soportadas de lípidos, o moléculas individuales de polímeros adsorbidas en medio líquido. Con los parámetros de barrido adecuados, la conformación de moléculas individuales puede permanecer inalterada por horas [23]. La Figura 2.12 muestra los distintos modos de operación detallados anteriormente.

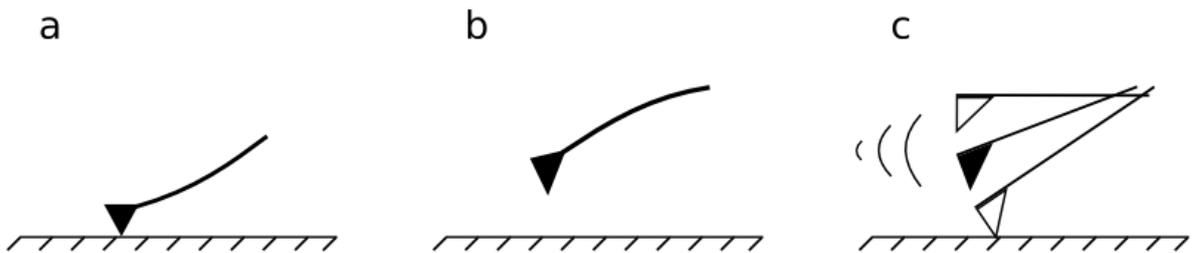


Figura 2.12: Modos de operación del AFM: a) contacto, b) no contacto y c) “tapping” o contacto intermitente.

Las mediciones de AFM fueron realizadas con un equipo marca Nanoscope III Digital Instruments Santa Barbara, USA, (Fig. 2.8) operado en modo contacto. Se utilizó un escáner de 15 μm y sondas marca Veeco con un radio de punta de entre 5 y 40 nm, y constante de elasticidad de 0,06 N/m. A menos que se indique lo contrario, la fuerza entre la muestra y la sonda fue optimizada para cada imagen a fin de que fuera menor a 10^{-8} N para evitar los efectos de arrastre mencionados anteriormente.

Referencias

1. Cuesta A., Kbler, L. A., Kolb, D. M., *J. Electroanal. Chem.* 466 (1999) 165.
2. Engelsman, K.; Lorenz, W., J.; Schmidt E.; *J. Electroanal. Chem.* **114** (1980) 1.
3. Dickertmann, D.; Koppitz, F. D.; Schultze, J. W.; *Electrochim. Acta* **21** (1976) 967.
4. Milchev A., Michailova E., *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 15.
5. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, Weinheim, (1996) .
6. Despic A., in: Conway B.E., Bockris J.O'M, Yeager E., Khan S.U.M., White R.E. (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electro- chemistry*, vol. 7, Plenum, New York, (1983), p. 451.
7. Ueda M.; Dietz H.; Anders A.; Knepe H.; Meixner A.; Plieth W.; *Electrochim. Acta.* **48** (2002) 377.
8. Atkins P.; *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edition. (2000) New York: Oxford University Press.
9. Chen, C. J., *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, (1993), Oxford University Press, Oxford, ISBN 0195071506.
10. Plieth, W.; *"Electrochemistry for Materials Science"*, Elsevier, Hungary (2008).
11. Bai C., *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, (2000) Springer Verlag, New York, ISBN 3540657150.
12. Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M. *Surface science: an introduction.* (2003) Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3540005455.
13. Bonnell, D. A., Huey, B. D. *"Basic principles of scanning probe microscopy"*. In Bonnell, D. A., *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications* (2 ed.). (2001) Wiley-VCH, New York. ISBN 047124824X.

14. Pan, S. H.; Hudson, EW; Lang, KM; Eisaki, H; Uchida, S; Davis, JC., *Nature* 403 (6771) (2000) 746.
15. Schitter G.; Rost M. J.; *Materials Today (UK: Elsevier)* 11 (special issue) (2008): 40.
16. Lapshin R. V.; Obyedkov O. V.; *Review of Scientific Instruments* 64 (10) (1993). 2883.
17. Swartzentruber B. S.; *Physical Review Letters* 76 (3) (1996) 459.
18. Pasquini A.; Picotto, G. B.; Pisani, M.; *Sensors and Actuators A* 123-124 (2005) 655.
19. Lapshin R. V.; *Review of Scientific Instruments* 66 (9) (1995) 4718.
20. Lapshin R. V.; *Measurement Science and Technology* 18 (3) (2007) 907.
21. Lapshin R. V.; *Nanotechnology* 15 (9) (2004) 1135.
22. Zhong, Q; Inniss, D; Kjoller, K; Elings, V.; *Surface Science Letters* 290 (1993) L688.
23. Roiter, Y; Minko, S; *J. of the American Chemical Society* 127 (45) (2005) 15688.

Capítulo 3

*"Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no
han nacido del experimento, madre de toda certidumbre."*

Leonardo Da Vinci (1452-1519) Pintor, escultor e inventor italiano.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los sustratos de base carbono.

Los materiales carbonosos han tenido una extensa aplicación en procesos electroquímicos industriales, debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas únicas, presentando una buena estabilidad estructural tanto en medio ácido como alcalino, así como una buena conductividad eléctrica y en algunos casos una elevada área específica [1]. Adicionalmente, el bajo costo del carbono es una ventaja para su uso extendido como electrodo, particularmente en sistemas electroquímicos que deben competir con tecnologías existentes.

El uso tradicional de los materiales carbonosos como electrodos sólidos en la producción de cloro-álcali, así como también en la obtención del aluminio, ha dado paso a aplicaciones más diversas que requieren carbono de elevada área superficial, como en el caso de las celdas de combustible, en las que dichos materiales han sido ampliamente utilizados como soporte para los electrocatalizadores [2]. El carbono como material soporte, tiene fuerte influencia en el tamaño y morfología, así como en la estabilidad y dispersión de las partículas de catalizador soportado [3,4].

3.1.1 Características principales de los materiales de carbono.

En su estado natural, el carbono puede encontrarse en distintas formas tales como el grafito, el diamante y los fullerenos, (fig. 3.1), las cuales se diferencian entre sí por su celda cristalográfica y tipo de enlace entre átomos de carbono [1, 5-7]. Existen también estructuras artificiales del carbono, tales como el negro de carbón, grafito

pirolítico, carbón vítreo, fibras de grafito, nanotubos, etc. [7,8], con propiedades físicas y químicas muy diferentes entre sí como consecuencia de su estructura.

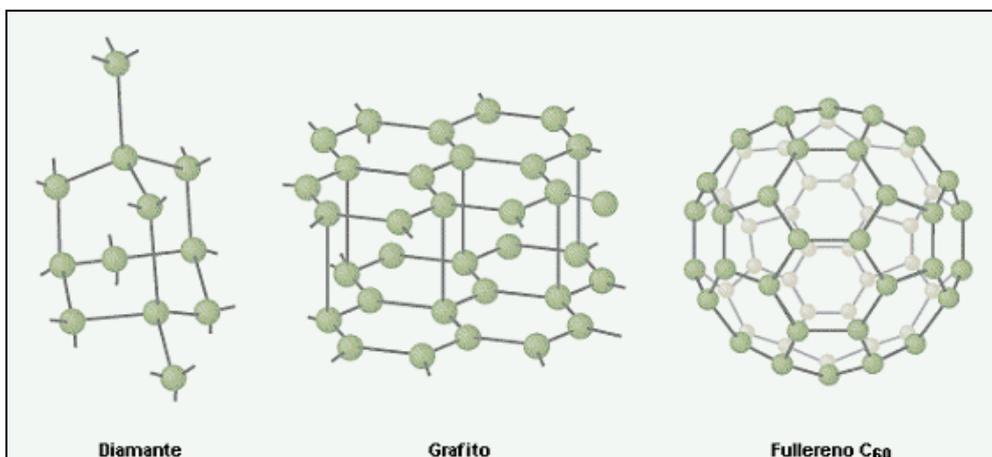


Figura 3.1: Estructura cristalina de los alótropos del carbono.

Durante el transcurso de la presente tesis se utilizó el carbón vítreo como sustrato carbonoso de los electrodos electrocatalíticos estudiados.

3.1.2 Carbono vítreo (CV).

El CV es un material bien conocido en la electroquímica analítica [9] y probablemente sea el material de carbono polimérico con orbitales sp^2 hibridizados, más utilizado en la investigación electroquímica [10]. Este se obtiene preferentemente por descomposición de algunos materiales de carbono, en especial polímeros (resinas fenólicas, fenol-formaldehído, etc.) [11,12].

La estructura del CV es compleja, formada por estructuras lamelares en forma de "listones" entrelazados, cuya unidad estructural básica es de dimensiones

nanométricas, con estructuras aromáticas planares con planos basales y de borde [13-15]. La figura 3.2 muestra una representación esquemática de la estructura del CV.

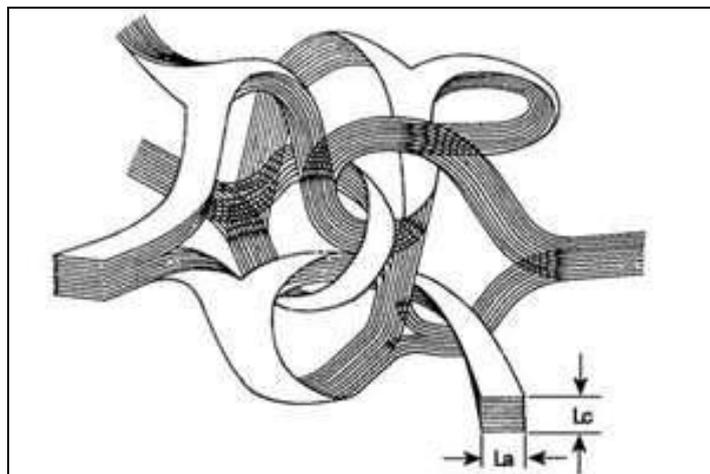


Figura 3.2: Estructura del carbón vítreo. L_a y L_c son los espesores laterales de las estructuras lamelares.

Los cristales de CV están ordenados en capas tridimensionales de alrededor de 10 nm, formadas por dos tipos de carbono: uno con estructura tetraédrica modificada (estructura de diamante) y uno con estructura trigonal modificada (estructura del grafito).

La densidad del CV es de $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ y su tamaño de poro promedio es de 2 nm. Su permeabilidad a los gases es muy baja, encontrándose entre 10^{-12} a $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. El CV posee una resistividad eléctrica que se encuentra entre 45 y $65 \mu\Omega \text{ m}$ y una conductividad térmica entre 3 y $9 \Omega \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [16]. La estabilidad del CV en medios agresivos, tales como sales y álcalis fundidos, ácidos concentrados y agentes oxidantes, hacen de este un excelente material para su uso en investigación electroquímica así como en aplicaciones industriales, aunque la mezcla sulfonítrica puede descomponerlo.

3.1.3 Activación de los sustratos carbonosos.

En general, la superficie de los sustratos carbonosos está cubierta por diferentes tipos de grupos funcionales, de manera que su estructura resulta ser muy compleja. Las propiedades físicas y químicas de materiales carbonosos son fuertemente afectadas por la presencia de dichos grupos funcionales (carboxilos, anhídridos, lactonas, fenoles), los cuales a su vez dependen de la naturaleza del material de carbono y de las técnicas empleadas en los procesos de obtención. Estos grupos funcionales superficiales producen mejoras en distintas propiedades, tales como la hidrofiliidad, la adsorción y la capacidad de intercambio iónico [17, 18] y pueden ser generados mediante procesos de activación.

Los grupos funcionales están asociados fundamentalmente a la presencia de oxígeno e hidrógeno y en menor medida al nitrógeno, azufre y halógenos [19]. Particularmente, los grupos oxigenados en la superficie del carbono hacen que el material presente un comportamiento anfotérico, motivando especial interés en la preparación de catalizadores soportados [19, 20].

Usualmente los electrodos de CV suelen ser tratados previamente, con el fin de obtener superficies activas y reproducibles [15]. Las propiedades electrocatalíticas de superficies de CV activado (CVA) han sido ampliamente estudiadas [21,22]. Los electrodos de CV han sido activados a través de diferentes métodos, tales como la oxidación electroquímica o la activación laser [23]. Las distintas posibilidades para la activación de sustratos carbonosos han sido descritas en diversos artículos y libros de McCreery [24] y Kinoshita [25].

La activación electroquímica suele considerarse como uno de los mejores y más rápidos métodos de activación in situ y ex situ [26-31], cuando se los compara con otros procedimientos tales como, la activación laser [32-35] o el pulido mecánico [36-39]. Existe gran variedad de posibilidades a la hora de modificar por vía

electroquímica las superficies de carbono, tales como la activación galvanostática, potencioestática, o la polarización cíclica en distintos electrolitos [40].

Los electrodos pre-tratados de CV poseen usualmente superficies reproducibles, además de una mejor capacidad de transferencia de electrones, favoreciéndose además los procesos de adsorción específica [15, 41-43]. Es por esto que un buen entendimiento de la nueva estructura interfacial formada es necesario e importante para la exitosa aplicación del sustrato CV en diferentes campos de estudio.

La activación electroquímica del electrodo puede ser llevada a cabo en medios ácidos, alcalinos o neutros [21]. En el caso de los electrodos tratados en medio ácido o neutro se han observado corrientes de fondo mayores, así como una mayor fracción de contenido de oxígeno, respecto a mediciones equivalentes realizadas a un electrodo de CV sin activación previa. La corriente de fondo [47] comprende la carga de la doble capa eléctrica, las reacciones faradaicas de impurezas presentes en el medio y la oxidación o reducción de la superficie del electrodo, siendo esta última contribución la dominante cuando se trabaja con electrodos sólidos. En dichos casos se ha propuesto que la superficie resultante está compuesta por múltiples capas porosas oxidadas [26,28, 44-46].

Investigaciones mediante microscopía Raman indicaron que la activación electroquímica resulta en una alta fracción de planos de borde y un incremento en la cantidad de defectos en los microcristales de grafito [48].

Los estudios cinéticos sugieren que la transferencia de electrones a través de la superficie oxidada se ve afectada por la estructura superficial [13], los grupos funcionales que contienen oxígeno [49], limpieza de la superficie [46] y la hidrofobicidad [50].

Usualmente se emplean dos métodos voltamétricos distintos, para lograr la activación de los electrodos de CV. Estos métodos incluyen la polarización del

electrodo a altos potenciales de oxidación, o la aplicación de ciclados a lo largo de un amplio rango de potenciales [24, 43, 51-54]. Se han utilizado gran variedad de métodos para examinar la estructura del film de grafito oxidado resultante. Los estudios de espectroscopia elipsométrica mostraron el crecimiento de un film de óxido transparente cuando se utiliza la técnica de polarización cíclica.

Algunos autores [13, 55-64], sugieren que el CV activado mediante oxidación a potencial constante puede tener estructuras microporosas, con un radio de poro promedio entre 10 y 20 Å. Shi et ál. [10] demostraron que las estructuras superficiales resultantes en el CVA son fuertemente dependientes del método de activación empleado. El tamaño promedio de la fracción de vacío obtenida mediante la activación potencioestática resulta menor que aquella obtenida para la activación mediante polarización cíclica en ácido sulfúrico. La fracción de vacío es una medida de la porosidad de un material. Se define como el cociente entre el volumen vacío y el volumen total de un material, solíéndose expresar entre 0 y 1 o en porcentajes entre 0 y 100%. Estudios de adsorción demostraron que tanto el tamaño del adsorbato, como la fracción de vacío tienen una fuerte influencia en el comportamiento de adsorción del CVA [65,66].

3.1.4 Caracterización del sustrato de CV.

La figura 3.3 muestra una imagen de AFM de uno de los sustratos de CV pulido mecánicamente, sin activación electroquímica, utilizado en las mediciones. La figura muestra la rugosidad típica de la superficie resultante del proceso de pulido.

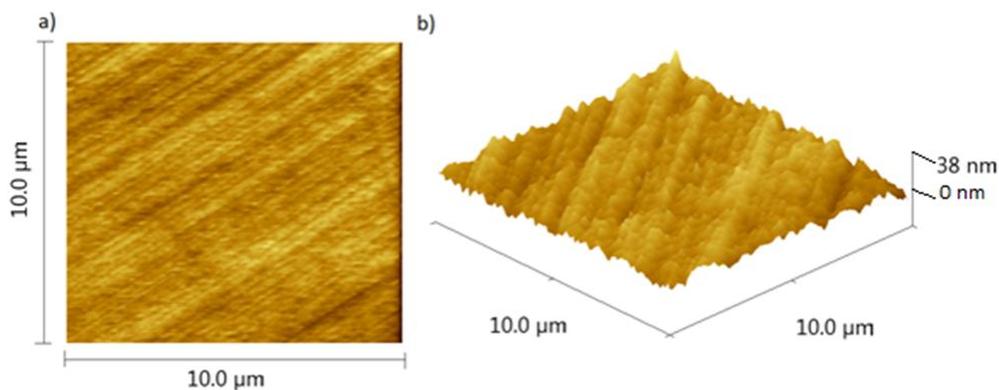


Figura 3.3: Vista de planta (a) y tridimensional (b) del sustrato de CV pulido y sin activación. Imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas.

Algunas experiencias electroquímicas fueron realizadas luego de activar la superficie del CV mediante una serie de ocho ciclos de potencial entre +2 V y -0,3 V, vs ECS, en una solución 0,5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} [53, 54]. Todos los potenciales presentados de aquí en más se encuentran referidos al ECS, a menos que se indique lo contrario. La figura 3.4 muestra las imágenes de AFM del sustrato de CV pulido y posteriormente activado. Se puede observar que el proceso de activación aumenta la rugosidad de la superficie, en concordancia con lo reportado por otros autores [11, 67-69], debido a la formación de las estructuras oxigenadas descritas anteriormente. Esto aumenta considerablemente el área superficial del electrodo.

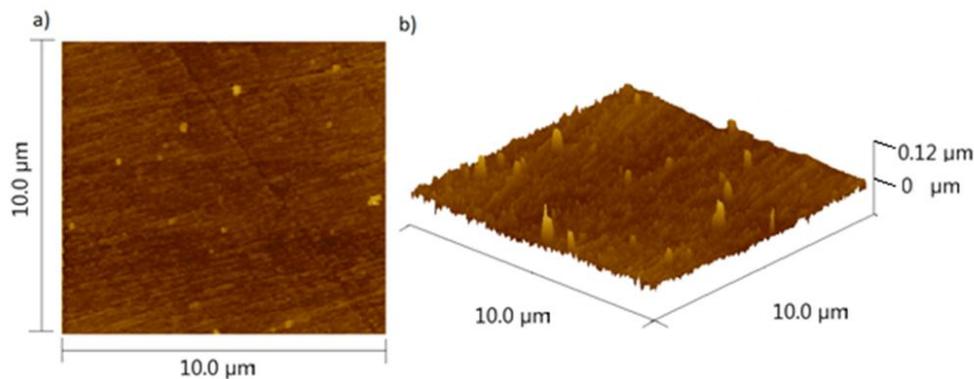


Figura 3.4: Vista de planta (a) y tridimensional (b) del sustrato de CV pulido y con activación. Imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas.

La oxidación de materiales carbonosos en soluciones acuosas genera óxidos superficiales compuestos principalmente por grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos y óxidos tridimensionales [70-72]. La cantidad y composición de estos óxidos puede ser controlada por una elección de la corriente, la carga o el potencial aplicado, así como de la solución electrolítica [73-76].

El tratamiento de activación en soluciones con aniones grandes, en este caso el sulfato, posee la característica adicional que el anión penetra a través de la estructura de los materiales carbonosos, produciendo un aumento en la distancia entre las capas de grafito, generando así compuestos de intercalación [77] y facilitando la formación de óxido de grafito en capas [77,78]. Sin embargo, la penetración del anión se encuentra limitada por la estructura gráfica del material.

El procedimiento utilizado para lograr la activación de los electrodos de CV consistió en generar óxidos superficiales sobre el CV durante el barrido anódico, para luego reducirlos durante el barrido en sentido catódico.

La figura 3.5 muestra el voltagrama resultante del proceso de activación. En la misma se puede observar tanto el primer ciclo, como el octavo. El voltagrama no

presenta rasgos importantes entre los límites de potencial impuestos, registrándose solamente un aumento de corriente considerable en el extremo anódico, correspondiente a la formación de especies oxidadas de carbono.

La activación electroquímica en medio ácido utilizada para los electrodos de CV, da lugar a la formación y posterior reducción de grupos quinónicos, generándose así grupos menos ácidos que actúan como sitios de anclaje mucho más eficientes para la deposición de las partículas metálicas. El proceso de activación produce la destrucción de planos basales, dando lugar a la formación de gran cantidad de planos de borde.

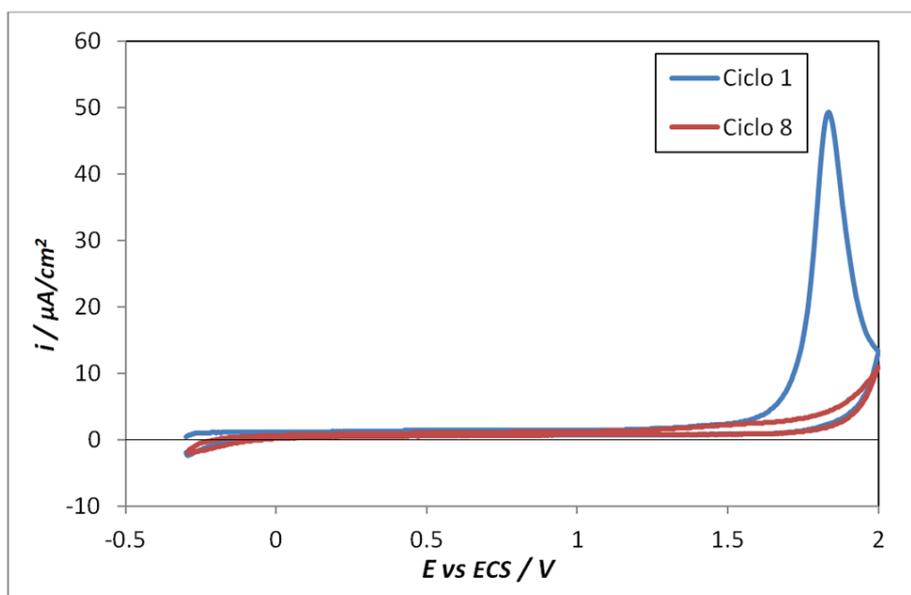


Figura 3.5: Voltametría cíclica del CV pulido mecánicamente, en solución 0,5 M H_2SO_4 $|dE/dt| = 10 \text{ mV/s}$

3.2 Caracterización electroquímica de los sistemas Rh/CV, Au/CV, Rh/Au(111) y Rh/Au/CV.

3.2.1 Sistema Rh/CV.

En la presente tesis se investigó la electrodeposición de Rh sobre un sustrato de CV, a partir de una solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na₃RhCl₆. El Rh ha sido depositado en superficies tales como CV y Cu [79, 80], grafito pirolítico [81], Au policristalino y monocristalino [82, 83], entre otros sustratos.

El Rh puede ser obtenido a partir de distintas sales, siendo la más económica el Na₃RhCl₆. Ha sido demostrado [79, 80], que a pesar de que el Rh(III) existe en solución acuosa como una mezcla de distintas especies de iones complejos de la forma $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$, sólo se puede observar un único pico pronunciado para la reacción de reducción Rh(III) → Rh. De esta manera, se deduce que la electroquímica de la reacción de Rh en solución acuosa es simple.

Tal como se explicó en el capítulo 1, sección 1.6.1, existen pocos trabajos publicados, dedicados al estudio detallado de las curvas cronoamperométricas y voltamétricas en los estadios iniciales de la deposición de Rh sobre distintos sustratos carbonosos, con o sin activación previa de los mismos [53, 84, 85].

En esta parte del capítulo se describen los estudios realizados sobre el proceso de la electrodeposición de Rh sobre CV activado y sin activar, empleando voltametría cíclica, cronoamperometría y doble pulso potencioestático, así como el análisis de imágenes AFM a fin de determinar la morfología de los depósitos obtenidos.

El estudio de las curvas cronoamperométricas se realizó mediante ajustes de cuadrados mínimos no homocedásticos no lineales, basándose en el modelo cinético de nucleación y crecimiento tridimensional (3D) de Heerman y Tarallo [86], y el modelo

de Bewick, Fleischmann y Thirsk o modelo BFT [87], en el caso de nucleación y crecimiento bidimensional (2D).

Estudios voltamétricos del sistema Rh/CV.

La fig. 3.6 muestra la voltametría cíclica para la deposición de Rh sobre un electrodo de CV con tratamiento de activación previo (curva azul) y sin tratamiento previo de activación (curva roja), a partir de una solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 , para el rango de potenciales $-900 \leq E/\text{mV} \leq 0,0$. El voltamograma obtenido para el caso sin activación previa del sustrato es similar al obtenido por Pletcher y Urbina bajo condiciones experimentales similares [79]. Durante el barrido en sentido negativo se pueden apreciar dos picos catódicos previos a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la cual ocurre a $E \leq -800$ mV. El pico bien definido, denotado como I, el cual comienza a $E_{p,I} = -330$ mV, es atribuible a la nucleación de los cristales hemisféricos de Rh sobre el CV, seguido de un rápido crecimiento de los mismos. El pequeño "hombro" denotado como II, observado a potenciales más negativos ($E_{p,II} = -440$ mV) y el pico anódico III observado en el barrido en sentido reverso ($E_{p,III} = -330$ mV), fueron atribuidos a la adsorción/desorción del hidrógeno sobre los cristales de Rh recién formados, respectivamente [79]. No se observaron picos anódicos relacionados a la disolución del Rh, debido a que este metal forma una capa de óxido pasivante que previene su remoción de la superficie, haciendo necesario un pulido mecánico para eliminarlo. Se observó un lazo de nucleación, i.e. un cruce entre las ramas catódica y anódica, característico de un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por difusión. El potencial de "crossover" es de $E_{co} \cong -122$ mV, el cual bajo control por transferencia de carga, y de acuerdo a Fletcher et ál. [88], corresponde al potencial de equilibrio de la cupla redox del metal

en cuestión. Sin embargo, en el presente caso, considerando la presencia de una capa pasivante de óxido, y la presencia de iones complejos de Rh de la forma $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$, con $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ y $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ como las especies dominantes [79], se vuelve muy difícil asignar un valor al potencial de equilibrio.

El voltagrama para el caso del CVA muestra la aparición de un pico adicional claramente definido, denotado como I', a un potencial $E_{p,I'} = -220$ mV. Adicionalmente, el pico I es observado a potenciales ligeramente más positivos. Pletcher y Urbina, entre otros autores [79, 89] indicaron que la deposición de Rh sobre sustratos de CV no activados, sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo 3D, con control difusional. Por lo tanto, la aparición del pico I' es indicativa de un cambio en el mecanismo de nucleación y crecimiento inducido por el pre-tratamiento del sustrato de CV [53].

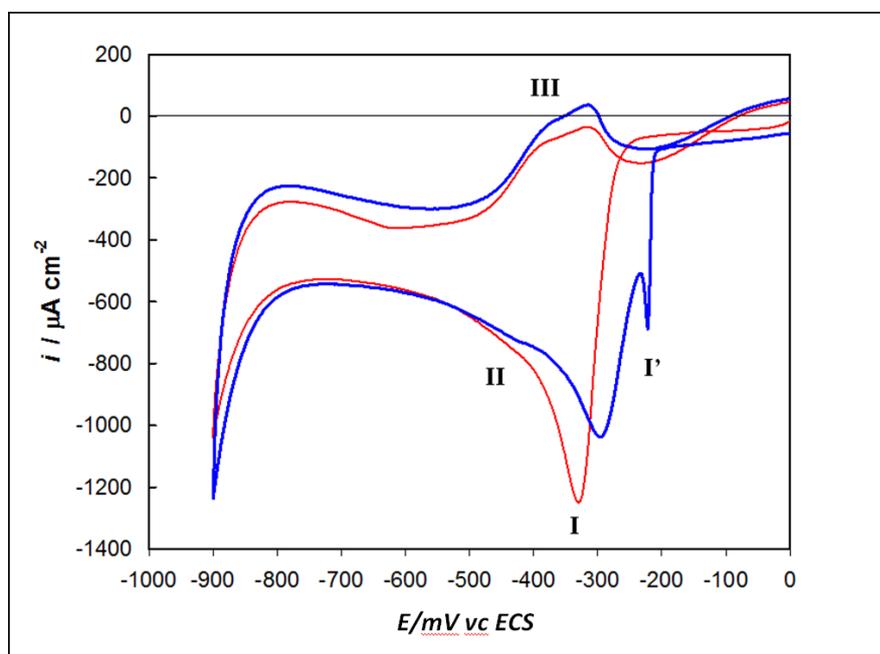


Figura 3.6: Voltametría cíclica del CV previamente pulido mecánicamente, con activación previa del sustrato (—), y sin activación previa (—), en solución 0,5 M NaCl+ 5 mM Na_3RhCl_6 , $|dE/dt| = 10 \text{ mV/s}$.

Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Rh sobre sustratos de CV.

Cálculo del coeficiente de difusión del Rh en solución acuosa.

La figura 3.7 muestra la familia de curvas cronoamperométricas obtenidas para la deposición de Rh sobre CV sin activación previa del sustrato. La forma de los transitorios de corriente potenciostáticos es característica de un proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Luego de un pico de corriente inicial, relacionado con la reorganización de la doble capa eléctrica, se observa un aumento de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos discretos. En etapas posteriores al proceso de nucleación, las zonas de difusión de los núcleos adyacentes se solapan, llegando la densidad de corriente a un su valor máximo, para luego decaer con una dependencia con $t^{1/2}$, según la ecuación de Cottrell para difusión planar semi-infinita (ec. 3.1):

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

donde D_{Rh} es el coeficiente de difusión del Rh en solución. Los demás parámetros tienen su significado usual.

Si se grafica la densidad de corriente en función de la raíz cuadrada del tiempo se obtiene una gráfica lineal, la cual puede ser ajustada a la ecuación de una recta mediante cuadrados mínimos, obteniéndose así el valor de la pendiente. A partir de dicha pendiente se puede calcular el valor del coeficiente de difusión del Rh en solución. El valor calculado fue $6,52 \times 10^{-10} \pm 8,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (el error fue calculado mediante la distribución t de Student, para un nivel de confianza de 95%). Este valor se encuentra en concordancia con los valores previamente reportados por otros autores para el Rh en condiciones similares [79, 82, 85].

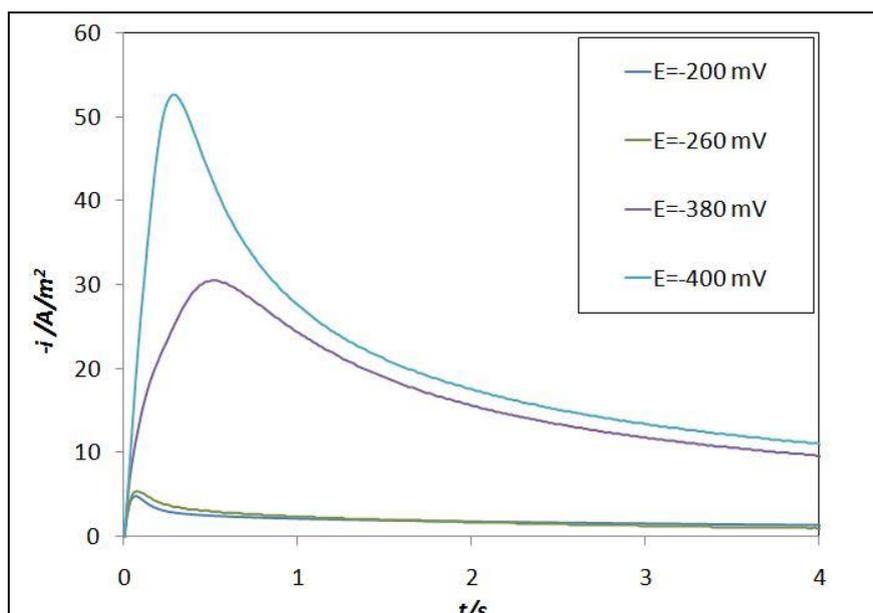


Figura 3.7: Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Rh sobre CV a partir de una solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na₃RhCl₆.

Determinación del tipo de nucleación del sistema Rh/CV.

Dependiendo del sistema sustrato/electrolito, la nucleación involucra dos casos límite. En el caso de *nucleación instantánea* todos los núcleos se forman después de la aplicación de un escalón potencioestático. Por otro lado, para *nucleación progresiva*, el número de núcleos aumenta gradualmente con el tiempo de deposición. Sharifker y Hills [90] propusieron un modelo conveniente para predecir el comportamiento de los transientes de corriente potencioestáticos. El mismo se basa en adimensionalizar la densidad de corriente dividiéndola por el valor de densidad de corriente máximo (i_m), y adimensionalizar el tiempo dividiéndolo por el valor del tiempo correspondiente a la máxima densidad de corriente (t_m). Las ecuaciones 1.14 y 1.15 del capítulo 1, muestran las fórmulas para las curvas teóricas adimensionales en los casos límite de nucleación progresiva e instantánea, respectivamente.

Por lo tanto, adimensionalizando los datos cronoamperométricos obtenidos sobre CV sin activación (Fig. 3.7) y comparándolos con los transientes teóricos

calculados, se observó que se corresponden con una nucleación del tipo progresiva para todo el rango de potenciales estudiado.

La figura 3.8 muestra los datos experimentales para el caso del transiente de corriente obtenido a $E_1 = -400$ mV, a partir de una solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 , junto con las curvas teóricas para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva.

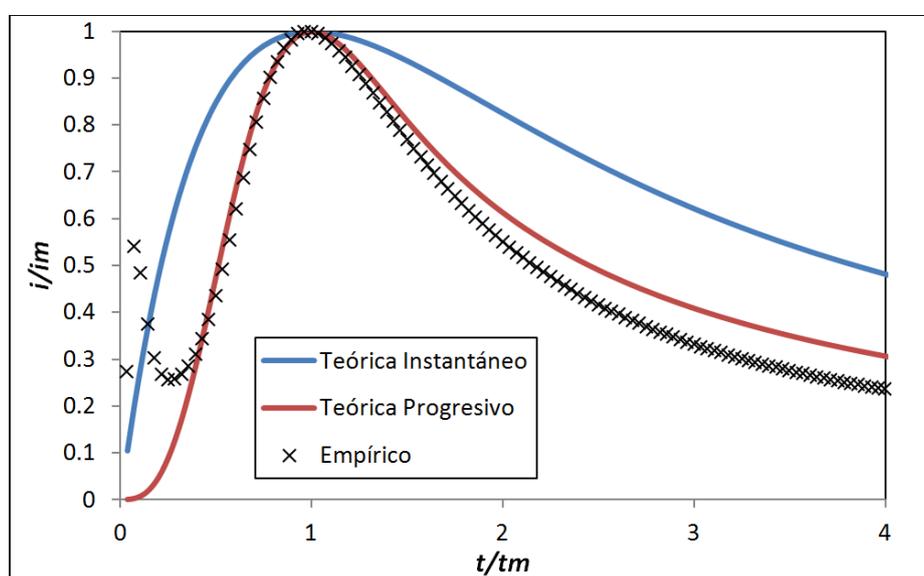


Figura 3.8: Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -400$ mV, en solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 .

Se observa que para el sistema en estudio, la curva experimental ajusta relativamente bien, a tiempos cortos, con la curva teórica correspondiente a un régimen de nucleación progresivo, en el cual el número de sitios activos para la nucleación aumenta con el tiempo, produciéndose así una distribución de distintos tamaños de cristales de Rh sobre la superficie del CV. Como se dijo anteriormente, este tipo de nucleación fue observado para todos los potenciales a los cuales se realizaron experiencias cronoamperométricas sobre CV.

Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Rh sobre CV pulido mecánicamente.

Como se demostró en el punto anterior, las curvas cronoamperométricas resultantes para la deposición de Rh sobre CV se corresponden con un mecanismo de nucleación y crecimiento del tipo 3D, las cuales pueden ser ajustadas mediante el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [86] descrito por las ecuaciones 1.17 a 1.20 del capítulo 1, junto con un modelo (ec. 3.4) que cuantifique la contribución de la carga aportada por la reorganización de la doble capa eléctrica. Este último modelo se basa en un equilibrio de adsorción-desorción del tipo Langmuir y un desarrollo matemático de Kolb et ál. [91]:

$$i_{DC}(t) = K_1 \exp(-K_2 t) \quad (3.2)$$

donde, $K_1 = K_2 \cdot q_{ads}$ y q_{ads} es la carga adsorbida durante la reorganización de la doble capa eléctrica al llevar a un potencial dado el electrodo de trabajo [91, 96].

Los ajustes de los modelos detallados anteriormente, fueron realizados mediante una regresión de cuadrados mínimos no homocedásticos no lineales realizada con una rutina de cálculo del Solver de M.S. Excel® en conjunto con Maple 12® para la resolución de los valores de la integral de Dawson en cada iteración. El parámetro ϕ de la ecuación 1.18 del capítulo 1, el cual refleja el retardo en la corriente debido a la nucleación lenta por el solapamiento de las zonas de difusión, requiere un tratamiento especial desde el punto de vista de su estimación numérica. Este parámetro está directamente relacionado con la integral de Dawson, cuya ecuación se puede encontrar en el apéndice, ecuación A.1.1 sección A.1. Muchos autores recomiendan una aproximación del parámetro ϕ de la forma dada por la ecuación A.1.4 del apéndice, sección A.1. Dicha aproximación no resultó satisfactoria en el presente caso debido a que, para los valores iniciales de tiempo de las curvas

cronoamperométricas, dicha ecuación presenta un comportamiento muy distinto al obtenido para la integral de Dawson por rutinas de integración numérica más complejas y exactas. Este comportamiento causa, en nuestros casos de estudio, la divergencia del algoritmo de minimización de cuadrados mínimos, por lo que se hizo necesario utilizar una aproximación más exacta. Maple 12® posee una interfaz con el Solver de M.S. Excel® y una rutina optimizada para calcular directamente la integral de Dawson. La figura A.1 del apéndice, sección A.1, muestra la función de $\Phi(x)$ versus su aproximación polinomial para un intervalo genérico de la variable x . En la misma se puede apreciar la diferencia en la predicción de los valores de la función de Dawson entre ambos métodos.

La tabla 3.1 muestra los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en base al ajuste de las experiencias cronoamperométricas realizadas:

Tabla 3.1: Valores de los parámetros cinéticos extraídos de los transitorios de corriente para el sistema Rh/CV.

| Potencial [mV vs SCE] | K1 [mA cm ⁻²] | K2 [s ⁻¹] | A [s ⁻¹] | N _o [m ⁻²] |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| -300 | 1,15 | 3,91 | 0,245 | 4,44.10 ⁺⁹ |
| -320 | 1,93 | 6,14 | 0,264 | 1,09.10 ⁺¹⁰ |
| -340 | 2,06 | 5,87 | 0,6 | 2,10.10 ⁺¹⁰ |
| -360 | 2,15 | 5,90 | 0,712 | 2,05.10 ⁺¹⁰ |
| -380 | 1,83 | 2,95 | 1,5 | 3,76.10 ⁺¹⁰ |
| -400 | 1,83 | 2,95 | 2,3 | 3,67.10 ⁺¹⁰ |
| -420 | 1,88 | 1,81 | 2,36 | 8,35.10 ⁺¹⁰ |

De los resultados obtenidos es posible concluir que N_o se incrementa a medida que el potencial cambia a valores más negativos. Este comportamiento indica la existencia de una distribución de energías de sitio sobre la superficie con una fracción

mayor de sitios que resultan activos a medida que el sobrepotencial catódico se incrementa.

Determinación del número crítico de átomos de Rh para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable.

La dependencia del parámetro cinético A con el sobrepotencial η puede ser interpretada en base a la teoría atomística de la nucleación [92-94]. De acuerdo a esta teoría, la constante de velocidad A está dada por la ecuación 3.2:

$$A = k^+ \exp\left(-\frac{\varphi(n_k)}{kT}\right) \exp\left(\frac{(n_k - \beta)z\eta}{kT}\right) \quad (3.3)$$

donde β es el coeficiente de transición, $\varphi(n_k)$ es una función que tiene en cuenta la interacción núcleo-substrato, k^+ es el factor de frecuencia y n_k el número de átomos en el núcleo crítico. Los demás parámetros tienen su significado usual. El parámetro n_k puede ser obtenido entonces por medio de la ecuación 3.3:

$$n_k = \left(\frac{2,303RT}{zF}\right) \left(\frac{d \log A}{d\eta}\right) \quad (3.4)$$

De la pendiente resultante del ajuste obtenido en base a los datos presentados en la figura 3.9, se llega a un valor de $n_k \cong 0$. Este valor indica que una vez que un átomo de Rh se deposita en la superficie del CV, este átomo pasa a ser un centro de nucleación estable termodinámicamente para la formación de los cristales de Rh. Este valor tan pequeño de n_k también puede ser interpretado como indicativo de una fuerte energía de unión entre los átomos de Rh y el sustrato de CV [95].

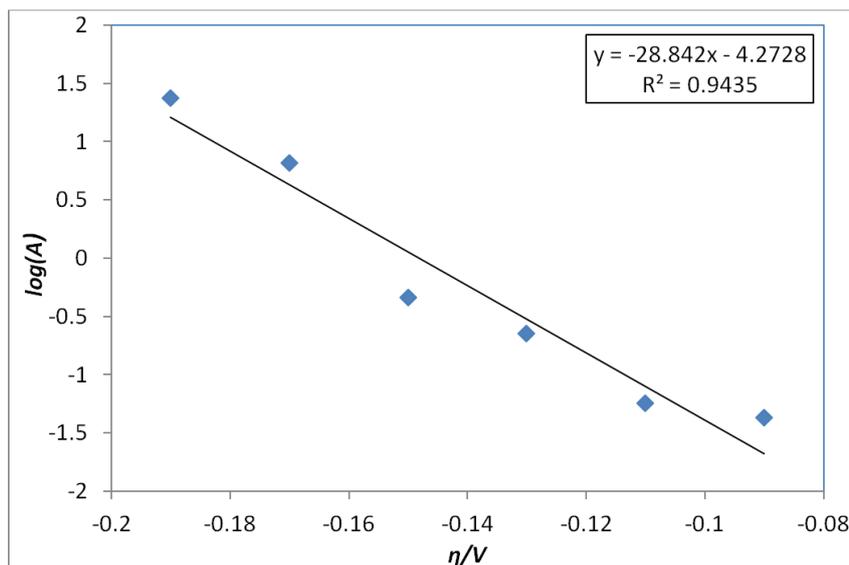


Figura 3.9: Dependencia de la constante de velocidad de nucleación A con el sobrepotencial .

Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Rh sobre sustrato de CVA.

En este estudio cinético, el sustrato de CV fue activado electroquímicamente previo a cada experiencia, mediante el procedimiento descrito en la sección 3.1.4 [53, 54].

La figura 3.10 muestra la familia de curvas cronoamperométricas obtenidas sobre el sustrato de CVA. Todas las curvas muestran tres picos distintivos. El primer pico es atribuible a la reorganización de la doble capa, mientras que el segundo y tercer pico son atribuibles a un proceso de nucleación y crecimiento bidimensional (2D) seguido de un proceso de nucleación y crecimiento tridimensional (3D). Este fenómeno ha sido previamente observado por Arbib et ál. [82], para la deposición de Rh sobre Au(100), pero no sobre Au policristalino. En el caso de la deposición de Rh sobre CV, hasta donde sabemos, ha sido solamente reportado por nuestro grupo [53].

La aparición de un pico adicional a tiempos cortos está en concordancia con lo registrado voltamétricamente. Este efecto puede observarse más claramente en la

figura 3.11 para los transientes de corriente obtenidos mediante un escalón simple de potencial para $E_0 = 0$ mV, $E_1 = -300$ mV, $t_1 = 7$ s, bajo las dos condiciones superficiales del CV. En esta figura puede observarse que, además de producirse un cambio en el mecanismo de nucleación, también se registra un incremento de carga circulada en el caso de la superficie con tratamiento de activación.

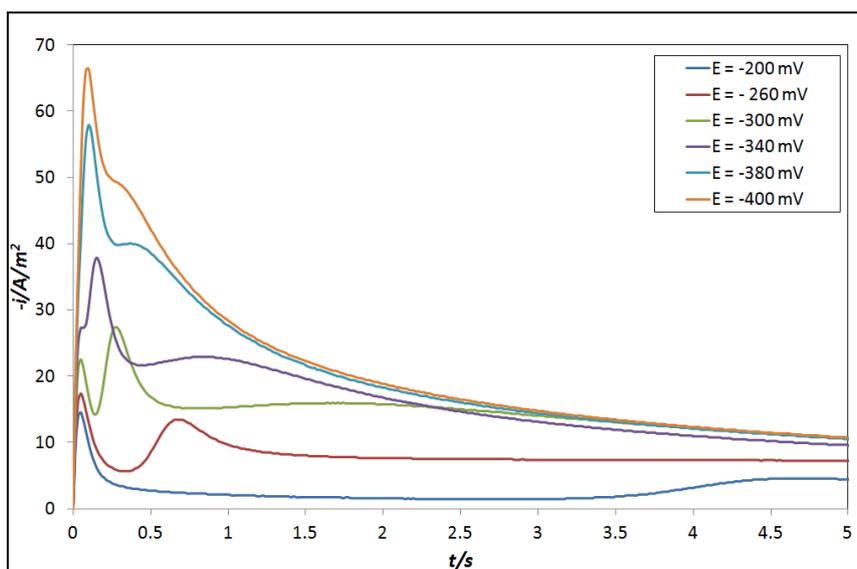


Figura 3.10: Familia de curvas cronoamperométricas para la deposición de Rh sobre CVA.

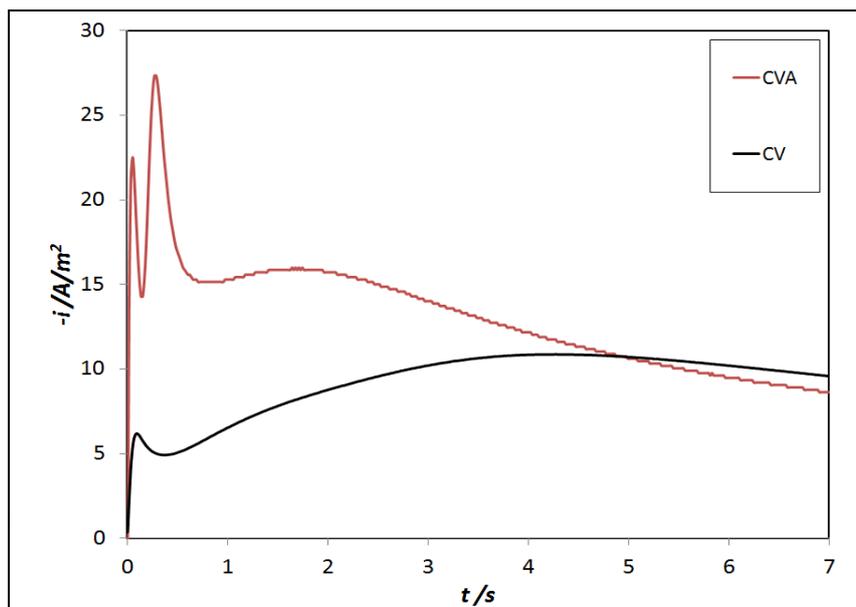


Figura 3.11: Transitorios de corriente potencioestáticos obtenidos a $E_1 = -300$ mV, durante la deposición de Rh sobre sustratos de CV (curva negra) y CVA (curva roja).

Determinación del tipo de nucleación para el sistema Rh/CVA.

A fin de determinar la naturaleza del tipo de nucleación 2D se utilizó un método similar al utilizado en el caso 3D, mediante el análisis de las curvas de corriente adimensionalizadas, dadas por las ecuaciones 1.23 y 1.24 del capítulo 1, para los casos instantáneo y progresivo respectivamente. Estas ecuaciones fueron derivadas del modelo propuesto por Bewick, Fleishman y Thirsk para los procesos 2D [87]. Mediante este procedimiento se determinó que la nucleación 2D para el Rh sobre CV activado es de tipo progresiva a bajos sobrepotenciales, tornándose instantánea para sobrepotenciales más altos.

En el caso del proceso 3D que tiene lugar luego del proceso 2D, el análisis del tipo de nucleación es análogo al caso estudiado en la sección 3.2.3. En este caso se encontró que para bajos sobrepotenciales el proceso es de tipo progresivo, mientras que para altos sobrepotenciales este se torna de naturaleza instantánea. La figura 3.12 muestra el análisis para el caso de un transiente de corriente obtenido a $E_1 = -400$

mV. Como se observa en la figura, el proceso resulta de tipo instantáneo, indicando que los núcleos de Rh se forman una vez que el electrodo de CV es llevado al valor final de potencial, y luego solo crecen sin formarse gran cantidad de nuevos centros de nucleación. Esto produce depósitos de cristales con poca dispersión de tamaños [79].

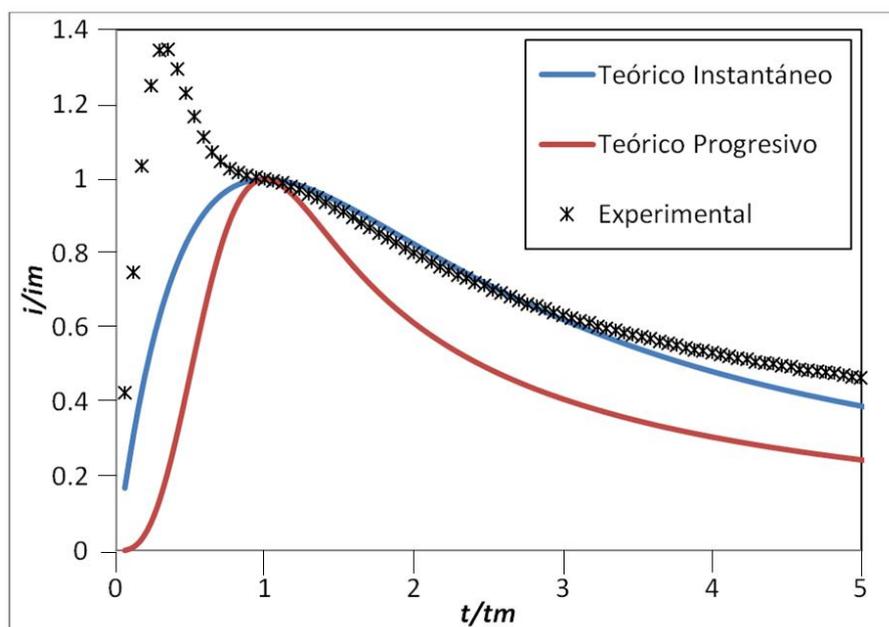


Figura 3.12: Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -400$ mV en solución 0,5 M NaCl + 5 mM Na_3RhCl_6 .

Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Rh/CVA.

Los datos de las experiencias cronoamperométricas fueron ajustados mediante una rutina de cuadrados mínimos no homocedásticos similar a la detallada para el caso de la deposición de Rh sobre CV sin activar. Debido a que existe un solapamiento entre los procesos 2D y 3D para un cierto rango de tiempo, se hizo necesario ajustar los datos mediante un modelo resultante de la sumatoria de las ecuaciones 1.19 (capítulo 1) y 3.6, más las ecuaciones 1.21 o 1.22 (capítulo 1),

dependiendo del tipo de nucleación 2D. Cabe aclarar que la ecuación 1.19 es válida tanto para la nucleación 3D progresiva como para la instantánea. Adicionalmente, debido a que el proceso 2D ocurre previo al proceso 3D, se hizo necesario agregar a la ecuación 1.19 una demora pura en la forma de un parámetro τ , el cuál fue también ajustado mediante cuadrados mínimos. De esta forma la ecuación queda de la forma dada por la ecuación 3.5:

$$i_{3D}(t-\tau) = \frac{z.F.D.c}{(\pi.D.(t-\tau))^{1/2}} \left(\frac{\phi(t-\tau)}{\theta(t-\tau)} \right) \left(1 - \exp \left[-\alpha.N_0.(\pi.D.(t-\tau))^{1/2} .(t-\tau)^{1/2} .\theta(t-\tau) \right] \right) \quad (3.5)$$

La tabla 3.2 resume los resultados de los ajustes realizados. En el caso de la nucleación 2D los parámetros detallados son $A.N_0.k_g^2$ para el caso progresivo, y $N_0.k_g^2$, para el caso instantáneo, donde k_g es la constante de velocidad de crecimiento lateral de los depósitos 2D. Estos parámetros son los más comúnmente utilizados para cuantificar los procesos de nucleación 2D [84].

Tabla 3.2: Valores de los parámetros cinéticos resultantes del ajuste de los datos cronoamperométricos mediante el modelo de Heerman y Tarallo y BFT.

| E_k vs SCE [mV] | K1 [mA cm ⁻²] | K2 [s ⁻¹] | $A.N_0.k_g^2$ (2D) [mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³] | $N_0.k_g^2$ (2D) [mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²] | A (3D) [s ⁻¹] | $N_0 \times 10^{-6}$ (3D) [cm ⁻²] | τ [s] |
|----------------------|------------------------------|--------------------------|---|---|---------------------------------|---|------------|
| -300 | 6,2 | 18,3 | 0,398 | --- | 0,966 | 3,2 | 0 |
| -340 | 17,4 | 76,2 | --- | 0,182 | 3,021 | 5,0 | 0,193 |
| -380 | 1,2 | 40,2 | --- | 0,396 | 2,844 | 25 | 0,119 |
| -400 | 1,9 | 16,8 | --- | 0,540 | 2,106 | 65 | 0,106 |

La figura 3.13 muestra los datos experimentales del transiente obtenido a $E_1 = -300$ mV junto con los ajustes de los modelos 2D y 3D. En la misma se detallan tanto las contribuciones individuales de cada uno de los modelos, así como la curva resultante.

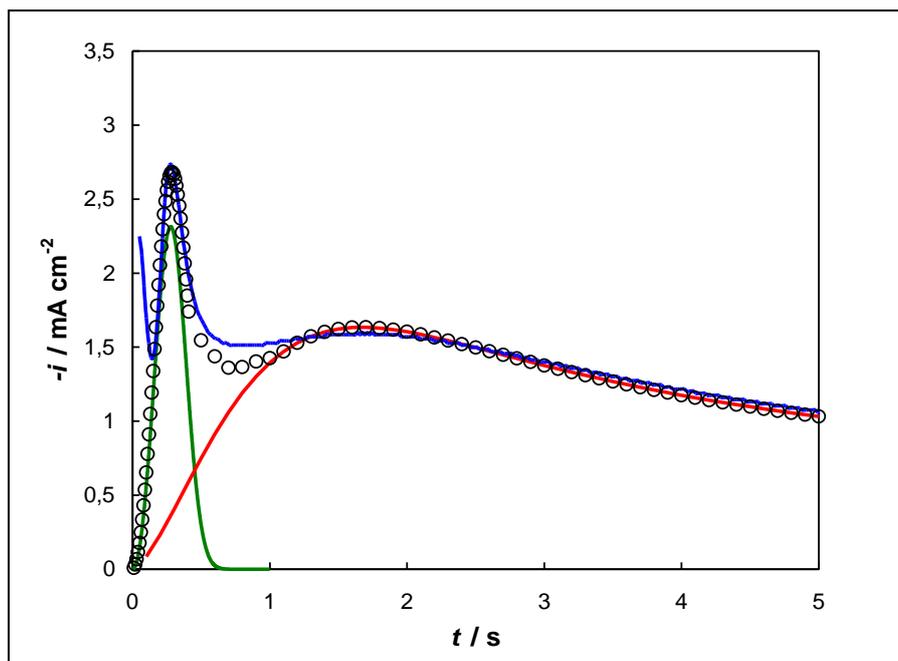


Figura 3.13: Curvas teóricas individuales para los ajustes de los modelos 2D (—), 3D (—), junto con la curva resultante (○) y los datos experimentales (—).

Caracterización por AFM de los depósitos de Rh sobre CV y CVA.

La figura 3.14 muestra imágenes de AFM representativas de los distintos casos de deposición de Rh sobre CV y CVA, preparados mediante un escalón simple de potencial, a $E_1 = -300$ mV y a distintos tiempos de deposición. Al lado de cada imagen se incluye un histograma con la distribución de tamaños de cristales correspondiente para cada uno de los casos. Dichas distribuciones fueron calculadas con el programa Gwyddion para análisis de imágenes AFM y STM [97]. El parámetro a cuantificar es el radio equivalente (R_{eq}), el cual representa el radio de un círculo con la misma área superficial proyectada que el grano medido. Los depósitos fueron contabilizados mediante la técnica de “watershed”, la cual se explica en el apéndice, sección A.2.

La figura 3.14 a) muestra una imagen de AFM del depósito de Rh sobre un sustrato de CV pulido mecánicamente, para un tiempo de deposición de 10 s. De acuerdo a lo discutido anteriormente, este caso corresponde a un proceso de

nucleación y crecimiento 3D del tipo progresivo, con control difusional. La distribución de tamaño de partículas resultante tiene la forma de una distribución de tipo normal, con un tamaño medio de grano (media aritmética) de aproximadamente $3,7 \times 10^{-2} \mu\text{m}$. La tabla 3.3 resume los estadísticos que caracterizan dicha distribución, los cuales a su vez son comparados en la misma tabla con los estadísticos calculados para los otros casos de estudio.

La figura 3.14 b) muestra depósitos de Rh sobre CVA, para un tiempo de deposición de 0,5 s. Este caso representa un proceso puro de nucleación y crecimiento de tipo 2D progresivo. A tiempos de deposición tan cortos, la influencia de cualquier proceso de tipo 3D es mínima, de acuerdo a lo verificado al realizar los ajustes con los modelos teóricos. El histograma correspondiente muestra una distribución de tamaños de partículas sesgada a la izquierda, indicativo de que la gran mayoría de los depósitos formados poseen un tamaño pequeño de partícula. La amplia "cola" de la distribución observada para valores mayores de R_{eq} representa la naturaleza progresiva de la nucleación y crecimiento 2D, ya que muestra una amplia dispersión en cuanto al tamaño de las partículas depositadas. De ser un proceso instantáneo se esperaría una distribución más angosta.

Finalmente, la figura 3.14 c) muestra una imagen AFM de depósitos de Rh sobre CVA, para un tiempo de deposición de 10 s. Bajo estas condiciones, el proceso 3D ocurre sobre los depósitos ya consolidados del proceso 2D, el cual tuvo lugar a tiempos cortos al principio de la experiencia cronoamperométrica. Dado el valor de potencial al cual se realizó la experiencia, ambos procesos son de tipo progresivo, con poca cantidad de material depositado debido a que el sobrepotencial aplicado es pequeño en ambos casos. Cabe aclarar que se eligió este valor de potencial ya que para potenciales más altos, la deposición 3D del Rh sobre CV es de tipo instantánea, por lo que las distribuciones de tamaño de grano no poseen, en estos casos, un valor significativo del estadístico varianza, dada la naturaleza de los procesos instantáneos.

La varianza es una medida de la dispersión de los tamaños de partículas medidos respecto del tamaño medio aritmético de partícula. Dado que en los procesos puramente instantáneos todos los cristales se originan y crecen al mismo tiempo, la dispersión en este caso es casi nula, i.e. los depósitos resultantes son uniformes. La distribución resultante en el caso de la figura 3.14 c), es de tipo bi-modal, con su primera parte similar a una distribución como la obtenida en el caso puramente 2D (fig. 3.14 b) y su segunda componente similar a una distribución normal, como la obtenida para el proceso puramente 3D (fig. 3.14 a) . Esto parece indicar que los depósitos resultantes del proceso 3D no llegan a recubrir completamente los cristalitos 2D formados previamente, bajo las condiciones experimentales usadas, por lo que la morfología observada es una mezcla de las morfologías características de ambos procesos. El tipo de nucleación (2D o 3D) afecta significativamente la distribución de tamaño de cristalitos resultante. Esto podría permitir, controlando de forma más eficiente las condiciones de deposición como el tiempo y la sobretensión aplicada, el diseño de superficies catalíticas diseñadas a medida en escala nanométrica, a fin de obtener recubrimientos más uniformes y una mayor área específica, reduciéndose así el costo de material depositado.

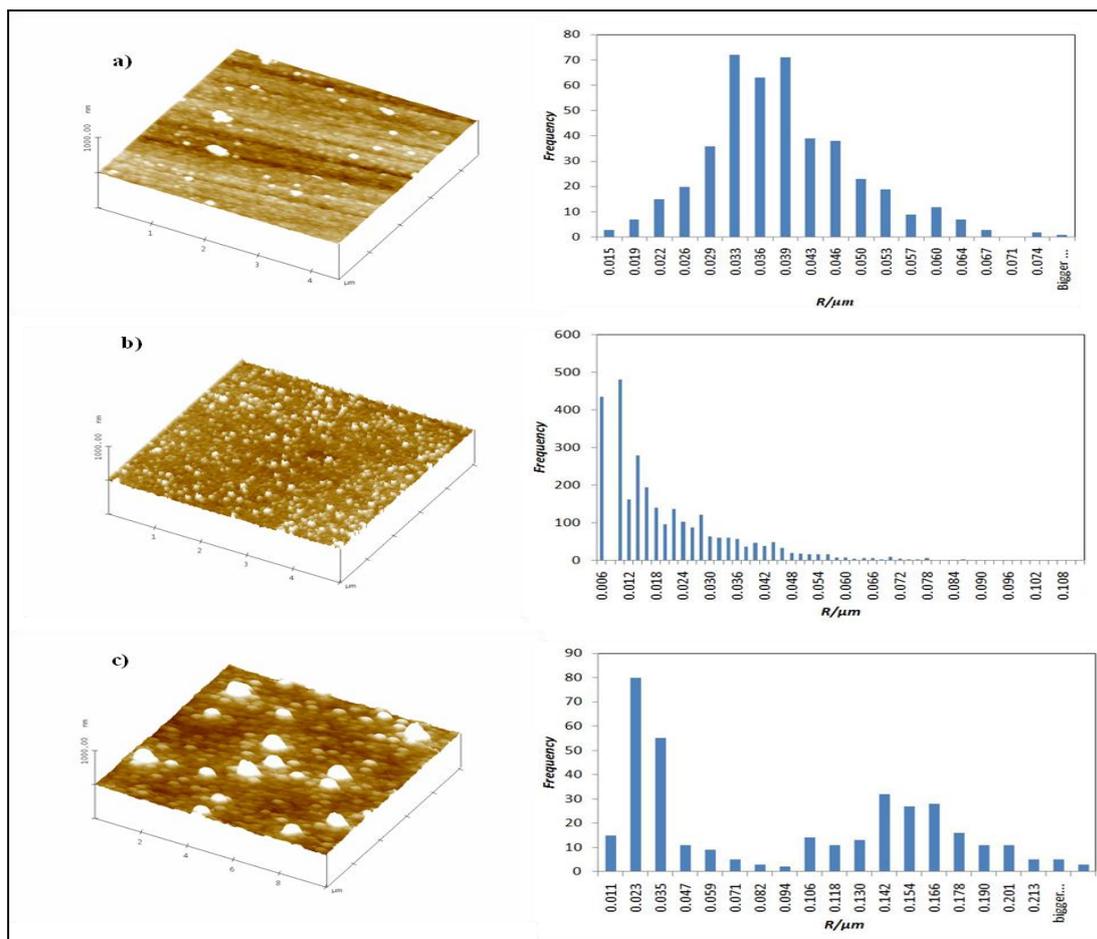


Figura 3.14: Imágenes AFM de depósitos de Rh para distintos estadios de la deposición de Rh sobre CV a $E_T = -300$ mV: a) pulido mecánicamente ($t_{\text{dep}} = 10$ s); b) con activación previa ($t_{\text{dep}} = 0,5$ s) y c) con activación previa ($t_{\text{dep}} = 10$ s), junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula.

La tabla 3.3 resume los estadísticos que caracterizan las tres distribuciones de tamaño de partículas. Las definiciones de cada estadístico se pueden encontrar en el apéndice, sección A.6.

Cabe aclarar que, a fin de poder realizar un análisis estadístico eficiente, los valores de tamaño de depósitos obtenidos del análisis se agruparon en intervalos de clases.

Tabla 3.3: Estadísticos descriptivos de las distribuciones detalladas en la figura 3.14.

| Figura 3.13 | a) Rh(3D)/CV | b) Rh(2D)/CVA | c) Rh(3D)/Rh(2D)/CVA |
|---|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Media Aritmética ($\bar{R}_{eq}/\mu\text{m}$) | 0,037 | 0,092 | 0,082 |
| Varianza ($\sigma^2/\mu\text{m}^2$) | $2,14 \cdot 10^{-4}$ | $2,01 \cdot 10^{-4}$ | $2,01 \cdot 10^{-4}$ |
| Moda ($M/\mu\text{m}$) | $4,76 \cdot 10^{-2}$ | $5,51 \cdot 10^{-3}$ | $1,10 \cdot 10^{-2}$ |
| Curtosis | $1,52 \cdot 10^{-1}$ | 3,51 | -1,45 |
| Asimetría | $-4,01 \cdot 10^{-1}$ | 1,64 | $2,45 \cdot 10^{-1}$ |

De los resultados detallados en la tabla 3.3 se puede concluir que: el caso a) para Rh(3D)/CV presenta el tamaño promedio de cristales más pequeño (0,037 μm), debido probablemente a que el CV solo fue pulido mecánicamente previo a la experiencia cronoamperométrica, sin ningún tipo de activación electroquímica. Los bajos valores de curtosis y coeficiente de asimetría, así como la cercanía entre los valores de la moda y la media aritmética, confirman la observación visual previa que dicha distribución es cercana a una distribución de tipo normal.

El caso b) Rh(2D)/CVA, presenta un tamaño promedio de partículas mayor que el resto de los casos estudiados. Sin embargo, dado que la distribución difiere mucho de una distribución normal, la media aritmética es un estadístico poco representativo del tamaño de partículas predominante. Este hecho salta a la luz al comparar la media aritmética con el valor de moda, el cual es un orden de magnitud menor, indicando que la mayoría de los depósitos poseen tamaños cercanos a dicho valor. Un estadístico más representativo para el caso en cuestión sería la media armónica, la cual promedia las recíprocas de la variable discreta observada, ponderando así los valores más pequeños por sobre los valores más grandes de dicha variable. Para este caso, la media armónica arroja un valor de 0,012 μm , el cual se encuentra más cercano al valor de moda. Esto, junto con los altos valores de curtosis y asimetría, confirman la observación que la distribución de tamaños difiere considerablemente de una distribución de tipo normal Gaussiana.

Finalmente, el caso c) Rh(3D)/Rh(2D)/CVA, presenta un tamaño promedio de partículas que se encuentra entre los dos picos de la distribución bimodal observada. Los valores de curtosis y asimetría revelan que la distribución no coincide con la forma que debería presentar de ser de tipo normal Gaussiana, tal y como surge del análisis visual. El valor de moda se encuentra cerca del máximo del primer pico de la distribución bi-modal, pero no coinciden ya que el histograma fue elaborado mediante la agrupación de datos en intervalos de clase, mientras que la moda se calculó a partir de los datos sin agrupar. El valor de moda parece indicar que los depósitos predominantes son aquellos formados durante la primera etapa de nucleación y crecimiento 2D, dado que para ese tiempo de deposición, el proceso 3D no alcanza a cubrir completamente a dichos depósitos.

En los tres casos la varianza presenta valores similares, pero solo posee sentido físico en el caso a) Rh(3D)/CV, ya que dicho estadístico representa la dispersión alrededor de la media aritmética, la cual solo es representativa del conjunto de datos analizado para el caso de una distribución normal.

El tipo de nucleación (2D o 3D) afecta significativamente la distribución de tamaño de cristallitos resultante. Es importante notar que la cantidad de Rh depositado en este último caso es mucho mayor que en el caso del CV sin activación, en iguales condiciones.

De este análisis se puede concluir que, controlando de forma eficiente las condiciones de deposición como el tiempo y la sobretensión aplicada, se pueden fabricar superficies catalíticas diseñadas a medida en escala nanométrica, a fin de obtener recubrimientos más uniformes y una mayor área específica.

Caracterización por microscopía AFM de los depósitos de Rh sobre CV y CVA aplicando la técnica del doble pulso potencioestático.

En la presente sección se estudia el efecto de la aplicación de la técnica del doble pulso potencioestático sobre sustratos de CV y CVA. Para ello se usa como puntos de control los casos de un pulso simple de potencial sobre sustratos de CV y CVA, a un potencial de deposición igual al potencial de crecimiento utilizado en el caso de los experimentos con doble pulso potencioestático. De esta forma se realizará el análisis de cuatro casos:

1. Pulso simple potencioestático con $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s, sobre un sustrato de CV.
2. Doble pulso potencioestático con $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1.5$ s, sobre un sustrato de CV.
3. Pulso simple potencioestático con $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s, sobre un sustrato de CVA.
4. Doble pulso potencioestático con $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1.5$ s, sobre un sustrato de CVA.

Primeramente se realiza un estudio cuantitativo individual de los depósitos de Rh formados sobre CV y CVA utilizando la técnica del doble y simple escalón de potencial, y luego se efectúa un análisis comparativo entre los distintos casos al final de la presente sección. Todas las imágenes presentadas en la presente sección fueron analizadas mediante el programa de análisis de imágenes de SPM, Gwyddion [97].

La figura 3.15 muestra una imagen AFM de depósitos de Rh sobre CV pulido mecánicamente, obtenida mediante un escalón simple de potencial. El potencial elegido fue de -200 mV debido a que del estudio teórico realizado al principio de la sección 3.2, se observó que la deposición de Rh es pequeña, por lo que se forman

pocos cristales de Rh sobre CV sin pre-tratamiento de activación. El tiempo de deposición fue de 1,5 s..

De la inspección visual de la figura 3.15 se desprende que los depósitos formados bajo estas condiciones son ralos y de tamaño pequeño. A fin de cuantificar dicha observación se llevó a cabo un conteo de partículas, obteniéndose el histograma que se muestra en la figura 3.16. La dimensión medida es el R_{eq} , cuya definición fue explicada con anterioridad.

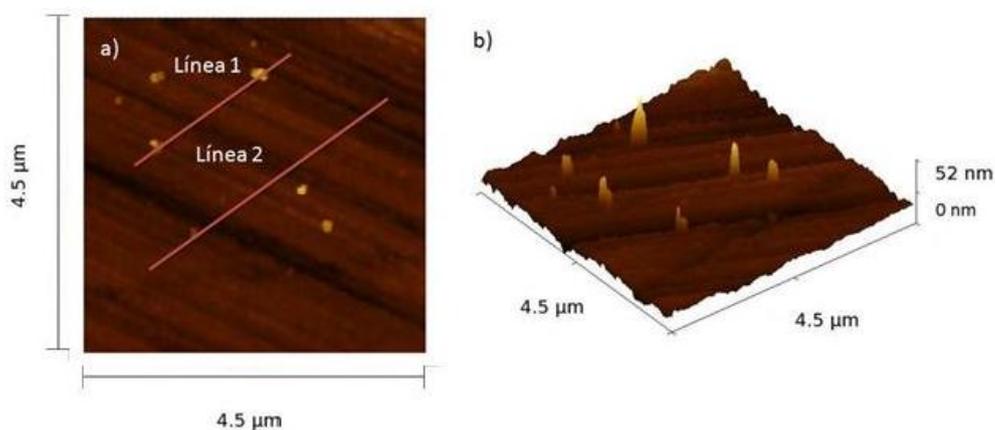


Figura 3.15: Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV, mediante la técnica del pulso simple, $E_t = -200$ mV, $t_t = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad.

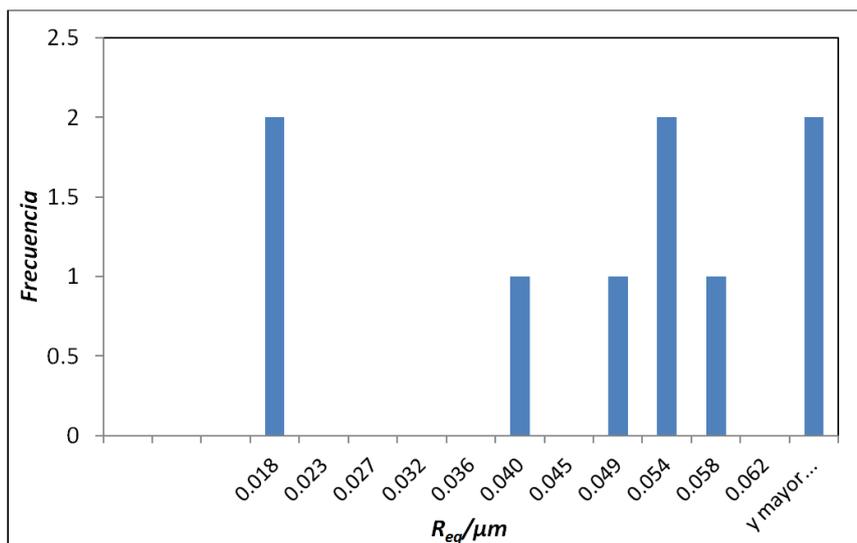


Figura 3.16: Histograma para la distribución de tamaño de cristalitas (R_{eq}) resultante del análisis de la imagen AFM presentada en la figura 3.15.

El histograma de la figura 3.16 refuerza la observación realizada anteriormente. En él se puede apreciar la poca cantidad y dispersión de tamaño de los depósitos obtenidos.

La figura 3.17 muestra los perfiles de relieve obtenidos del análisis de los caminos trazados por las líneas 1 y 2 marcadas en la figura 3.15. Se eligieron caminos en los que se pudiera apreciar depósitos de Rh visibles en la imagen AFM. Dado que dichos depósitos bajo las condiciones de este experimento son escasos, el mayor aporte a los valores de rugosidad obtenidos proviene de las marcas del pulido mecánico realizado durante la preparación del sustrato de CV.

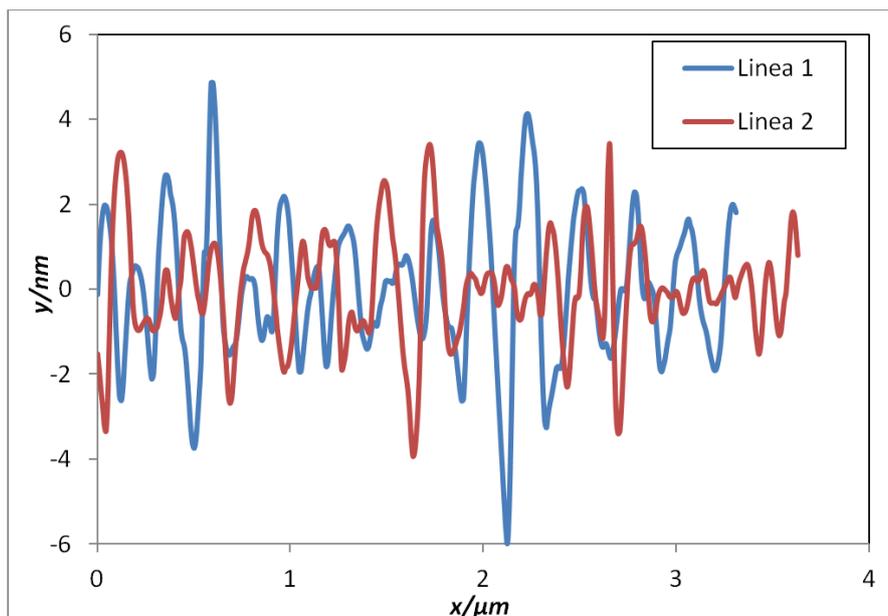


Figura 3.17: Perfiles de relieve analizados sobre las líneas marcadas en la figura 3.15. Notese que la escala del eje x (distancia horizontal) se encuentra expresada en μm , mientras que la distancia del eje y (altura) se encuentra expresada en nm .

La tabla 3.4 resume los valores de rugosidad obtenidos del análisis de los perfiles demarcados por las líneas 1 y 2. Las definiciones de cada parámetro se detallan en el apéndice sección A.3.

Tabla 3.4: Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.17.

| Parámetro/nm | Línea 1 | Línea 2 |
|---|----------------|----------------|
| Rugosidad promedio (R_a) | 1,36 | 0,96 |
| Raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio (R_q) | 1,73 | 1,28 |
| Altura máxima de la rugosidad (R_t) | 10,85 | 7,35 |
| Valor máximo de profundidad de valle (R_v) | 5,99 | 3,94 |
| Altura máxima de pico (R_p) | 3,39 | 3,41 |
| Altura máxima promedio (R_{tm}) | 6,60 | 5,52 |
| Profundidad de valle promedio (R_{vm}) | 3,21 | 2,80 |
| Altura de pico promedio (R_{pm}) | 3,39 | 2,72 |

La figura 3.18 muestra una imagen AFM obtenida para un depósito realizado mediante la técnica de doble pulso potencioestático, en condiciones de potencial de crecimiento y tiempo ($E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1,5$ s) iguales al potencial y tiempo de deposición utilizado en el caso anterior para el escalón simple de potencial. El potencial de nucleación fue $E_1 = -500$ mV, con un tiempo de nucleación $t_1 = 20$ ms.

La figura 3.19 muestra el histograma obtenido del análisis realizado a la imagen AFM de la figura 3.18. De ambas figuras se puede observar que la cantidad de cristales de Rh depositados en el presente caso es mayor que en el caso de un pulso simple. A su vez se observa que la mayoría de los cristales tiene un tamaño de partícula promedio de $0,027$ μm . Esto coincide con la interpretación que, al aplicar un valor de sobrepotencial de nucleación grande durante un periodo muy corto de tiempo, para luego dejar crecer los centros de nucleación a un sobrepotencial muy pequeño, durante un periodo de tiempo más largo, se obtienen depósitos más uniformes, i.e. con cristales de tamaño similar [98].

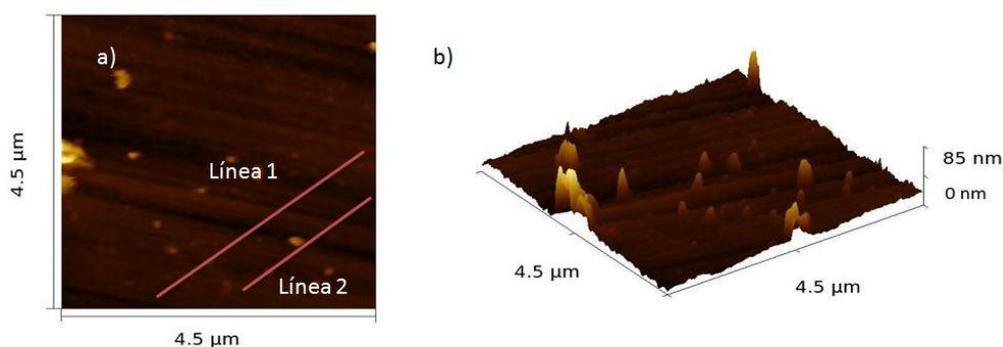


Figura 3.18: Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV sin tratamientos, mediante la técnica del doble pulso, $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad.

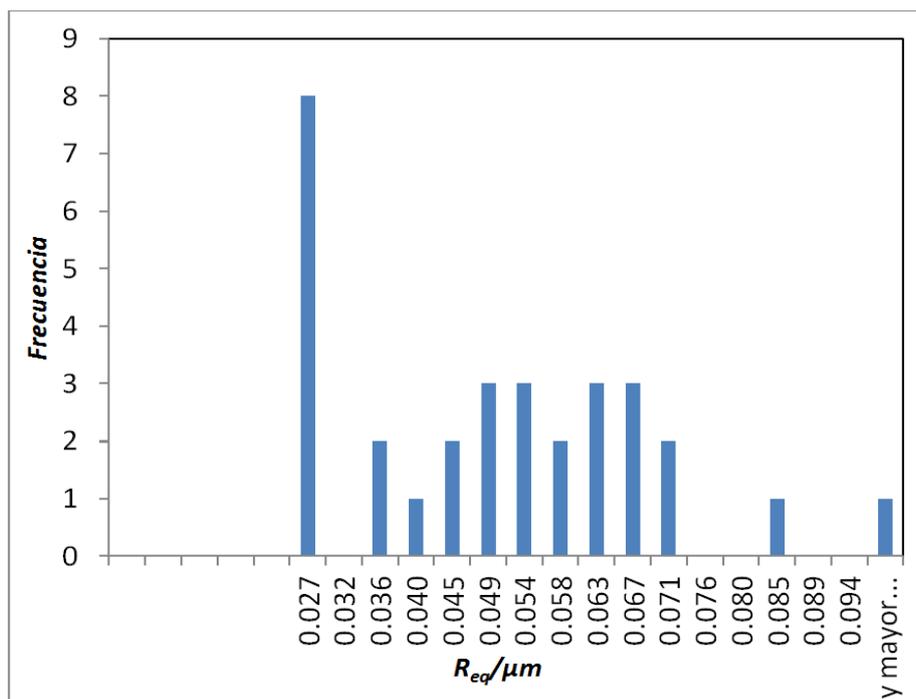


Figura 3.19: Histograma resultante del análisis de la imagen AFM de la figura 3.18.

La figura 3.20 muestra los perfiles de relieve obtenidos para las líneas 1 y 2 marcadas en la figura 3.18. A partir de dichos perfiles se calcularon los parámetros de rugosidad presentados en la tabla 3.5. Los valores de rugosidad promedio de la tabla 3.5 son ligeramente mayores a los obtenidos para el caso de un pulso simple presentado en la tabla 3.4. Asimismo, el número de depósitos por unidad de área observado en el histograma de la figura 3.19 es superior al observado en la figura 3.16. Estas observaciones, junto con las realizadas anteriormente, sugieren que la técnica del doble pulso permite obtener depósitos más uniformes y mayor cantidad de cristales que en el caso de un pulso simple de potencial.

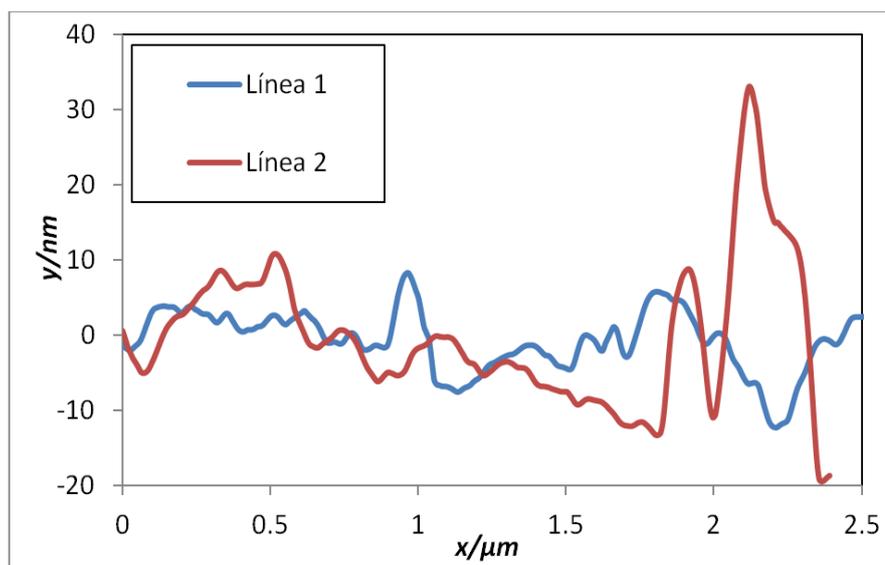


Figura 3.20: Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.18.

Tabla 3.5: Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.20.

| Parámetro/nm | Línea 1 | Línea 2 |
|---|---------|---------|
| Rugosidad promedio (R_a) | 1,6 | 2,9 |
| Raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio (R_q) | 2,2 | 4,3 |
| Altura máxima de la rugosidad (R_t) | 15,9 | 28,8 |
| Valor máximo de profundidad de valle (R_v) | 5,8 | 15,8 |
| Altura máxima de pico (R_p) | 10,0 | 13,0 |
| Altura máxima promedio (R_{tm}) | 9,0 | 13,5 |
| Profundidad de valle promedio (R_{vm}) | 3,7 | 6,5 |
| Altura de pico promedio (R_{pm}) | 5,3 | 7,0 |

A continuación se estudiará el efecto de la activación del sustrato de CV respecto de los depósitos formados mediante la técnica del doble y simple pulso de potencial. La figura 3.21 muestra las imágenes de AFM obtenidas para el caso de un pulso simple de potencial con $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s. El sustrato de CV fue activado mediante el proceso descrito en la sección 3.1.4.

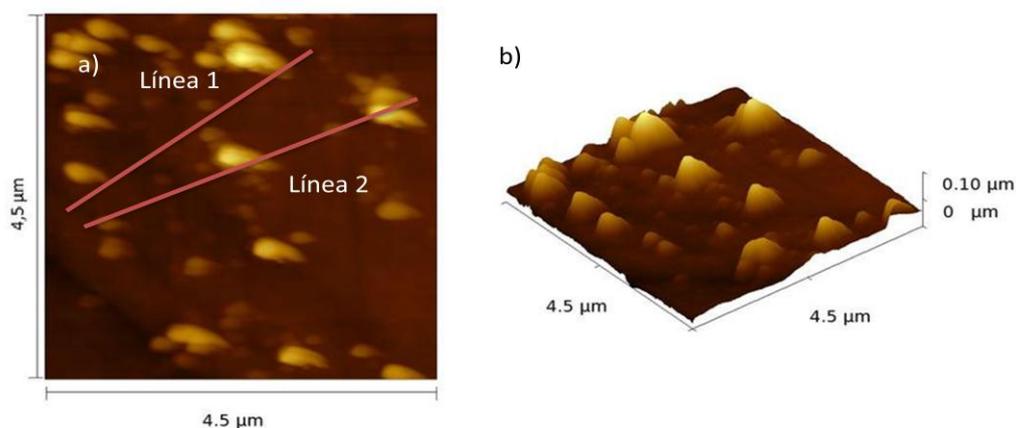


Figura 3.21: Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CVA, mediante la técnica del pulso simple de potencial, $E_1 = -200$ mV, $t_1 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad.

La figura 3.22 muestra el histograma obtenido a partir del análisis de la figura 3.21. De ambas figuras, se aprecia un mayor número de partículas depositadas, de altura considerable, respecto a los dos casos anteriores, así como una distribución de tamaños con mayor dispersión, con forma tendiente a una distribución de tipo normal.

En la figura 3.23 se observan los perfiles obtenidos del análisis de las líneas 1 y 2 (fig. 3.21). Las líneas se eligieron en caminos donde se observan varios depósitos cristalinos. En base al análisis realizado a dichos perfiles se obtuvieron los parámetros de rugosidad presentados en la tabla 3.6.

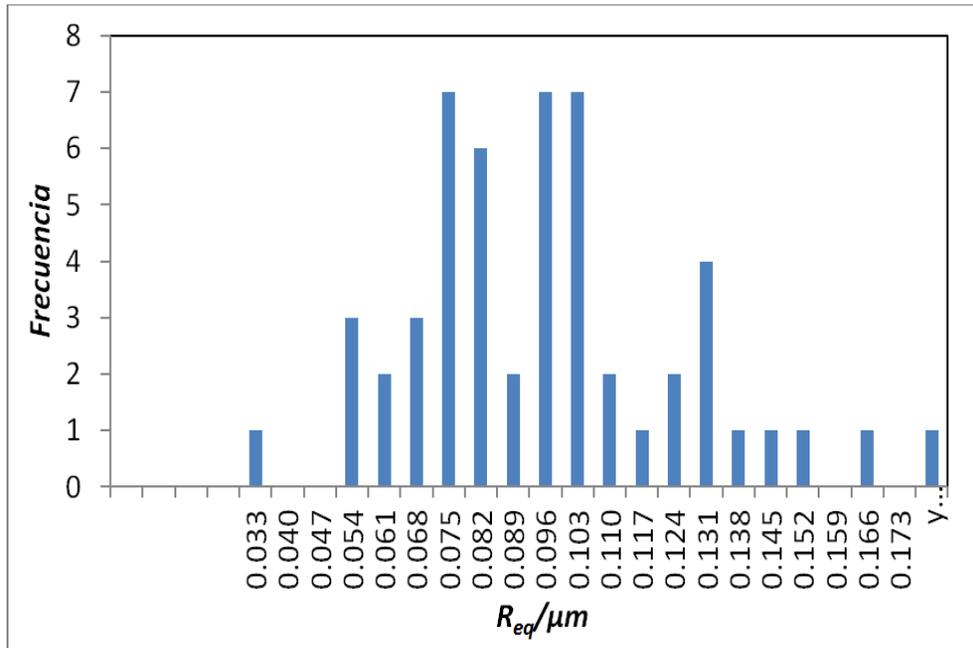


Figura 3.22: Histograma resultante del análisis de la imagen de AFM de la figura 3.21.

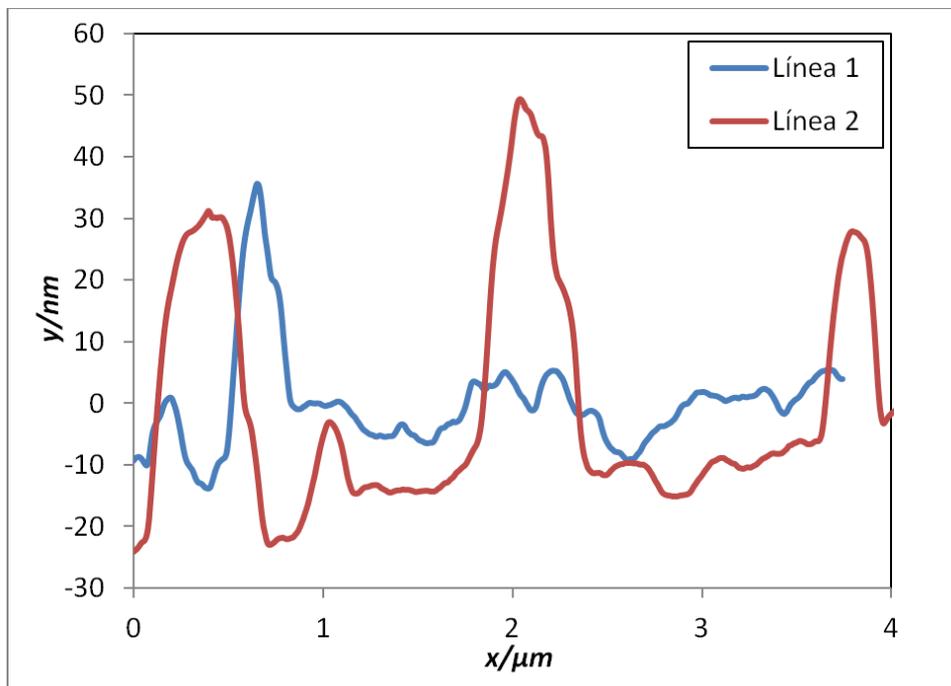


Figura 3.23: Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.21.

Tabla 3.6: Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.23.

| Parámetro/nm | Línea 1 | Línea 2 |
|---|----------------|----------------|
| <i>Rugosidad promedio (R_a)</i> | 1,2 | 1,9 |
| <i>Raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio (R_q)</i> | 1,6 | 2,4 |
| <i>Altura máxima de la rugosidad (R_t)</i> | 11,6 | 12,4 |
| <i>Valor máximo de profundidad de valle (R_v)</i> | 7,1 | 6,9 |
| <i>Altura máxima de pico (R_p)</i> | 4,6 | 5,6 |
| <i>Altura máxima promedio (R_{tm})</i> | 6,5 | 9,4 |
| <i>Profundidad de valle promedio (R_{vm})</i> | 3,8 | 5,0 |
| <i>Altura de pico promedio (R_{pm})</i> | 2,7 | 4,4 |

Los valores de rugosidad promedio son ligeramente mayores (1,6 nm y 2,9 nm) comparadas con en el caso del pulso simple sobre CVA (1,2 nm y 1,9 nm). Comparando el histograma de la figura 3.22 con el correspondiente a la figura 3.19, se puede concluir que el recubrimiento de la superficie por las partículas de Rh depositadas es mayor en el primer caso, por lo que el mayor aporte a los valores de rugosidad promedio vendrá dado en este caso por los depósitos de Rh y no por las marcas de pulido del sustrato, las cuales no se pueden apreciar en la figura 3.21 dado el alto grado de recubrimiento.

La figura 3.24 muestra las imágenes de AFM obtenidas para el caso de un depósito formado mediante la técnica del doble pulso potencioestático a iguales condiciones de potencial y tiempo que el caso presentado en la figura 3.18, pero sobre un sustrato de CVA. Se puede apreciar una gran cantidad de depósitos de Rh presentes sobre la superficie, cubriéndola totalmente.

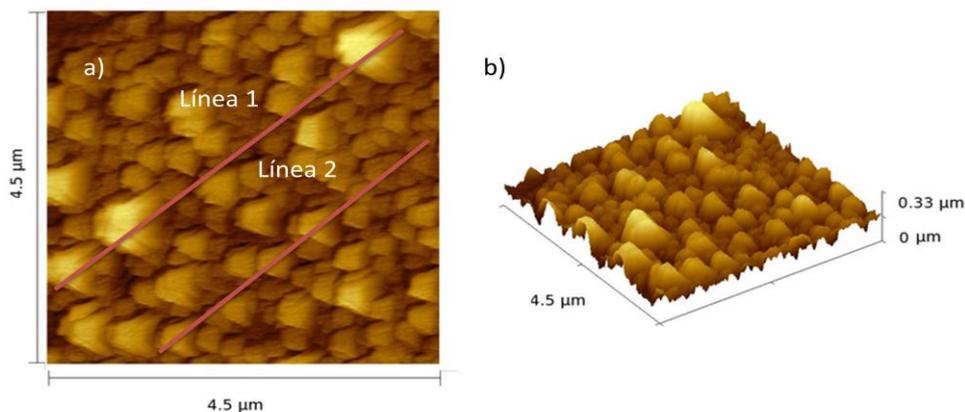


Figura 3.24: Imágenes de AFM (a: vista superior; b: vista 3D) para depósitos de Rh sobre CV con pre-tratamiento, mediante la técnica del doble pulso de potencial, $E_1 = -500$ mV, $t_1 = 20$ ms, $E_2 = -200$ mV, $t_2 = 1,5$ s. Las líneas marcadas en a) denotan los sectores utilizados en el análisis de rugosidad.

La figura 3.25 muestra el histograma correspondiente al análisis de la figura 3.24. La figura 3.26 muestra los perfiles obtenidos al analizar los caminos marcados por las líneas 1 y 2 de la figura 3.24 a). La tabla 3.7 resume los parámetros de rugosidad calculados en base a los perfiles de la figura 3.26.

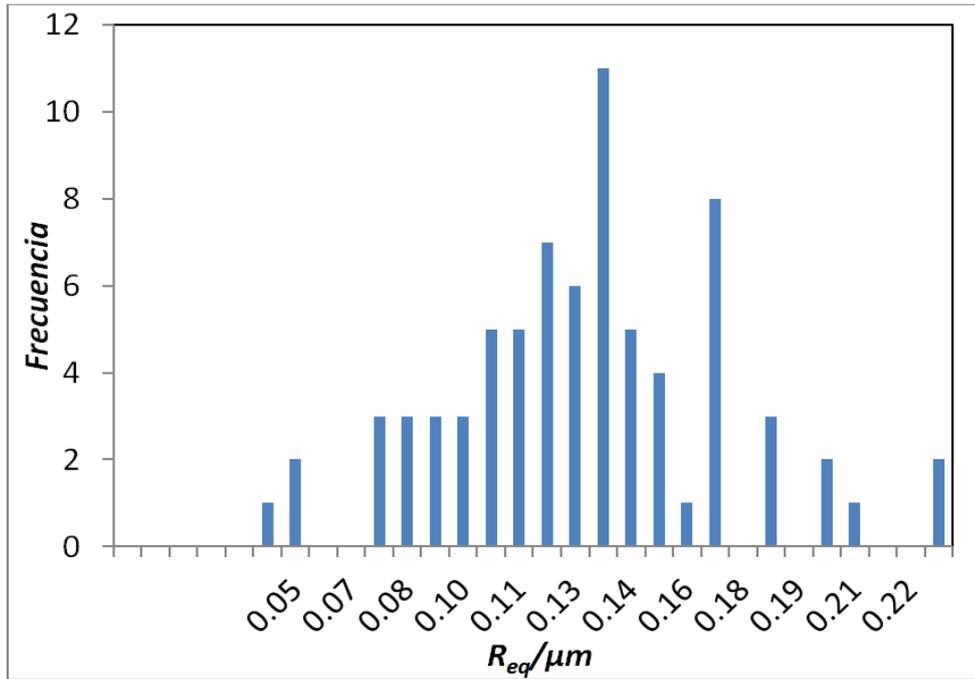


Figura 3.25: Histograma resultante del análisis de la imagen de AFM de la figura 3.24.

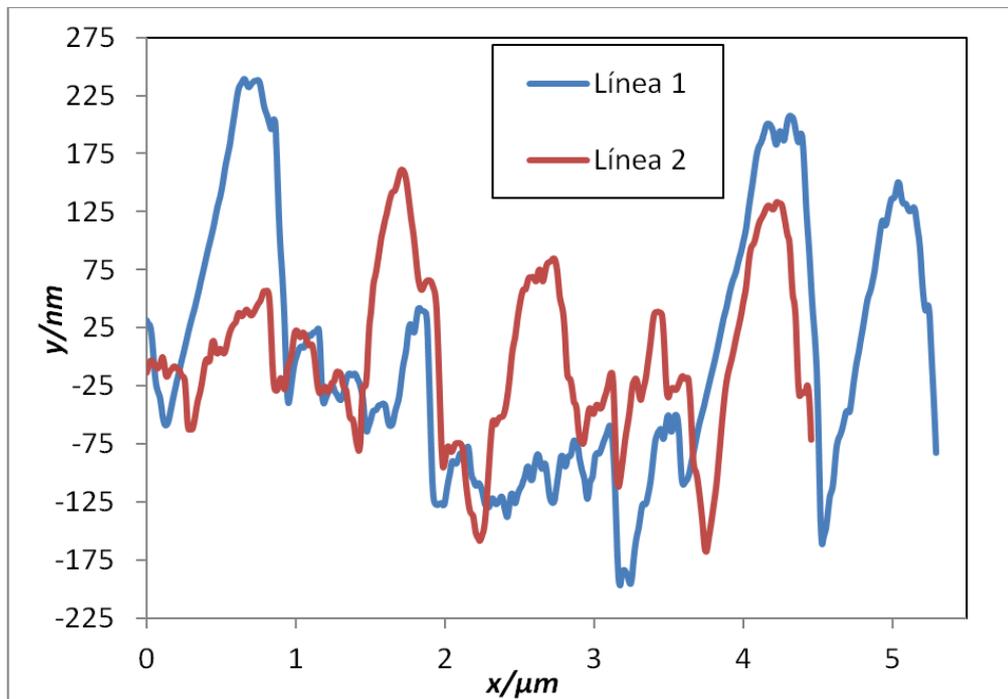


Figura 3.26: Perfil de relieve realizado a lo largo de las líneas marcadas en la figura 3.24.

Tabla 3.7: Parámetros de rugosidad calculados a partir del análisis de los perfiles obtenidos en la figura 3.26.

| Parámetro/nm | Línea 1 | Línea 2 |
|---|----------------|----------------|
| Rugosidad promedio (R_a) | 18,1 | 15,3 |
| Raíz cuadrada del cuadrado de la rugosidad promedio (R_q) | 23,0 | 19,8 |
| Altura máxima de la rugosidad (R_t) | 151,9 | 118,9 |
| Valor máximo de profundidad de valle (R_v) | 81,7 | 63,9 |
| Altura máxima de pico (R_p) | 70,2 | 55,0 |
| Altura máxima promedio (R_{tm}) | 115,4 | 88,0 |
| Profundidad de valle promedio (R_{vm}) | 62,8 | 48,7 |
| Altura de pico promedio (R_{pm}) | 52,6 | 39,4 |

La tabla 3.8 resume los estadísticos más relevantes que se desprenden del análisis de los histogramas presentados en las figuras 3.16, 3.19, 3.22 y 3.25.

Tabla 3.8: Estadísticos resultantes del análisis de las figuras 3.16, 3.19, 3.22 y 3.26.

| Estadístico | Fig. 3.16 | Fig. 3.19 | Fig. 3.22 | Fig. 3.25 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Media Aritmética ($\bar{R}_{eq}/\mu m$) | 0,043 | 0,050 | 0,096 | 0,131 |
| Varianza ($\sigma^2/\mu m^2$) | $3,34 \cdot 10^{-04}$ | $3,46 \cdot 10^{-04}$ | $8,67 \cdot 10^{-04}$ | $1,41 \cdot 10^{-03}$ |
| Moda ($M/\mu m$) | 0,018 | 0,027 | 0,075 | 0,137 |
| Curtosis | -1,387 | -0,504 | 0,249 | 0,148 |
| Asimetría | -0,681 | 0,338 | 0,554 | 0,118 |

Las propiedades del depósito para los casos de escalón simple de potencial en electrodos de CV y CVA (histogramas figuras 3.16 y 3.19) son similares, ya que tanto el tamaño promedio de partícula, así como la varianza (medida de la dispersión de cristalitos alrededor de la media) son del mismo orden de magnitud. A su vez, las

distribuciones de tamaño obtenidas en ambos casos son similares entre sí, como indican los valores de curtosis y coeficiente de asimetría de la tabla 3.8.

En cambio, la aplicación de la técnica del doble pulso potencioestático en conjunto con la activación del sustrato de CV mediante el ciclado en solución de ácido sulfúrico, aumenta la cantidad de material depositado. A su vez, el tamaño promedio de partícula es un orden de magnitud mayor respecto al caso de un depósito realizado mediante un escalón simple de potencial, sobre un sustrato de CVA. La varianza es menor que en este último caso, indicando que el depósito obtenido presenta tamaños de cristales más uniformes.

3.2.2 Sistema Au/CV.

En esta sección se investigó la electrodeposición de Au a partir de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05 M H_2SO_4 , sobre un sustrato de CV, empleando voltametría cíclica y cronoamperometría. El estudio de las curvas cronoamperométricas se realizó mediante ajustes de cuadrados mínimos no homocedásticos no lineales, basándose en el modelo cinético de nucleación y crecimiento tridimensional (3D) de Heerman y Tarallo [86].

Estudios voltaméricos del sistema Au/CV.

La figura 3.27 muestra las curvas obtenidas mediante voltametría cíclica de un electrodo de CV en una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05 M H_2SO_4 , con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . El barrido se inició a $E = 850 \text{ mV}$ en sentido catódico. En el primer ciclo se observa un incremento de la corriente catódica correspondiente al inicio de la deposición de Au, desarrollando luego un máximo bien definido a $E = 350 \text{ mV}$. En algunos casos, el mecanismo de deposición de Au es más complejo que la reacción global de transferencia de 3 e^- , ($\text{Au(III)} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Au(0)}$), involucrando

complejos de Au adsorbidos de valencias intermedias, lo cual puede llevar a la reducción de los iones de Au en más de una etapa de transferencia de carga [99]. Al revertirse el sentido del barrido se aprecia un lazo de nucleación como el observado en el caso de la deposición de Rh sobre CV. Este fenómeno de histéresis es usualmente indicativo de procesos de nucleación y crecimiento. El potencial al cual se cruzan ambas curvas, usualmente denominado potencial de “crossover”, es aproximadamente $E_{CO} \approx 750$ mV.

Durante el barrido anódico, se puede observar un pico bien definido correspondiente al proceso de disolución de las partículas previamente depositadas. En el segundo ciclo, se puede observar que la deposición de Au comienza prácticamente en E_{CO} , lo cual es indicativo de que no todo el Au depositado fue removido en el barrido anódico, debido a efectos de pasividad. Este fenómeno resulta evidente ya que la sobretensión necesaria para depositar Au sobre las partículas de Au remanentes del barrido anterior, es mucho menor que aquella requerida para depositar Au sobre una superficie limpia de CV. Finalmente, al igual que en el caso correspondiente a la deposición de Rh sobre CV, no se observan picos de adsorción que puedan indicar la existencia de UPD.

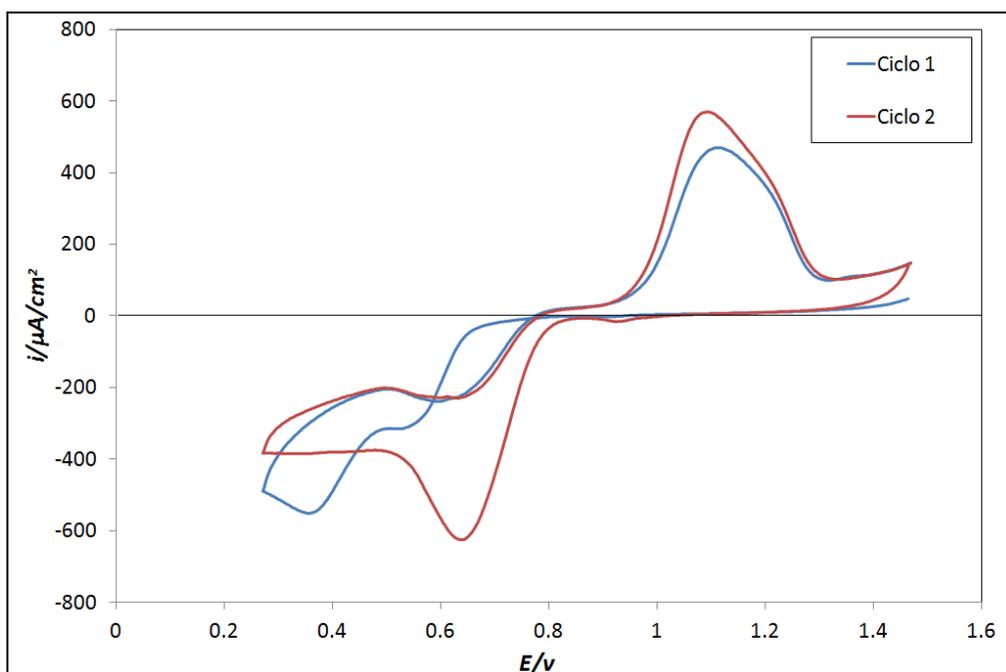


Figura 3.27: Voltametría cíclica para la deposición a partir de Au de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05M H_2SO_4 , sobre un electrodo de CV. $|dE/dt| = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Los sustratos modificados de Au/CV fueron caracterizados mediante voltametría cíclica en una solución blanco de H_2SO_4 0,5 M (Figura 3.28). A efectos de comparación, se realizó un voltamograma cíclico de un electrodo de Au en esa misma solución. El sustrato modificado se obtuvo depositando Au sobre CV mediante un escalón de potencial con $E_0 = 750 \text{ mV}$, $t_0 = 0 \text{ s}$ y $E_1 = 360 \text{ mV}$, $t_1 = 10 \text{ s}$. Voltagramas similares fueron obtenidos para electrodos de Au/CV preparados bajo distintas condiciones de deposición metálica.

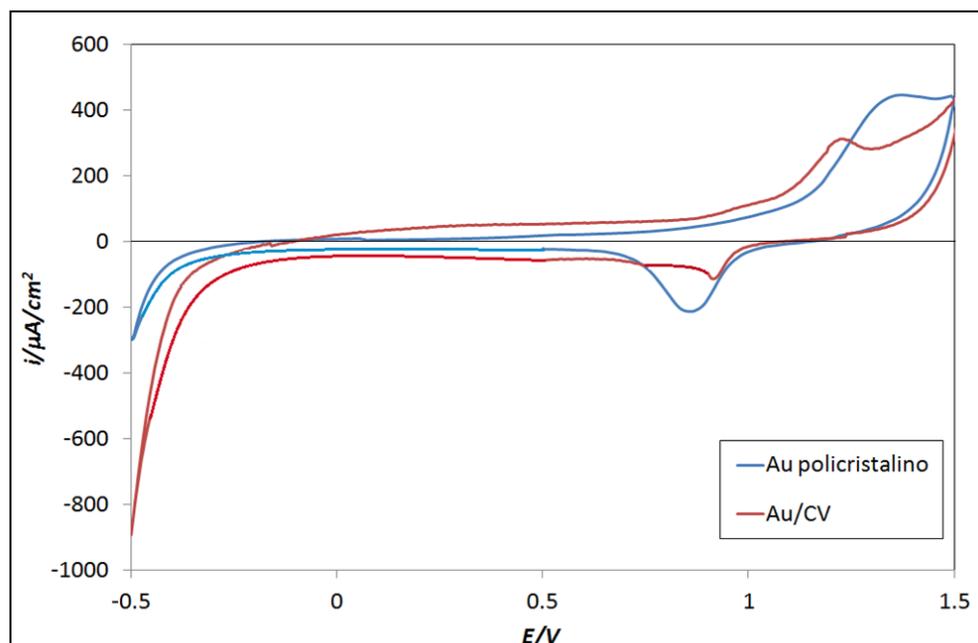


Figura 3.28: Voltametría cíclica de un electrodo de Au depositado sobre un sustrato de CV y un electrodo de Au policristalino, en solución 0,5 M H_2SO_4 . $|dE/dt| = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

En el barrido anódico, a $E > 900 \text{ mV}$, se observa para ambos casos los picos asociados con los procesos de oxidación de la superficie de Au. Una monocapa completa de óxido de Au (Au_2O_3) se forma en ambos casos para el rango de potenciales $1250 < E/mV < 1450$. El incremento posterior de la corriente es debido al inicio de la reacción de desprendimiento de oxígeno. Los óxidos formados son reducidos en el barrido catódico, en el intervalo de potenciales entre 800 mV y 900 mV. Los procesos de formación de óxido pueden ser fuertemente influenciados por los aniones presentes en el electrolito, debido a que éstos pueden adsorberse de forma específica sobre la superficie metálica. Se ha demostrado además que la intensidad del pico de reducción de óxidos de Au es proporcional al tiempo de deposición usado para la formación de las partículas metálicas, para un mismo potencial de deposición, reflejando el aumento del área superficial [100]. En el extremo del barrido catódico puede observarse un aumento de la corriente a $E < -300 \text{ mV}$, debido a la reducción de hidrógeno.

De los estudios voltamétricos, se puede concluir que los sustratos modificados de Au/CV se comportan de la misma manera que un electrodo de Au policristalino.

Caracterización de la cinética de nucleación y crecimiento del Au sobre sustratos de CV.

La figura 3.29 muestra la familia de transientes potencioestáticos obtenida para la deposición de Au a partir de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05 M H_2SO_4 sobre un sustrato de CV. La respuesta i vs. t exhibe la forma típica de un proceso de nucleación y crecimiento de tipo 3D con control difusional.

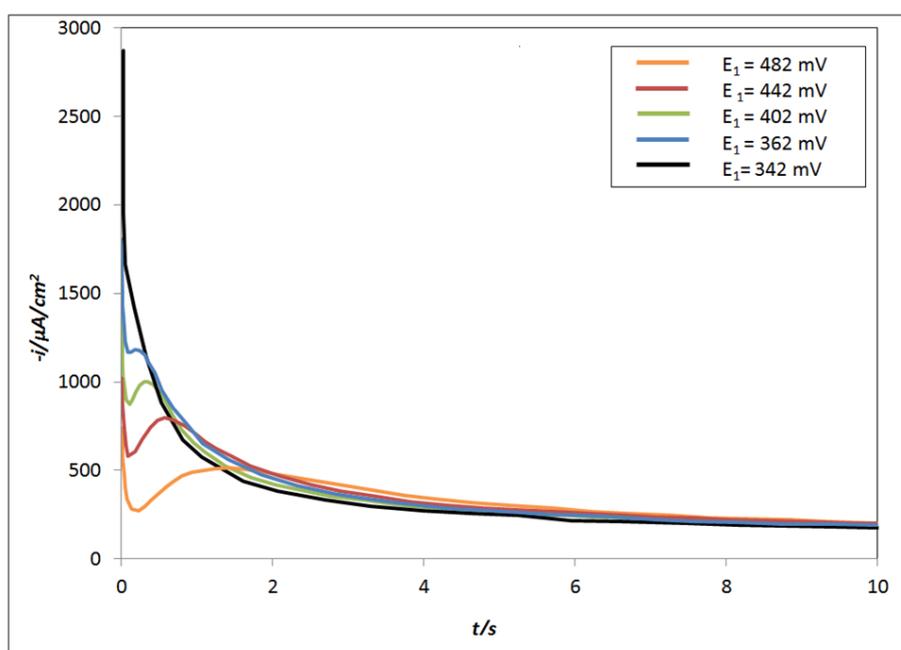


Figura 3.29: Familia de transientes para la deposición de Au sobre CV a partir de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05M H_2SO_4 .

Cálculo del coeficiente de difusión del Au en solución acuosa.

El coeficiente de difusión del Au en solución se calculó mediante la ecuación de Cottrell para difusión planar semi-infinita, obteniéndose un valor de $D_{\text{Au(III)}} = 1,43 \times 10^{-5} \pm 0,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (error calculado mediante la distribución t de Student, para un nivel de confianza de 95%), el cual se encuentra en concordancia con los valores reportados en la literatura [101, 102].

Determinación del tipo de nucleación del sistema Au/CV.

Del análisis propuesto por Scharifker y Hills [90] y siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema Rh/CV, se desprende que la nucleación del Au sobre CV tiende a ser instantánea para todo el rango de potenciales estudiado, indicando que todos los núcleos de Au se forman después de la aplicación del escalón potencioestático, y luego solo crecen sin formarse gran cantidad de nuevos centros de nucleación.

A modo de ejemplo, la figura 3.30 muestra los datos experimentales para el caso del transiente de corriente obtenido a $E_1 = -442 \text{ mV}$, junto con las curvas teóricas para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva.

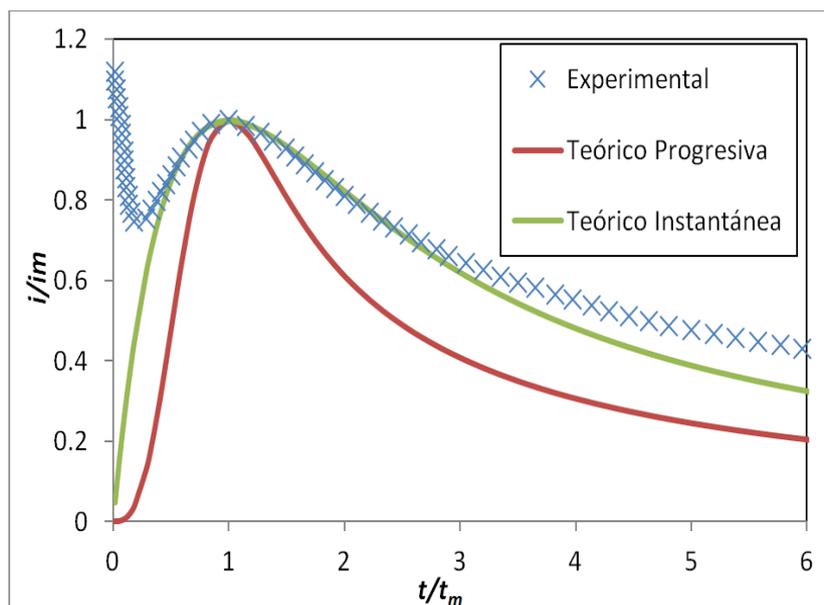


Figura 3.30: Curvas teóricas adimensionales para los casos límites de nucleación progresiva e instantánea, junto con los datos experimentales adimensionalizados para $E_1 = -442$ mV.

Cálculo de los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Au/CV.

Los parámetros cinéticos para la nucleación y crecimiento del Au sobre CV han sido obtenidos mediante el modelo cinético de Heerman & Tarallo [86]. La tabla 3.9 resume los parámetros obtenidos del ajuste de los transientes de corriente de la figura 3.29 mediante un procedimiento análogo al explicado en la sección 3.2.1.

Tabla 3.9: Valores resultantes del ajuste de los transientes de corriente de la figura 3.29.

| η/mV | A/s^{-1} | N_0/m^{-2} | $\log(A)$ |
|------------------|-------------------|----------------------|-----------|
| -268 | 1,9 | $3,31 \cdot 10^{10}$ | 0,289 |
| -288 | 4,9 | $6,11 \cdot 10^{10}$ | 0,690 |
| -308 | 6,01 | $7,26 \cdot 10^{10}$ | 0,779 |
| -328 | 7,86 | $7,76 \cdot 10^{10}$ | 0,895 |
| -348 | 14,3 | $11,7 \cdot 10^{10}$ | 1,146 |
| -368 | 17,4 | $12,0 \cdot 10^{10}$ | 1,241 |

De los resultados obtenidos se puede concluir que N_0 aumenta a medida que el sobrepotencial cambia a valores más negativos. Este comportamiento indica la existencia de una fracción mayor de sitios sobre la superficie que resultan activos a medida que el sobrepotencial catódico se incrementa.

Determinación del número crítico de átomos de Au para la formación de un centro de nucleación termodinámicamente estable.

La gráfica 3.31 muestra la dependencia del sobrepotencial con la constante de velocidad de nucleación 3D (A). De la pendiente de dicha gráfica, de acuerdo a la teoría atomística de la nucleación [92-95], y mediante el uso de la ecuación 3.3, se obtiene un valor del número crítico de átomos de Au necesarios para formar un centro de nucleación estable desde el punto de vista termodinámico. En este caso resulta $n_k \approx 0$. Esto, al igual que lo obtenido en el caso de deposición de Rh sobre CV, indica que un solo átomo de Au depositado sobre la superficie es suficiente para la formación de un centro de nucleación estable, desde el punto de vista termodinámico, que puede crecer irreversiblemente.

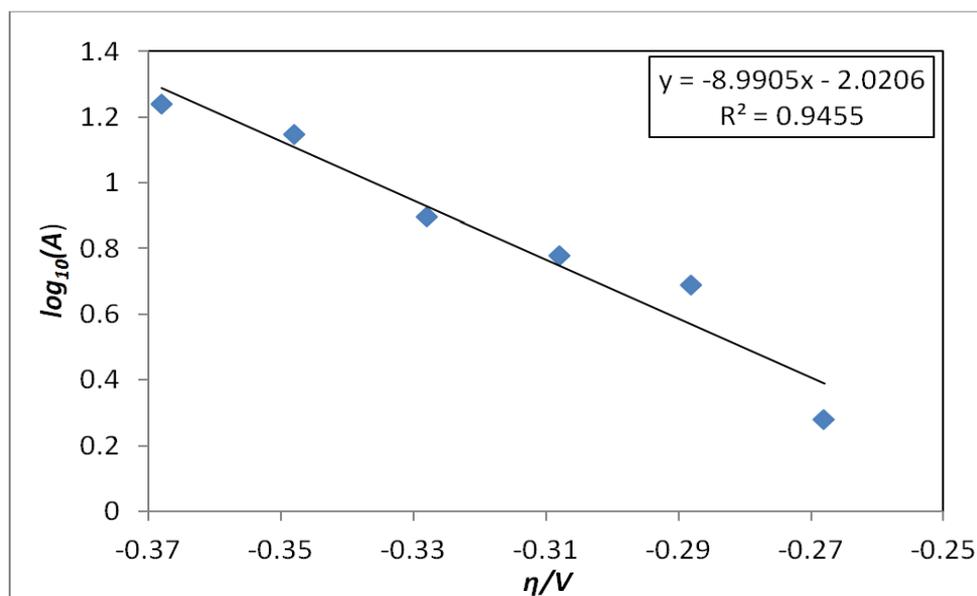


Figura 3.31: Dependencia de la constante de velocidad de nucleación A con el sobrepotencial η , resultante del análisis de los transientes de corriente de la figura 3.29.

3.2.3 Sistema Rh/Au(111).

La deposición de Rh sobre Au(111) ha sido estudiada por varios autores [83, 104]. Kibler et ál. [83] encontraron que el Rh crece en sus estadíos iniciales como islas de espesor bi-atómico, sin llegar a formar una bi-capa completa, y su comportamiento es similar al de un cristal de Rh(111), siguiendo luego un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo 3D. Un comportamiento similar fue reportado por Arbib et ál., [82] para la nucleación y crecimiento del Rh sobre sustratos de Au(100). Altman & Colton [103] usaron UHV-STM y espectroscopia electrónica Auger, a fin de estudiar el mecanismo de nucleación y crecimiento del Rh sobre sustratos de Au(111). A temperatura ambiente ($T = 298,15$ K) dichos autores observaron el mecanismo de Volmer-Weber, de crecimiento en forma de clusters, como era de esperar debido a los valores de las energías superficiales y a la inmiscibilidad del Rh y el Au a temperaturas inferiores a los 650 °C. Luego de realizar un recocido en llama hasta 400 °C, la intensidad Auger del Rh decreció, y el STM reveló la formación de islas de Au en la

superficie. Las imágenes con resolución atómica revelaron una gran densidad de defectos debido a la incorporación de Rh en las terrazas de Au y debajo de las islas de Au observadas anteriormente. Estos resultados demostraron que para el sistema Rh/Au(111), a $T \geq 400$ °C el mecanismo seguido es de entremezclado y crecimiento por desplazamiento de átomos superficiales, así como la formación de islas de sustrato. Este último mecanismo constituye un cuarto nuevo mecanismo de crecimiento, que se agrega a los tres mecanismos reconocidos para el crecimiento de films delgados de depósitos, a saber [104]:

1. Frenk-van der Merwe o crecimiento capa por capa.
2. Volmer-Weber o crecimiento a través de la formación de clusters 3D.
3. Stranski-Krastanov o crecimiento capa por capa seguido de crecimiento a través de clusters.

Este cuarto mecanismo consiste en el desplazamiento de átomos superficiales por átomos depositados, resultando en la formación de islas de átomos del sustrato [105-107]. Este comportamiento ha sido observado a temperatura ambiente para los sistemas Fe sobre Cu(100) [105, 106] y Au sobre Ni(110) [107], ambos sistemas de limitada miscibilidad.

Estudios voltamétricos del sistema Rh/Au(111).

A fin de caracterizar el sustrato de Au(111), se realizó una voltametría cíclica en una solución 0,5 M de H_2SO_4 , con una velocidad de barrido de 10 mV/s (figura 3.32). En este caso, el sustrato fue preparado mediante la técnica del recocido en llama o “flame annealing”, previo a la experiencia voltamétrica. En el voltamograma se puede apreciar a $E = 340$ mV un pico correspondiente al levantamiento de la reconstrucción superficial del electrodo de Au [83]. Los picos agudos de corriente a $E = 800$ mV están asociados a la transición de fase dentro de la capa adsorbida de

(bi)sulfato sobre Au(111), cambiando su estructura entre adsorción al azar y una superestructura ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) [108]. La altura de estos picos puede ser tomada como una medida del orden a gran escala de la superficie, y puede ser interpretada como una medida de la densidad relativa de defectos en la superficie [109, 110]. De la figura se desprende que el electrodo utilizado para el desarrollo de esta experiencia tiene calidad superficial. La figura 3.48 muestra imágenes STM in-situ de la topografía superficial del electrodo de Au(111).

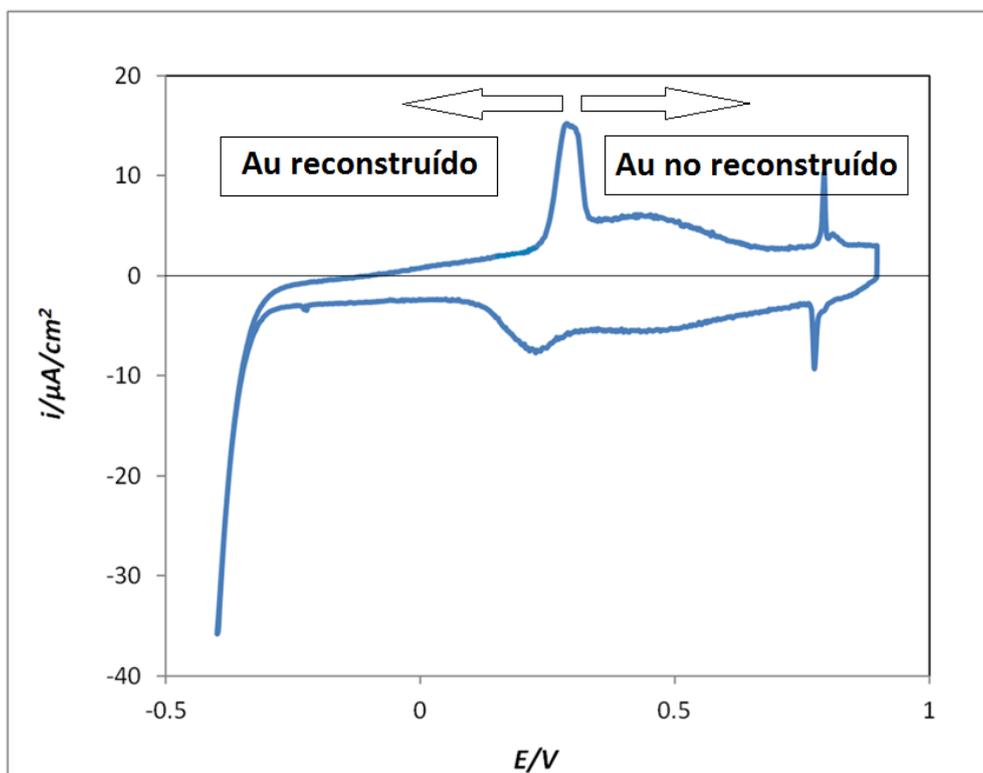


Figura 3.32: Voltametría cíclica para un monocristal de Au(111) en solución 0,5 M H_2SO_4 $|dE/dt| = 10 \text{ mV/s}$.

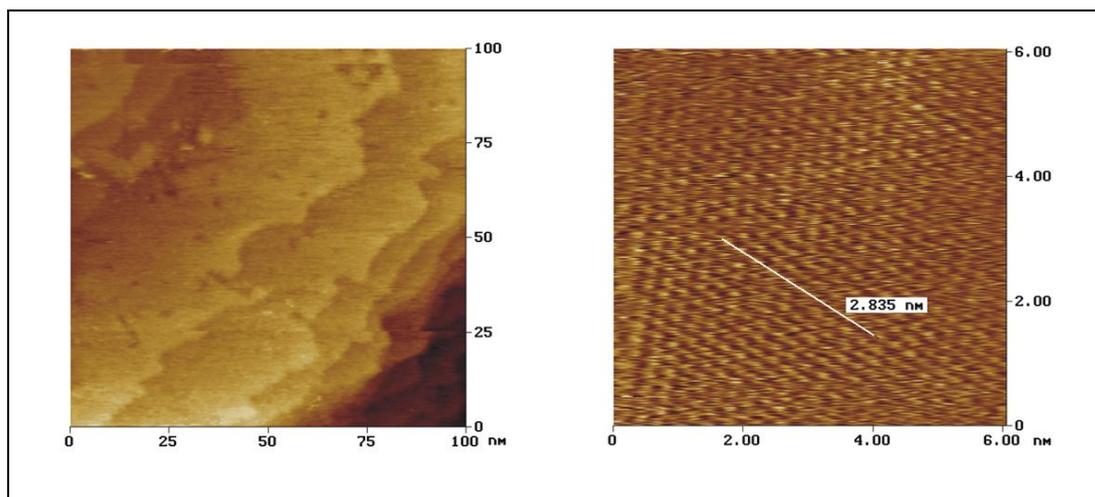


Figura 3.33: Imágenes STM in-situte la superficie de Au(111) en 0,5 M H_2SO_4 a $T = 298$ K y $E = 758$ mV vs ECS, (a) topografía superficial y (b) resolución atómica. La línea recta indica la distancia entre diez átomos.

La superficie del Au (111) está formada por terrazas planas de altura monoatómica (Fig. 3.33a). Dichas terrazas revelan una estructura atómica correspondiente a la red hexagonal del sustrato no reconstruido, exhibiendo un espaciado interatómico $d_{0,Au} = 0,28 \pm 0,01$ nm (Fig. 3.33b).

Una vez caracterizado el sustrato, se procedió a la formación del sistema Rh/Au(111) mediante la inmersión del monocristal de Au(111) en una solución conteniendo los iones Rh.

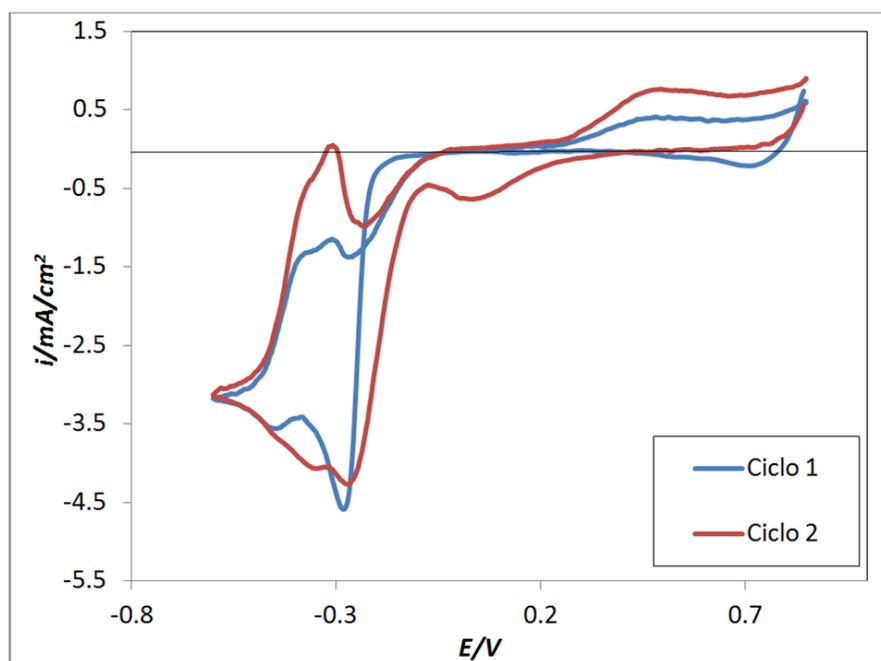


Figura 3.34: Voltametría cíclica para un monocristal de Au(111) en solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, $|dE/dt| = 10$ mV/s.

La figura 3.34 muestra la voltametría cíclica de un electrodo de Au(111) en solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, $|dE/dt| = 10$ mV/s. Se observa un pico empinado a un potencial $E \approx -290$ mV, el cual está asociado a la deposición de Rh sobre el Au(111). seguido de un segundo pico más pequeño a $E = -400$ mV. Este último, junto con el pico anódico observado en el barrido en sentido reverso ($E = -350$ mV), fueron atribuidos a la adsorción/desorción de hidrógeno depositado a subpotencial sobre los cristales de Rh recién formados, respectivamente, de manera análoga a lo discutido en la sección 3.2. No se observaron picos anódicos relacionados a la disolución del Rh, debido a que este metal forma una capa de óxido pasivante que previene su remoción de la superficie. El pico registrado en el extremo más anódico se debe a la oxidación del Au.

Se observó además, un lazo de nucleación i.e. un cruce entre las ramas catódica y anódica en un rango de potencial de entre -200 a -100 mV. Este rasgo,

como se mencionó anteriormente para la deposición de Rh sobre CV, es usualmente característico de un mecanismo de nucleación y crecimiento [79,80]. El potencial de "crossover" o $E_{co} \approx -200$ mV, no se encuentra bien definido debido a la formación de la capa de óxido pasivante.

En el segundo ciclo, el primer pico catódico registrado se debe a la reducción de los óxidos de Au formados en el ciclo anterior. A su vez, la deposición de Rh comienza a potenciales más positivos, lo cual es indicativo de que la sobretensión necesaria para depositar Rh sobre las partículas de Rh formadas en el barrido anterior, es mucho menor que aquella requerida para depositar Rh sobre una superficie limpia de Au.

3.2.4 Sistema Rh/Au/CV.

Una vez caracterizados los sistemas metálicos más simples estudiados en las secciones anteriores, se procedió a estudiar el sistema bimetálico formado por depósitos de Rh sobre el sustrato modificado Au/CV.

La figura 3.35 muestra una voltametría cíclica de un sustrato modificado Au/CV, en solución 5 mM Cl_6RhNa_3 + 0,5 M NaCl. El electrodo fue preparado depositando Au a partir de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05M H_2SO_4 , mediante un escalón de potencial con $E_0 = 750$ mV, $t_0 = 0$ s y $E_1 = 360$ mV, $t_1 = 10$ s. Voltamogramas similares fueron registrados para distintos electrodos de Au/CV preparados bajo diferentes condiciones de deposición mediante la técnica del pulso simple de potencial. El voltamograma muestra un pico empinado a un potencial $E \approx -290$ mV, el cual está asociado a la deposición de Rh sobre el Au/CV. No se observaron picos anódicos relacionados a la disolución del Rh, debido a que este metal forma una capa de óxido pasivante que previene su remoción de la superficie. Nuevamente se observó un lazo de nucleación en un rango de potencial $-190 < E/mV < -210$. Este rasgo, como se

mencionó anteriormente para la deposición de Rh sobre CV y sobre Au(111), es usualmente característico de un mecanismo de nucleación y crecimiento [79,80]. El potencial de "crossover" es de $E_{co} \approx -200$ mV. Bajo control de carga y de acuerdo a Fletcher et ál. [88], el mismo corresponde al potencial de equilibrio de la cupla redox del metal en cuestión. Los picos observados a $E \cong -450$ mV en el barrido en sentido catódico y $E \cong -325$ mV en sentido anódico, son atribuibles a la adsorción y desorción del hidrógeno depositado a subpotencial respectivamente, de manera análoga a lo discutido en la sección 3.2.2. Se observa además el pico correspondiente a la oxidación de Au en el extremo más anódico.

Durante el segundo ciclo, el pico de deposición de Rh se encuentra a potenciales ligeramente más positivos, debido a que la deposición de Rh es más favorable sobre los depósitos de Rh ya formados que sobre los depósitos de Au. Al comparar la figura 3.35 (Rh/Au/CV) con la figura 3.34 (Rh/Au(111)) se puede apreciar que los rasgos característicos del voltamograma son similares en ambos casos y que la intensidad de densidad de corriente observada en este último caso (Rh/Au/CV) es sustancialmente mayor, indicando que mayor cantidad de Rh puede ser depositada sobre un sustrato de Au(111) que sobre un sustrato de Au/CV a igualdad de condiciones. De estos resultados se puede inferir que el sustrato modificado Au/CV se comporta de manera similar a un sustrato de Au(111) para la deposición de Rh.

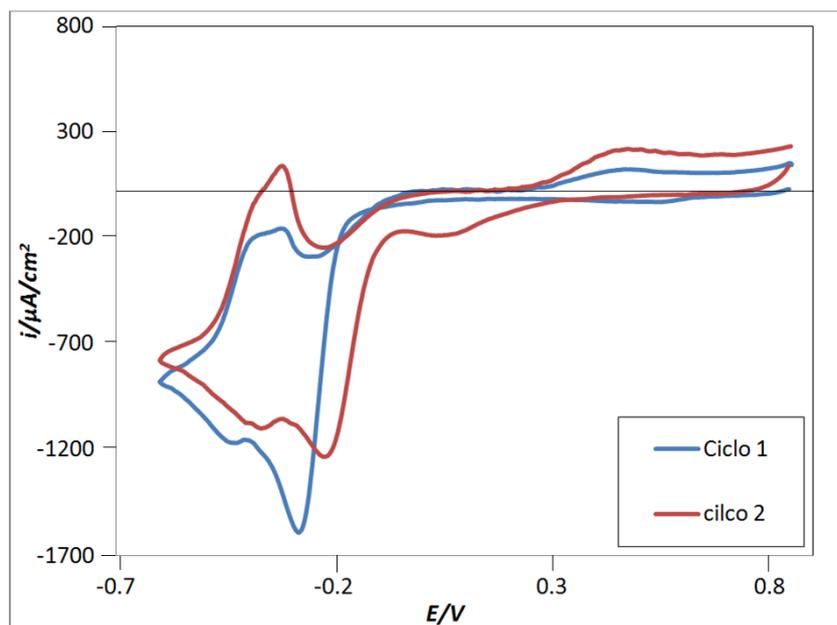


Figura 3.35: Voltametría cíclica de un electrodo modificado Au/ CV en solución 5 mM Cl_6RhNa_3 + 0,5 M NaCl,

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

3.3 Cinética de la HER sobre electrodos de Au(111), Au policristalino, Rh/Au(111) y Rh/Au/CV .

La HER ha sido ampliamente estudiada sobre una gran variedad de materiales y soluciones [111]. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de material publicado al respecto, ciertos aspectos fundamentales siguen sin resolverse. Villullas et ál.[112] determinaron por primera vez en 1998, que la actividad catalítica de la HER depende de la orientación cristalográfica para electrodos de Au, siendo ésta mayor cuanto más empaquetada es la orientación en cuestión. Trabajando con electrodos rotantes a fin de evitar problemas difusionales, dichos autores determinaron para monocristales de Au en solución de $HClO_4$, que la actividad catalítica hacia la HER presenta el siguiente orden: $Au(111) > Au(100) > Au(110)$. Este fenómeno también ha sido estudiado por Trasatti et ál.[113], quienes hicieron notar que la velocidad a la que transcurre la HER se incrementa con el aumento de la densidad atómica de la superficie, i.e. la actividad catalítica se corresponde con un aumento de la función trabajo electrónica.

La mayor parte de los estudios de la HER realizados previamente en electrodos de Au y Ag, [113, 114] fueron llevados a cabo con electrodos estacionarios, con lo que la acumulación de burbujas es difícil de evitar, aún trabajando a bajos sobrepotenciales. Por lo tanto, las discrepancias en los datos reportados y las considerables variaciones en la corriente encontradas en ciertos trabajos pueden ser debidas, al menos parcialmente, al efecto bloqueante de las burbujas de hidrógeno, o a la influencia de la difusión de hidrógeno disuelto lejos de la superficie [115]. A fin de evitar los problemas de difusión y bloqueo por burbujas de hidrógeno, Villullas et ál.[112] proponen el uso de la técnica del disco rotante de menisco colgante, o HMRD por sus siglas en inglés [116, 117], la cual consiste en el uso de cristales cilíndricos sobre un soporte rotante.

Stimming et ál.[118], en estudios más recientes, demostraron que superficies nanoestructuradas, por ejemplo partículas de Pd y Pt depositadas sobre Au(111), incrementan la actividad catalítica hacia la HER, HOR y OOR (Oxygen Oxidation Reaction). Estos autores señalaron que, aunque la influencia de escalones y defectos superficiales pueden jugar un rol importante en la actividad catalítica del sustrato, la explicación más probable sería la influencia del material del mismo sobre las propiedades electrónicas del Pd y Pt.

Por lo tanto, como parte final del estudio experimental de los sistemas electroquímicos analizados se investigó en forma cualitativa la catálisis de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) en base al análisis de las curvas de Tafel, para los sistemas Rh/Au/CV, Rh/Au(111), Au policristalino y Au(111). Como se comentó anteriormente, las combinaciones metálicas seleccionadas para los experimentos se basan en los resultados desprendidos del estudio teórico realizado mediante la aplicación de la teoría del funcional de densidad de estados (DFT) y la teoría de electrocatálisis de Santos-Schmickler, el cual fue llevado a cabo previo a los

trabajos experimentales de la presente sección, y cuyos resultados se presentan en la sección 3.4.

3.3.1 Estudio cinético de la HER mediante el análisis de las curvas de Tafel.

A fin de estudiar la catálisis electroquímica de la HER se prepararon los electrodos modificados Rh/Au(111) y Rh/Au/CV de la misma manera que para el estudio voltamétrico. El electrodo de Rh/Au(111) se preparó depositando Rh sobre un monocristal de Au(111), mediante un escalón de potencial simple, a $E_1 = -150$ mV, con un tiempo de deposición $t_1 = 40$ ms. En estas condiciones se calculó que la cantidad de Rh depositada es equivalente a 2,7 monocapas (ML). Luego de las experiencias, el Rh debió ser removido mediante el ciclado en una solución concentrada de HCl [83].

El electrodo de Rh/Au(policristalino) fue preparado de manera análoga al electrodo de Rh/Au(111) explicado anteriormente. Como electrodo de Au policristalino se utilizó un alambre de Au de 1 cm de longitud y 1 mm de diámetro.

El electrodo de Rh/Au/CV fue preparado de la siguiente manera: los depósitos de Au sobre CV fueron generados aplicando un escalón simple de potencial, $E_0 = 0.75$ V, $t_0 = 0$ s, $E_1 = 0.35$ V, $t_1 = 10$ s, a partir de una solución 1 mM HAuCl_4 + 0,05 M H_2SO_4 . Luego, dicho electrodo modificado fue enjuagado con agua tridestilada y colocado en una celda con solución 5 mM Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl, donde se realizó la deposición de Rh mediante un escalón simple de potencial con $E_0 = 0$ V, $t_0 = 0$ s, $E_1 = -250$ mV, $t_1 = 10$ s.

A fin de determinar las pendientes de Tafel y los valores de corriente de intercambio (i_0), se realizaron gráficas de Tafel, para los distintos sistemas metálicos estudiados, en solución 0,5 M H_2SO_4 . En la figura 3.36 se puede apreciar, a modo de ejemplo, la región lineal de Tafel en una gráfica semi-log, junto con el ajuste de

cuadrados mínimos, para los electrodos Rh/Au/CV y Rh/Au. Los resultados de los ajustes para todos los electrodos estudiados se resumen en la tabla 3.10.

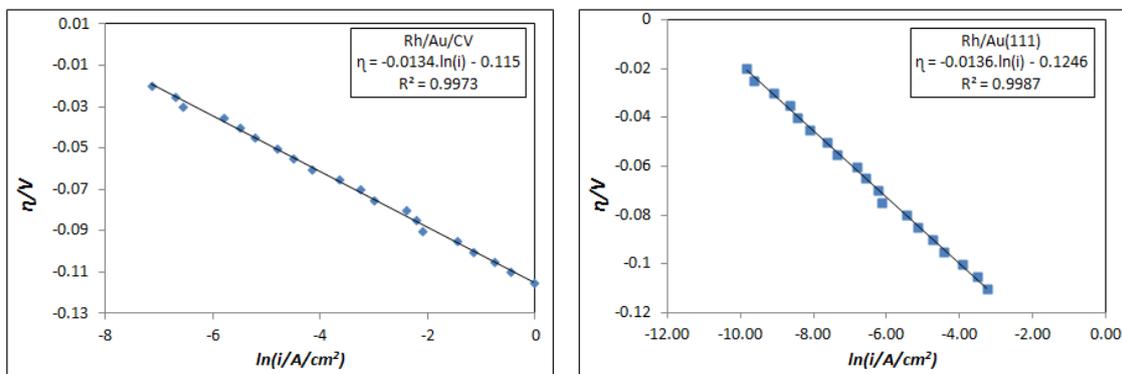


Figura 3.36: Gráfica de Tafel para los electrodos de (a) Rh/Au/CV y (b) Rh/Au(111), en solución 0,5 M H_2SO_4 , $|dE/dt| = 0,5$ mV/s. El eje de las abscisas muestra los valores del logaritmo natural de la densidad de corriente.

Tabla 3.10: Parámetros de Tafel para los distintos catalizadores utilizados. Los errores en la pendiente y corriente de intercambio fueron calculados mediante la distribución t-student, para un nivel de confianza del 95% .

| Electrodo | Pendiente de Tafel /mV | $i_0/A/cm^2$ |
|--------------------------|---------------------------|---|
| Au Policristalino | $-116,07 \pm 0,579$ | $3,13 \cdot 10^{-5} \pm 9,3 \cdot 10^{-7}$ |
| Au(111) | $-124 \pm 1,5$ | $5,41 \cdot 10^{-7} \pm 1,74 \cdot 10^{-8}$ |
| Rh/Au/CV | $-30,86 \pm 0,32$ | $1,87 \cdot 10^{-4} \pm 6,74 \cdot 10^{-5}$ |
| Rh/Au(111) | $-31,32 \pm 0,33$ | $1,10 \cdot 10^{-4} \pm 9,78 \cdot 10^{-6}$ |

De los valores de las pendientes se puede determinar cuál es la etapa determinante de la HER para cada uno de los casos presentados (ver apéndice A.4).

Villullas et ál. [112] reportaron valores de la pendiente de Tafel variando entre -60 mV a bajos sobrepotenciales, hasta aproximadamente -120 mV, para electrodos de Au policristalino, Au(111), Au(100) y Au(110). Los valores presentados en la tabla 3.10 para los casos de Au policristalino y Au(111) son cercanos a los valores de -120 mV

reportados por dichos autores. Las pendientes encontradas son similares en ambos casos, por lo que se deduce que el paso determinante de la reacción de desprendimiento de hidrógeno es la reacción de Volmer:



La coincidencia en los valores de las pendientes de Tafel parecería indicar que independientemente de si se trata de un monocristal Au(111) o un electrodo de Au policristalino, el mecanismo de la HER sobre electrodos de Au posee la misma etapa determinante de la velocidad de reacción. Los valores de i_0 encontrados se encuentran en concordancia con los valores reportados por otros autores [105, 119].

En el caso de los catalizadores de Rh/Au(111) y Rh/Au/CV, las pendientes de Tafel son $-31,32 \pm 0,33$ mV y $-30,86 \pm 0,32$ mV respectivamente. Esto podría indicar que la etapa determinante de la HER es la reacción de Tafel (ec. 3.7),



La figura 1.6 del capítulo 1 muestra el diagrama de tipo volcán para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, sobre los distintos metales de transición y metales nobles. Los metales considerados como los “mejores” catalizadores, se encuentran cerca de la cima del volcán formado por los puntos de datos. Nótese que los valores de densidad de corriente de intercambio reportados para el Au policristalino y Au(111) en la tabla 3.10, son del mismo orden de magnitud que los valores de literatura utilizados para elaborar el diagrama. En el caso del electrodo de Rh/Au(111), éste presenta una corriente de intercambio del mismo orden de magnitud que los valores hallados en literatura [119, 120]. A su vez, la pendiente de Tafel [121] se encuentra en concordancia con el valor reportado por otros autores de -34 mV, para un recubrimiento de Rh sobre Au(111) en solución 0,1 M HClO₄.

De este análisis se puede concluir que tanto el sistema Rh/Au como el sistema Rh/Au/CV pueden ser usados como catalizadores para la HER.

3.4 Estudio teórico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre catalizadores de Rh/Au(111) y Rh/Pd(111) mediante la teoría del Funcional de Densidad de Estados (DFT) y la teoría de Electrocatalisis.

En la búsqueda de nuevos materiales electrocatalizadores, se ha prestado recientemente mucha atención a las monocapas de metales depositadas sobre sustratos de otros metales. Estas monocapas pseudomórficas presentan un ensanchamiento de sus constantes de red cuando ésta es menor que aquella del sustrato en cuestión. Los cambios resultantes de este proceso pueden desencadenar cambios en la estructura de la banda d, del metal depositado pseudomórficamente, causando un cambio en sus propiedades catalíticas [122-126].

La electroquímica de las monocapas de Pd ha sido ampliamente estudiada desde que se demostró que el Pd/Au(111) es un buen catalizador para la reacción de desprendimiento de hidrógeno [118, 122-127]. En esta sección se investigó la electroquímica de las monocapas de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111), desde un punto de vista puramente teórico y se determinó si estas dos combinaciones son, para la catálisis de la reacción de evolución de hidrógeno, mejores con respecto al Pd/Au(111).

Como se explicó anteriormente en la sección 3.2.3, el Rh crece sobre sustratos de Au(111) de forma epitaxial hasta la segunda monocapa, luego de la cual el crecimiento es en forma de "clusters" [83]. En contraste, el crecimiento del Rh sobre Pd(111) es epitaxial hasta más allá de la quinta monocapa [128-131].

La interacción del H sobre superficies de Rh puras ha sido el tópico de varias investigaciones realizadas en ultra alto vacío. Su adsorción ha sido estudiada mediante espectroscopía de pérdida de energía de los electrones, de alta resolución o

"high resolution electron energy loss spectra" [132], y su difusión mediante desorción térmica inducida por laser [133]. La quimisorción del H sobre Rh puro ha sido previamente estudiada desde el punto de vista teórico [134], pero, hasta donde se sabe, no sobre monocapas de Rh sobre sustratos metálicos.

En la presente sección se estudiará la estabilidad de los sistemas Rh/Au(111) y Rh/Pd(111) mediante la teoría del funcional de densidad de estados o DFT por sus siglas en inglés. Seguidamente, se realiza un estudio de la adsorción de H, la cual desempeña un rol importante en la reacción de evolución de hidrógeno. Al respecto de este tema, la mayoría de los trabajos publicados sobre adsorción de hidrógeno se concentran en las especies más estables. Sin embargo, en los metales de transición, estas especies suelen ser usualmente "espectadores" [135], mientras que la reacción tiene lugar con las especies más débilmente adsorbidas. Es por esto que se debe distinguir entre el H fuertemente adsorbido, o H_s y el H débilmente adsorbido, o H_w . Debido a que este último suele adsorberse a potenciales por encima de aquel de equilibrio para la reacción de H, suele llamársele H depositado a subpotencial, mientras que la otra especie suele ser denominada H depositado a sobrepotencial [136]. Finalmente se estudiará la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER), haciendo uso de la teoría de electrocatálisis de Santos-Schmickler, desarrollada por el grupo de trabajo de Química Teórica de la universidad de Ulm, Alemania [137,138]. Los detalles computacionales pueden encontrarse en el apéndice sección A.5.

3.4.1 Estabilidad de las monocapas de Rh/Au(111) y Rh/Pd(111).

Cuando una monocapa de un metal es depositada de forma epitaxial, sobre otro metal de constante de red (a_0) mayor, la primera adquiere un a_0 "estirado". Este tipo de monocapas pueden ser estables siempre que los enlaces entre átomos

distintos sean más fuertes que los enlaces formados por átomos del mismo metal, y en algunos casos se pueden obtener múltiples capas epitaxiales. Con el fin de estudiar la estabilidad de las monocapas de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111), se calculó la energía absoluta y diferencial de unión o "Binding Energy", E_{bin} y dE_{bin} , de acuerdo a las ecuaciones 3.8 y 3.9:

$$E_{bin} = E_{Rh(N)/Sub} - N \cdot E_{Rh(Bulk)} - E_{Sub} \quad (3.8)$$

$$dE_{bin} = E_{Rh(N)/Sub} - E_{Rh(Bulk)} - E_{Rh(N-1)/Sub} \quad (3.9)$$

donde, $E_{Rh(N)/Sub}$ es la energía de N capas de Rh sobre el sustrato Sub (Au o Pd), $E_{Rh(Bulk)}$ y E_{Sub} son las energías por átomo del Rh puro (con su propio a_0) y del sustrato puro, respectivamente. En el límite termodinámico, la condición $E_{bin} < 0$ se corresponde con la condición más familiar $\gamma_s > \gamma_a + \gamma_i$ [139] para el crecimiento capa por capa, en la cual la energía superficial del sustrato γ_s debe ser mayor que la suma de la energía superficial del adsorbato γ_a , y la energía interfacial entre los dos metales γ_i . La energía superficial del Rh(111) ($2,4 \text{ J m}^{-2}$), es grande si se la compara con aquella correspondiente al Au(111) ($1,28 \text{ J m}^{-2}$), y la constante de red del Rh se expande un 8% al depositarse pseudomórficamente sobre Au, por lo que se esperaría que la E_{bin} sea positiva (ver figura 3.37). Esto se encuentra en concordancia con los experimentos que apuntan al crecimiento según el mecanismo en forma de clusters o de Volmer-Weber, para el Rh sobre Au(111) en condiciones de vacío [140]. En contraste, en solución acuosa, el crecimiento del Rh sobre Au(111) procede de forma epitaxial hasta dos monocapas [83]. Esto sugiere la estabilización de las capas de Rh por la presencia del electrolito. La adsorción de agua es particularmente fuerte sobre Rh(111), $-0,42 \text{ eV/molec.}$, comparada con $-0,13 \text{ eV/molec.}$ sobre Au(111) [141], y ciertamente parece favorecer el crecimiento capa por capa; adicionalmente, la

adsorción específica puede contribuir a la estabilización de las capas. Es difícil definir si estas capas son estables o metaestables, pero en cualquier caso, experimentalmente son estables, y la HER procede rápidamente sobre ellas [83].

La energía superficial del Pd(111) es $1,92 \text{ J m}^{-2}$, encontrándose por lo tanto entre los valores correspondientes al Rh(111) y Au(111) [142]. Por otro lado, la diferencia entre el a_0 del Rh y el a_0 correspondiente al Pd es tan solo 4%, por lo que se espera que las monocapas de Rh sobre Pd(111) sean sustancialmente más estables que en el caso del Rh sobre Au(111). Éste es efectivamente el caso, según se puede apreciar en la figura 3.37, sin embargo, nuestros cálculos predicen crecimiento en forma de “clusters” para el vacío. Hasta donde sabemos, no hay datos experimentales disponibles para este caso, pero el mismo mecanismo que estabiliza las capas de Rh/Au(111), debería también actuar sobre Rh/Pd(111).

Con el fin de dilucidar la posible metaestabilidad de dichos films, se investigó la energía de nucleación mediante la comparación de las energías de una isla de cuatro átomos con aquella de un “cluster” de cuatro átomos (ver figura 3.38)

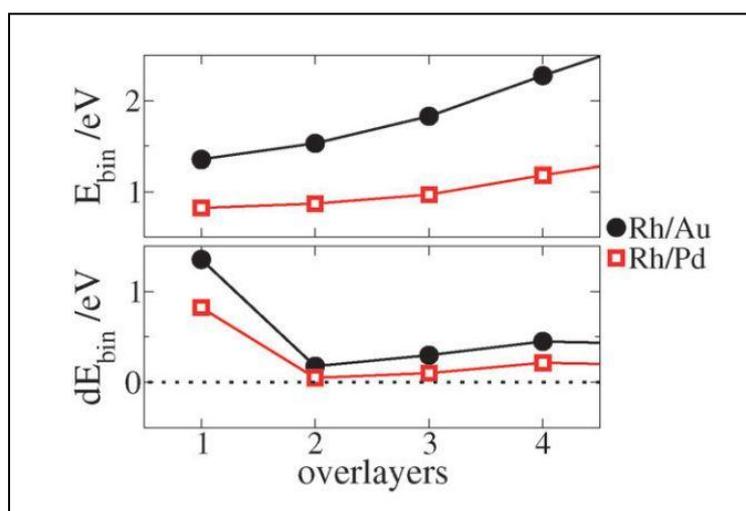


Figura 3.37: Energías de unión total (E_{bin}) y diferencial (dE_{bin}) en función del número de monocapas de Rh sobre Au(111) y Pd(111).

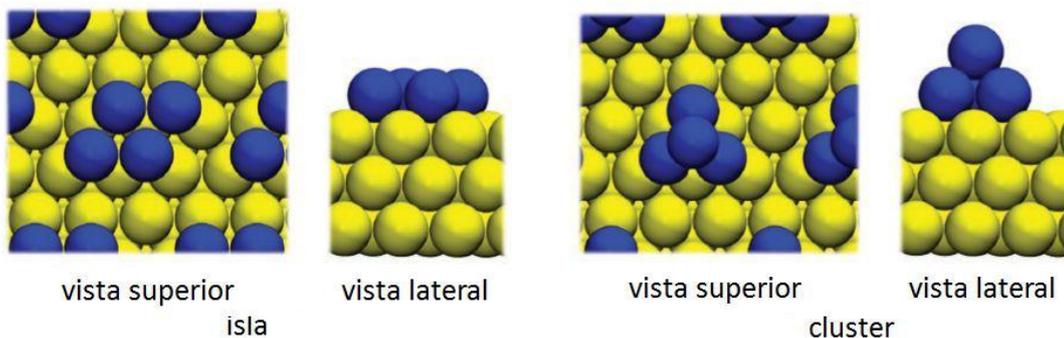


Figura 3.38: Vistas laterales y superiores de islas y clusters de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111).

En ambos casos, las energías calculadas para las islas son más favorables que aquellas calculadas para los "clusters", con una diferencia entre ellas de -0,09 eV para el Rh/Au(111) y -0,64 eV para el Rh/Pd(111). Por lo tanto, al menos para clusters pequeños existe una barrera cinética para su formación. En un sistema con electrolito, esta barrera se hace más grande, debido a la fuerte interacción de las moléculas de agua con el Rh comparada con la interacción de las mismas con Au y Pd, favoreciéndose por lo tanto, el crecimiento en forma de islas.

3.4.2 Adsorción de H sobre Rh(111).

El hidrógeno adsorbido es el intermediario en la HER, y sus propiedades energéticas son determinantes en la cinética de reacción. Como se mencionó al principio de la sección 3.4, los átomos de H adsorbidos en primera instancia se adsorben muy fuertemente, por lo que es difícil su desorción, soliendo ser "espectadores" en la reacción. Es por este motivo que se consideran dos tipos de hidrógeno, el H_s o fuerte, el cual se adsorbe en la primera etapa, y el H_w o débil, que se adsorbe en segundo lugar. La figura 3.39 muestra ambos tipos de H y sus posiciones sobre la superficie de un sustrato metálico. En la misma, el H_s se encuentra

adsorbido en un sitio "hollow fcc" y tiene un recubrimiento superficial $\theta = 1$. El H_w se encuentra adsorbido en los sitios "top", y con un recubrimiento superficial $\theta = 1/4$.

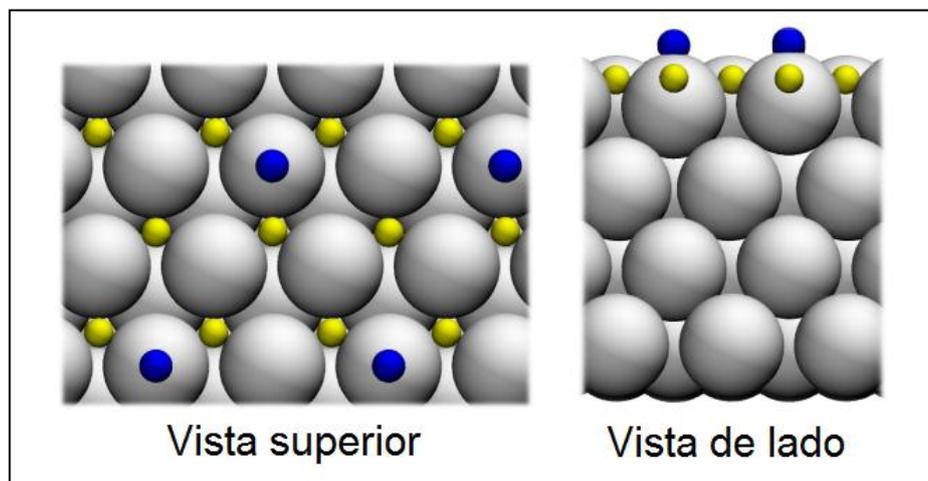


Figura 3.39: Esquema genérico de H_s (amarillo) e H_w (azul) adsorbidos sobre una superficie metálica (111).

Las energías de adsorción de ambas especies se obtienen mediante las ecuaciones 3.10 y 3.11:

$$E_{ads}^S = E_{H_s/Sub} - E_{Sub} - \frac{E_{H_2}}{2} \quad (3.10)$$

$$E_{ads}^W = E_{H_w/H_s/Sub} - E_{H_s/Sub} - \frac{E_{H_2}}{2} \quad (3.11)$$

donde, $E_{H_s/Sub}$ es la energía de un sustrato de Rh(111) con un recubrimiento $\theta = 1$ de H_s , $E_{H_w/H_s/Sub}$ es la energía del mismo sustrato con un recubrimiento $\theta = 1$ de H_s y un recubrimiento $\theta = 1/4$ de H_w . E_{Sub} y E_{H_2} son las energías de la superficie de Rh(111) libre de H, y de la molécula de H_2 en el vacío, respectivamente. La figura 3.40 muestra las energías de adsorción calculadas para los casos $\theta = 1$ y $1/4$.

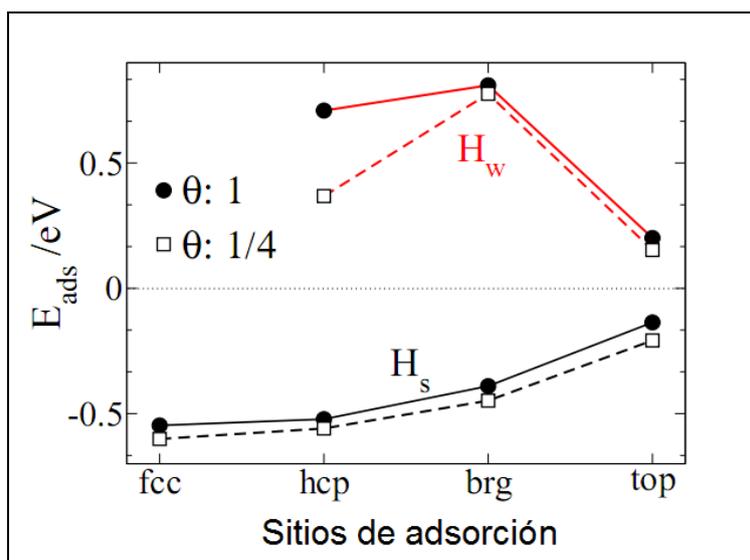


Figura 3.40: Energías de adsorción del H_S e H_W sobre $Rh(111)$ para distintas posiciones sobre el sustrato y distintos recubrimientos. Los puntos calculados para el H_W corresponden a cubrimientos $\theta = 1$ de H_S pre-adsorbido sobre la superficie de $Rh(111)$.

Del análisis de la figura 3.40 se deduce que para el H_S , el sitio más favorable desde el punto de vista energético es el "hollow fcc". El valor para este sitio indica que se forma una monocapa de H_S sobre este tipo de sustratos, hecho confirmado experimentalmente por otros autores [133,143]. La disminución del valor de energía para el caso $\theta = 1$ respecto al caso $\theta = 1/4$, es debido a la disminución de la repulsión H_S - H_S , siendo esta repulsión del orden de 0,1 eV. Sobre esta superficie precubierta totalmente de H_S en los sitios "hollow fcc" se deposita el H_W . Las repulsiones H_W - H_S ocasionan que $E_{ads}^W > E_{ads}^S$, haciendo que la posición "top" sea la más favorable para la ubicación de los H_W .

3.4.3 Adsorción de H sobre Rh/Au(111) y Rh/Pd(111).

Las energías de adsorción se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 3.10 y 3.11, con la salvedad de que en este caso el subíndice *Sub* se reemplaza por Rh/Au(111) y Rh/Pd(111) i.e. por el sistema completo Rh/Sustrato, cuando corresponda. La figura 3.41 muestra las energías de adsorción calculadas en función del número de monocapas de Rh depositadas. Para el H_s , la primera monocapa de Rh es la más reactiva, tanto para el caso del Rh/Au como el Rh/Pd. Se puede observar la presencia de un efecto electrónico en la segunda monocapa para ambos casos, pero éste desaparece casi completamente a partir de la tercer monocapa, siendo la disminución de energía de adsorción de H para las subsiguientes monocapas puramente debida a un efecto estérico de la expansión de la constante de red (a_0) del Rh, tal como se comentó anteriormente. A fin de corroborar este hecho, se calcularon las energías de adsorción de H para el Rh puro con la constante de red del Au, denotado como Rh@Au, y Rh puro con la constante de red del Pd, o Rh@Pd. La fig. 3.41 muestra una clara convergencia hacia los valores de energía obtenidos en estos dos últimos casos, una vez que se superan las dos primeras monocapas de Rh. La energía de adsorción del H_s sobre la primera monocapa de Rh sobre Au, es aproximadamente 40 meV más baja que aquella registrada para el Rh puro. Para el caso de la primera monocapa de Rh sobre Pd, esta diferencia es aproximadamente 18 meV, sugiriendo que el efecto electrónico inducido por el Au es mayor que aquel inducido por el Pd. Esto será confirmado más adelante cuando se desarrolle el estudio de densidad de estados (DOS). Las energías de adsorción del Rh@Au y Rh@Pd son 12 meV y 7 meV menores que aquella registrada para el Rh puro, indicando que la reducción en la energía de adsorción por efectos estéricos es mayor para Rh/Au que para Rh/Pd. Esto era de esperar, dado que la constante de red del Rh al depositarse sobre Au se expande un 8% respecto de su valor original, mientras que para el caso del Rh/Pd, solo se expande un 4%.

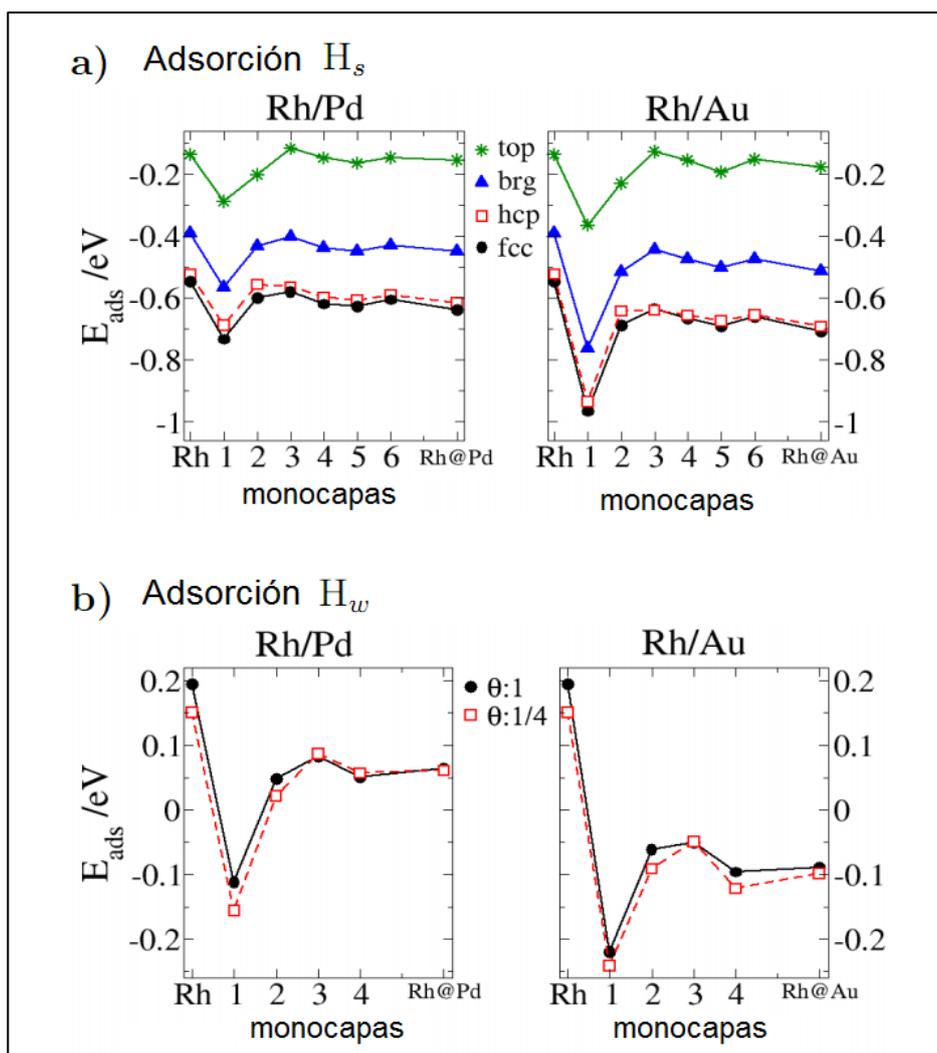


Figura 3.41: **a)** Energías de adsorción del H_s ($\theta=1$) en función del número de monocapas depositadas sobre sustratos de Au(111) y Pd(111). **b)** energías de adsorción del H_w ($\theta=1$ y $\theta=1/4$) en función del número de monocapas de Rh sobre sustratos de Au(111) y Pd(111). En ambos casos, los valores se comparan con aquellos correspondientes a una superficie de Rh(111) pura, y superficies de Rh expandidas (Rh@Au y Rh@Pd).

En el caso del H_w , la E_{ads}^w es exotérmica en la primera monocapa de Rh sobre Au y sobre Pd, en contraste con el caso de adsorción sobre Rh puro. Esto es indicativo de que estas estructuras son excelentes catalizadores para la HER. Como se demostró en el caso anterior, este efecto se encuentra solo presente para la primera monocapa de Rh, siendo dominante el efecto estérico para un número mayor de monocapas.

3..4.4 Cálculo de densidad de estados (DOS).

Con el fin de estudiar el efecto electrónico inducido por el Pd y el Au sobre la primer monocapa de Rh depositada, se realizó un cálculo de densidad de estados energéticos. La figura 3.42 muestra la densidad de estados para la primer monocapa de Rh (Rh_1). Al comparar la DOS sobre ambos sustratos, se evidencia que el corrimiento de la banda **d** es mayor para el Rh_1/Au que para Rh_1/Pd . Este comportamiento obedece al modelo de la banda **d** propuesto por Hammer y Nørskov [144,145], dado que este corrimiento lleva a una mejora en la quimisorción del H, la cual es más notable en el caso del Rh_1/Au que en el caso del Rh_1/Pd .

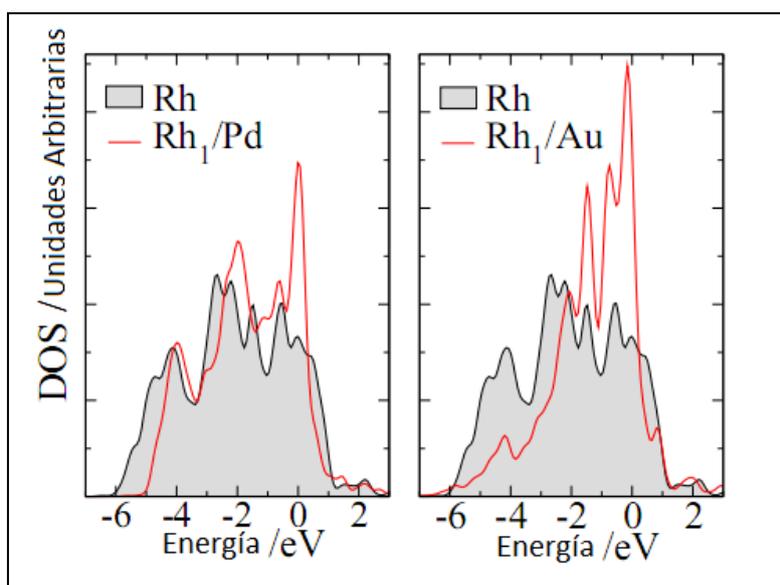


Figura 3.42: Densidad de estados (DOS) proyectada sobre los átomos superficiales de Rh, Rh_1/Au y Rh_1/Pd . Gráficos correspondientes a los estados de la banda **d**.

A fin de poder realizar una estimación cuantitativa del corrimiento de la banda d del Rh inducido por los distintos sustratos, se calculó la posición del centro de la banda d del Rh y el de Rh/Sub hasta 4 monocapas, mediante la ecuación 3.12.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_d(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \varepsilon_d \quad (3.12)$$

donde, $\rho_d(\varepsilon)$ es la DOS de la banda d en función de la energía ε . Los resultados se muestran en la figura 3.43. De la misma se desprende que el efecto de corrimiento de la banda d inducido por el sustrato es mayor en el caso del Rh₁/Au, y éste desaparece luego de la segunda monocapa de Rh, quedando sólo la contribución de la expansión lateral de la constante de red del Rh al valor correspondiente al sustrato (Rh@Sub).

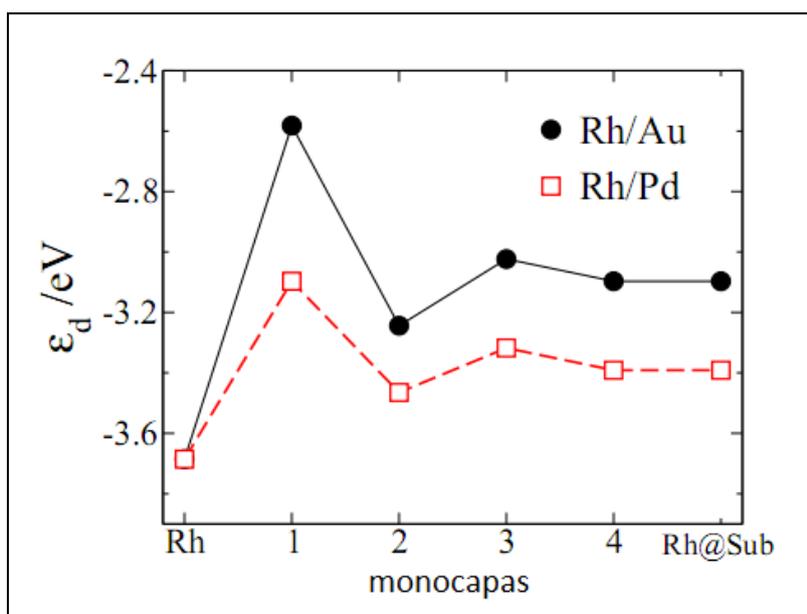


Figura 3.43: Posición (ε_d) del centro de la banda d, con respecto al nivel de Fermi, en función del número de monocapas de Rh sobre sustratos de Au y Pd. Estos valores se comparan con los del Rh puro, y aquellos correspondientes al Rh lateralmente expandido (Rh@Sub).

3.4.5 Cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER)

La reacción de Volmer.

Los cálculos de DFT realizados demostraron que las monocapas de Rh, en particular una monocapa, presentan gran afinidad con el H, lo cual las convierte en excelentes candidatos para la catálisis. Sin embargo, las velocidades de reacción están determinadas por barreras de activación y sólo indirectamente por la termodinámica. Por este motivo se decidió investigar el primer paso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, dado por la ecuación 3.13.



la cual es conocida como la reacción de Volmer. El análisis se realizó mediante la teoría desarrollada por Schickler y Santos [137]. Esta teoría se focaliza en el potencial estándar de hidrógeno (NHE), el cual es un buen indicador de la reactividad. En este valor de potencial, la energía libre de la reacción de Volmer viene dado por las energías de adsorción reportadas anteriormente, más un término de entropía del orden de 0,2 eV [146]. Por lo tanto, para obtener las energías libres de adsorción referidas al NHE, se les debe sumar un valor de 0,2 eV. Para una monocapa de Rh/ Au(111), la energía libre de adsorción para el H_w es -0,01 eV, y 0,1 eV para el Rh/Pd(111). Por lo tanto, en el NHE, la reacción de Volmer para ambos casos es casi isoenergética, lo cual es favorable de acuerdo al principio de Sabatier. Dicho principio establece que las interacciones entre sustrato y reactivo deben ser con la "intensidad" adecuada, i.e. si las interacciones son muy débiles el sustrato no adsorberá al reactivo y por lo tanto no habrá reacción; si por el contrario la interacción es muy fuerte, el sustrato retiene al reactivo y no se formará ningún producto de reacción [147].

La figura 3.44 muestra los resultados de la aplicación del modelo de Schmickler y Santos [137], a la reacción de Volmer para el Rh/Au(111).

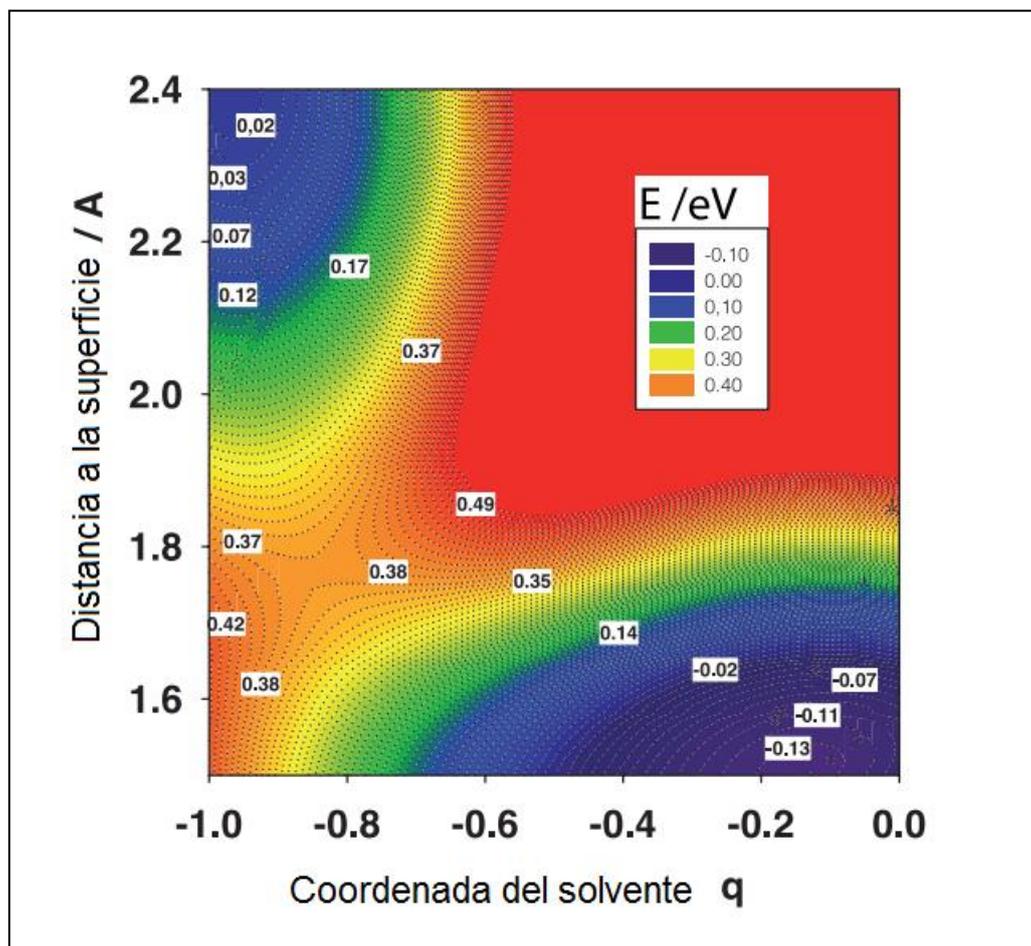


Figura 3.44: Superficie de energía libre para la reacción de Volmer sobre una monocapa de Rh/Au(111).

Este gráfico muestra la energía libre del sistema como una función de dos coordenadas: la coordenada del solvente q , y la distancia a la superficie. La primera es un concepto desprendido de la teoría de Marcus [148] para la transferencia del electrón, y caracteriza el estado del solvente. El protón de transferencia se encuentra altamente solvatado, y su descarga requiere de una reorganización del solvente. La coordenada del solvente (q), se define de forma tal que el valor de q indica que el solvente estará en equilibrio con un reactivo de carga $-q$ [149]. Por lo tanto, el estado inicial del protón se encuentra en $q = -1$ y lejos de la superficie, mientras que el estado

final del H atómico se encuentra en $q = 0$ y en la posición "top". Ambos estados se encuentran separados por una barrera de energía de 0,37 eV, el cual es un valor muy bajo, y del mismo orden de magnitud que aquél encontrado para el Pt(111) [135]. Con el fin de poder comparar valores, la mayoría de los metales de transición presentan una barrera energética del orden de 0,7 eV.

La superficie de energía libre calculada para una monocapa de Rh/Pd(111) es muy similar a la detallada anteriormente, y su energía de activación es 0,1 eV mayor que en el caso anterior.

El punto de ensilladura de la figura 3.44 merece ser analizado en mayor detalle, ya que, al ser la posición final de adsorción la posición "top", el protón se puede aproximar a la superficie perdiendo sólo una pequeña parte de su capa de solvatación; por lo tanto, la transferencia del electrón ocurre en un estado solvatado cerca de $q \cong -0,85$. En contraste, cuando el estado final es la adsorción en un sitio "hollow fcc", la desolvatación es mayor, y el punto de ensilladura, al NHE, se encuentra cercano a la coordenada $q = -0,5$.

Disociación de la molécula de H₂ en superficies de Rh(111) y Rh₁/Au(111).

La recombinación química de dos átomos de H adsorbidos (reacción de Tafel) es usualmente el segundo paso en la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En metales altamente activos, tales como el Pt(111) y el Re, ésta suele ser la etapa determinante de la reacción. Desde el punto de vista computacional, es más sencillo analizar la reacción inversa, i.e. la disociación de la molécula de H₂, dado que en este caso, el estado inicial a lo largo de toda la superficie es el mismo (una molécula lejos de la superficie del electrodo).

Se investigó este paso tanto en superficies de Rh(111) puro, así como en una monocapa de Rh/Au(111), la cual es según el análisis realizado arriba, el mejor catalizador entre los dos sistemas de monocapas estudiados. Dado que este paso no involucra la transferencia de electrones, este puede ser analizado desde el punto de vista de la teoría DFT.

Se evaluaron dos tipos de superficies: una superficie "limpia", y otra pre-cubierta por H_S en los sitios "hollow fcc". En todos los casos, el camino más favorable para el centro de la molécula de H_2 es inicialmente en los sitios "top" de la superficie, mientras que los dos átomos están cerca de los sitios "hollow fcc" y "hcp". Esta configuración será denominada de aquí en adelante f-t-h (ver Apéndice sección A.5).

En la figura 3.45 se puede observar que tanto para el Rh(111), como para el $Rh_1/Au(111)$ sin H_S , no existe casi barrera de activación para la disociación de la molécula de hidrógeno, lo cual indica que este proceso ocurre de manera espontánea en estas superficies. Mientras la disociación continúe, irá aumentando gradualmente el recubrimiento de la superficie con H_S , hasta que se llegue a un recubrimiento total ($\theta = 1$). Cuando el recubrimiento de H_S es incompleto, la disociación de H_2 es más favorable, pero a medida que la superficie queda recubierta, la barrera de energía crece sustancialmente [135].

Con el fin de poder comparar la disociación de la molécula de H_2 en una superficie "limpia" (libre de H_S adsorbido), se analizó el caso límite correspondiente a una superficie con un cubrimiento total de H_S (ver fig. 3.45 b). En este caso, la molécula de H_2 que se aproxima a la superficie debe superar las repulsiones ocasionadas por los H_S , lo cual incrementa significativamente la energía de activación. Para el caso del Rh(111) puro, esto conlleva un valor de 0,88 eV, el cual es un poco mayor que aquél encontrado para el Pt(111) en condiciones similares [133]. En el caso de la superficie de $Rh_1/Au(111)$, esta barrera tiene un valor sorprendentemente

bajo de 0,16 eV. Este valor es comparable a los valores encontrados para superficies "limpias" de Pt y Pd, siendo éstos 0,06 eV [150] y 0,05 eV [151] respectivamente. Existen dos factores que explicarían esta dramática diferencia: la repulsión nuclear entre especies de H, y la afinidad de la superficie pre-cubierta hacia la adsorción de H.

La figura 3.46 a muestra el estado inicial observado cuando una molécula de H₂ se aproxima a los sitios "top" de un sustrato pre-cubierto por H_S en sus sitios "fcc". Durante este proceso de aproximación, la repulsión nuclear entre la molécula de H₂ y los átomos de H_S es dominante y creciente. Esta repulsión empuja a los átomos de H_S fuera de sus sitios "hollow fcc", como se puede apreciar en la figura 3.46 b, lo cual a su vez aumenta la repulsión existente entre átomos de H_S vecinos mostrada en la figura 3.46 a. La figura 3.46 c muestra la distancia entre dos átomos de H_S vecinos (d_{H_S}) a lo largo de la aproximación de la molécula de H₂ hacia la superficie. Dado que la constante de red del Rh es un 8% menor que la del Au, esta distancia es menor para superficies de Rh puras, haciendo que la repulsión H_S-H_S sea mayor que aquella existente en superficies de Rh₁/Au(111). Ciertamente, la diferencia en el valor de d_{H_S} entre ambos sustratos cuando la molécula de H₂ se encuentra alejada de la superficie, es de 0,3 Å, y esta diferencia aumenta al acercarse la molécula al sustrato. De esto se desprende que la repulsión total de H es la fuerza dominante que incrementa el valor de energía de activación a distancias mayores a 2,5 Å de la superficie. A distancias menores que ésta, las interacciones con el sustrato se vuelven más fuertes, y la afinidad del sustrato hacia la adsorción de H vuelve a jugar un papel dominante en la energía de activación. Esta afinidad es sustancialmente distinta en ambos sustratos, como se discutió anteriormente. Una forma de comparar dichas afinidades sería analizar la distancia de enlace de la molécula de H₂ a medida que esta se acerca a la superficie. Cuanto más favorable es la interacción con el sustrato, mayor es la distancia del enlace H-H de la molécula. La figura 3.46 d muestra que la separación de los átomos de H ocurre a mayor distancia en el caso del Rh₁/Au(111), respecto al caso

de un sustrato de Rh(111). Adicionalmente, la elongación del enlace H-H es "suave" en el caso del Rh₁/Au(111), mientras que ocurre de forma abrupta para el caso del Rh(111). A distancias menores a los 2,3 Å la afinidad del sustrato de Rh₁/Au(111) pre-cubierto de H_s, compensa la repulsión de las distintas especies de H, y consecuentemente la energía del sistema disminuye (fig. 3.45 a). Por otra parte, la superficie de Rh pre-cubierta de H_s tiene una afinidad menor para con la molécula de H₂, resultando dominante la repulsión de H en este caso.

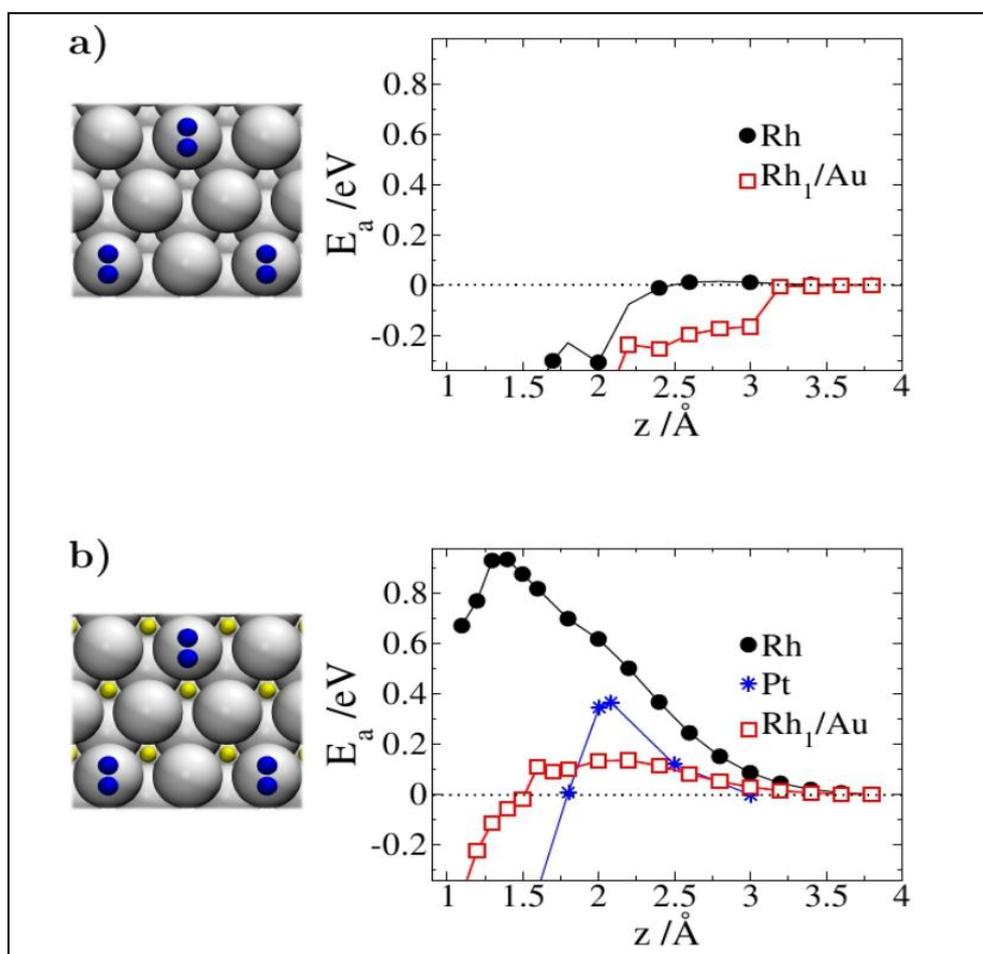


Figura 3.45: Energía de activación (E_a) del proceso de disociación de H_2 en función de la distancia (z) para los sustratos de Rh(111) y Rh₁/Au(111). El estado inicial de la aproximación de tipo f-t-h de la molécula de H_2 a la superficie se detalla a la izquierda. (a) Disociación de H_2 sobre superficies "limpias" de Rh(111) y Rh₁/Au(111). (b) Disociación de H_2 sobre superficies de Rh(111) y Rh₁/Au(111) pre-cubiertas de H_s. A fin de poder comparar se presenta adicionalmente la curva correspondiente al Pt(111); esta curva corresponde a un valor de cubrimiento

superficial de H_s de 80%, el cual corresponde aproximadamente a los valores de cubrimiento observados para la reacción de desprendimiento de H a bajos sobrepotenciales.

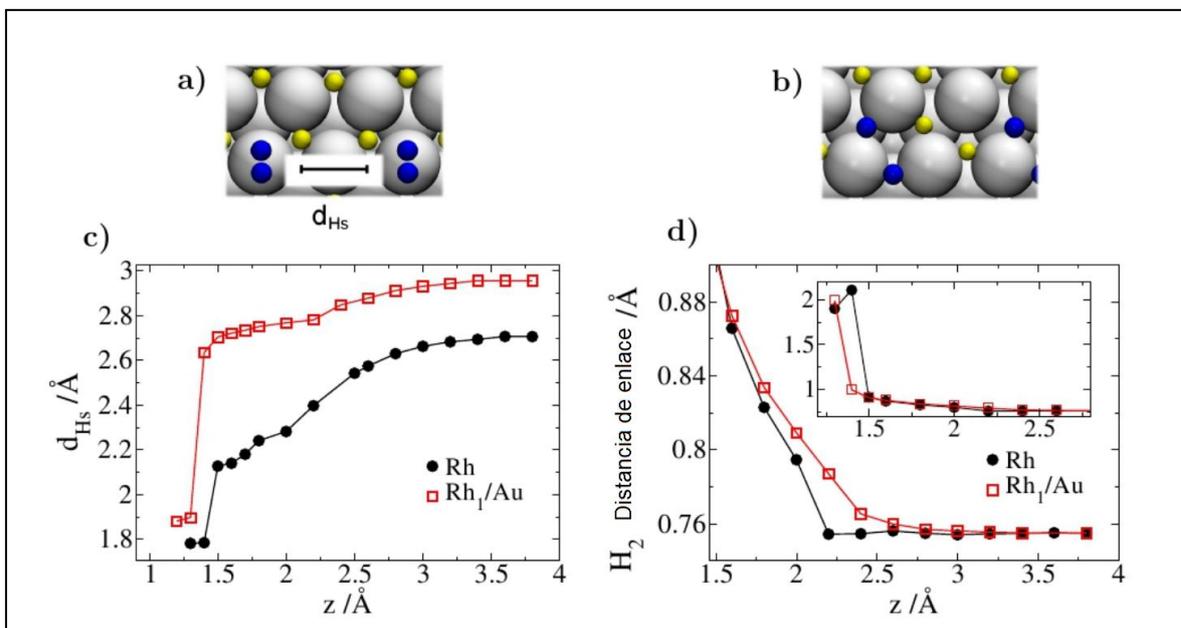


Figura 3.46: (a) Vista superior de una superficie pre-cubierta de H_s (átomos amarillos) a la cual se le aproxima una molécula de H_2 en configuración f-t-h (átomos azules). La distancia entre dos átomos H_s vecinos (d_{H_s}) se denota como un segmento en la figura. (b) Estado final de los átomos disociados. (c) Distancia d_{H_s} en función de la distancia (z) de la molécula de H_2 a la superficie. (d) Distancia del enlace H_2 en función de z . El recuadro muestra una imagen aumentada para valores pequeños de distancia.

Las diferencias en afinidad hacia la molécula de H_2 mostradas por ambos sustratos pueden ser estudiadas en mayor profundidad mediante un análisis de DOS (figura 3.48). En la figura se puede observar que a grandes distancias del sustrato, la molécula de H_2 muestra un pico pronunciado correspondiente al enlace σ . En el caso del sustrato de $Rh_1/Au(111)$, a distancias menores a 2,2 Å de la superficie, la molécula comienza a interactuar con el sustrato, principalmente con la banda s, la cual se extiende más allá de la superficie. A distancias más cercanas, para ambos sustratos, la molécula interactúa con las bandas s y d, las cuales sufren cambios significativos. Por lo tanto, se puede concluir que en el caso del sustrato de $Rh_1/Au(111)$, las

interacciones con la molécula de H_2 comienzan a distancias mayores, lo cual lleva a una disminución de la barrera energética.

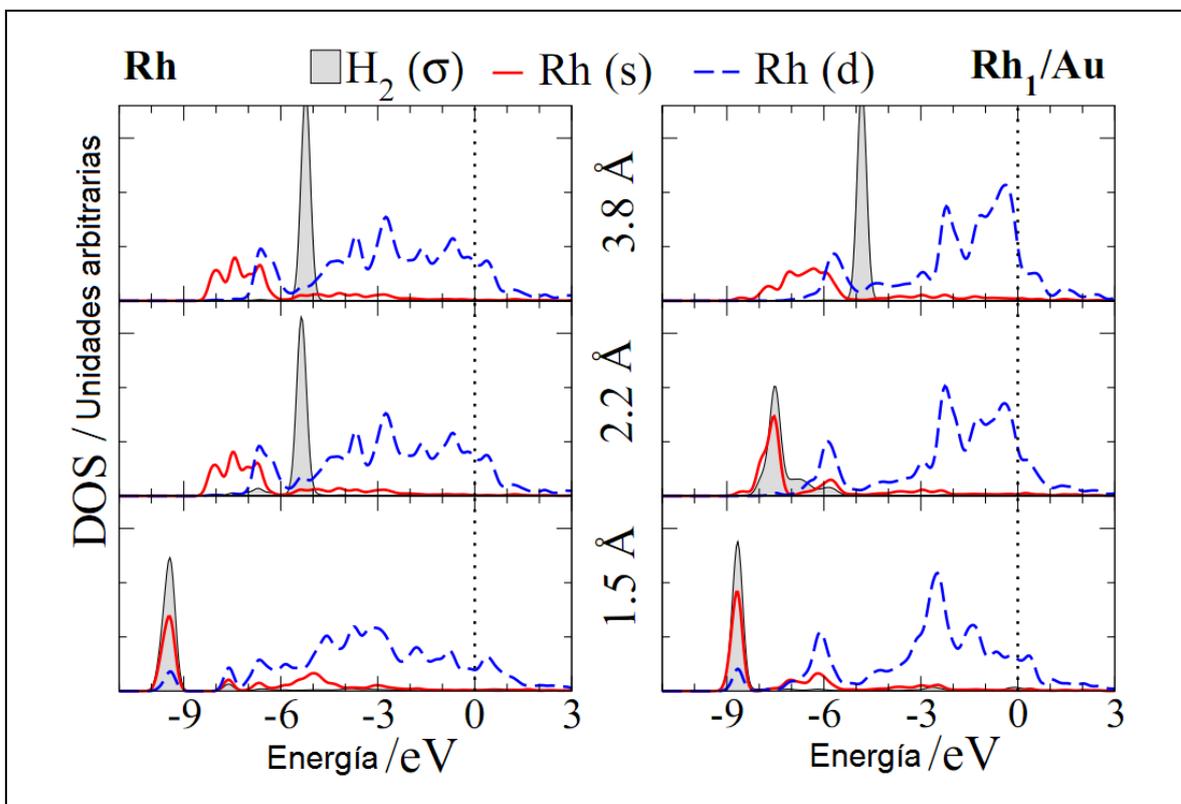


Figura 3.48: Densidad de estados (DOS) proyectada sobre la molécula de H_2 y los estados de los átomos metálicos superficiales. Se comparan tres estados para la disociación del H_2 sobre los sustratos pre-cubiertos de H_s : H_2 lejos de la superficie (3,8 Å), cerca de la superficie (2,2 Å) y justo antes de la ruptura del enlace H_2 (1,5 Å). Los estados s del H_2 y del Rh fueron reducidos en factor de 4 veces, a fin de aumentar la claridad de la imagen.

Como conclusión de los estudios teórico-computacionales realizados, se desprende que el sistema Rh/Au presenta propiedades catalíticas interesantes hacia la HER. En especial, el sistema formado por una monocapa de Rh sobre el sustrato de Au(111) presenta propiedades similares al Pt, a este respecto [152]. Es por esto que resulta interesante para un futuro cercano el estudio de sistemas de baja dimensionalidad, ya sea islas o clusters de Rh sobre sustratos de Au(111), y sus

propiedades electrocatalíticas para determinadas reacciones, como la HER, a través de estudios teóricos como DFT y la teoría de electrocatálisis de Santos-Schmickler, así como mediante técnicas experimentales tales como el análisis de las curvas de Tafel y técnicas de Impedancia Faradaica en base a circuitos equivalentes propuestos para dichas reacciones.

3.5 Anexo del capítulo 3

Sistema Pd/CV

En la sección 3.4 se detallan los estudios teórico-computacionales realizados sobre los sistemas metálicos Rh/Au(111) y Rh/Pd(111), los cuales fueron llevados a cabo durante el transcurso de esta tesis. De los resultados obtenidos a partir de dichos estudios teóricos, se decidió dar énfasis a los sistemas Rh/Au y Rh/Au/CV, dejando el estudio de los sistemas Rh/Pd y Rh/Pd/CV para la investigación postdoctoral. La etapa inicial del análisis de la deposición de Pd sobre CV ya ha sido estudiada por Alvarez y Salinas [153], ambos autores pertenecientes a nuestro grupo de investigación. A continuación se da una breve referencia de la caracterización del sistema Pd/CV, la cual será utilizada más adelante como punto de partida para futuras investigaciones.

Alvarez y Salinas [153], estudiaron la deposición de Pd a partir de una solución $9,5 \cdot 10^{-4}$ M PdCl₂ + 0,1 M Na₂SO₄ + $2,4 \cdot 10^{-2}$ M HCl, pH = 2,6 y T = 298 K usando técnicas electroquímicas clásicas y AFM. La respuesta voltamétrica (figura 3.49) obtenida en el rango $-350 \text{ mV} < E/V < 900 \text{ mV}$, es típica de un proceso de nucleación y crecimiento, sin evidencia de picos indicativos de UPD, lo que sugiere una débil interacción entre el sustrato y el depósito [154]. En el barrido catódico se puede observar un pico a $E = 150 \text{ mV}$, el cual es atribuible a la deposición de Pd sobre el CV. Adicionalmente, se pueden observar picos en el rango $-250 < E/mV < -150$, los cuales son característicos de la adsorción de H sobre partículas de Pd [155, 156], previo a la

reacción de desprendimiento de hidrógeno registrada a $E = -300$ mV. En el barrido en sentido anódico, luego de los picos relacionados con la adsorción y desorción de hidrógeno, se puede observar un pico bien definido a $E = 520$ mV. Dicho pico está relacionado con la oxidación de las partículas de Pd depositadas durante el barrido catódico.

De los estudios cronoamperométricos realizados por Alvarez y Salinas se desprende que la cinética de la electrodeposición de Pd sobre CV puede ser descrita por un modelo de nucleación progresiva sobre sitios activos y crecimiento 3D controlado por difusión. Dichos autores ajustaron los datos cronoamperométricos mediante el modelo cinético propuesto por Heerman & Tarallo [86] y determinaron un valor para el número crítico de átomos de Pd necesarios para formar un centro de nucleación estable desde el punto de vista termodinámico. Dicho valor resultó ser $n_k \cong 0$, lo cual es indicativo, como se halló para el caso del Rh y Au, que una vez depositado un átomo de Pd, este constituye un potencial centro de nucleación.

Las imágenes obtenidas por AFM corroboraron el mecanismo de nucleación progresiva mostrando cristales de Pd irregulares distribuidos sobre la superficie de CV con diferentes tamaños y características morfológicas 3D.

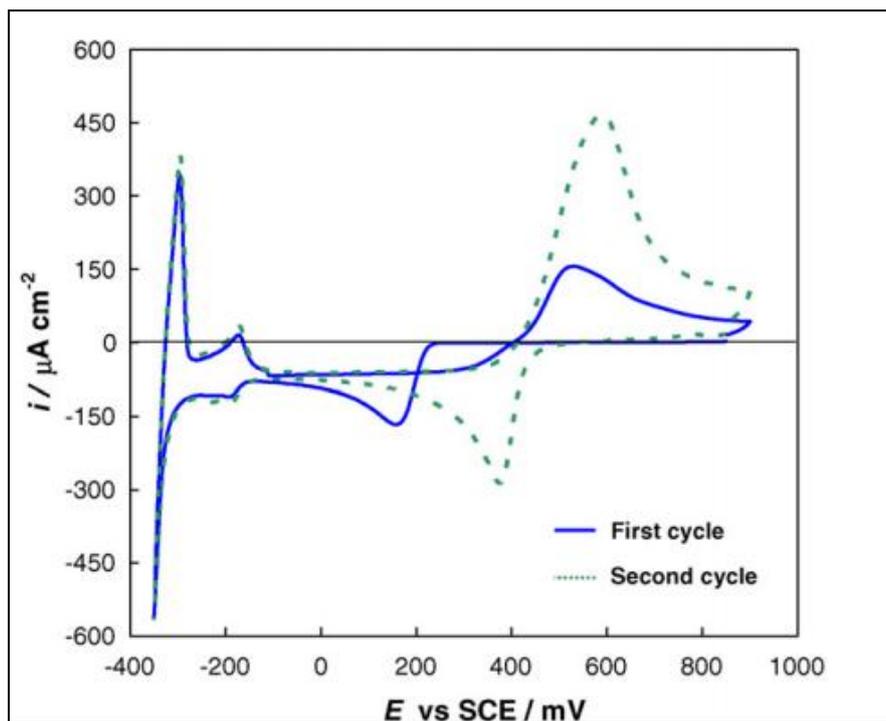


Figura 3.48: Voltametría cíclica para el sistema CV/ 9.5×10^{-4} M PdCl_2 + 0.1M

Na_2SO_4 + 2.4×10^{-2} M HCl (pH 2.6), $T = 298\text{K}$, $|dE/dt| = 10\text{mVs}^{-1}$ [153].

Referencias

1. Mantell C. L., "*Carbon and Graphite Handbook*", John Wiley & Sons, New York (1968).
2. Barsukov I. V., Johnson C. S., Doninger J. E. Barsukov V. Z., "*New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*", Springer (2006).
3. Liu H., Song C., Zhang L., Zhang J., Wang H., Wlikinson D., *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
4. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., *Appl. Catal. A* 173 (1998) 259.
5. Tarasevich M. R., Khruscheva E. I., Conway B. E., Bockris J. O'M., White R. E. (Eds.), "*Modern Aspects of Electrochemistry*", Vol. 19 295-358, (1989).
6. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature* 318 (1985) 162.
7. Iijima S., *Nature* 354 (1991) 56.
8. Rode A. V., Gamaly E. G., Luther-Davies B., *Appl. Phys. A* 70 (2000) 135.
9. Sullivan M. G., Schnyder B., Bärtsch M., Alliata D., Barbero C., Imhof R., Kötz R., *J. of The Electrochem. Soc.*, 147 (7) (2000) 2636.
10. Shi K., Hu K., Wang S., Laub C. Y., Shiu K. K., *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5907.
11. Heiduschka P., Munz A. W., Göpel W., *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2207.
12. Inagaki M., "*New Carbons: Control of Structure and Functions*", Chapter 1, Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
13. Nagaoka T., Fukanage T., *Anal. Chem.* 160 (1988) 2766.
14. Bowers M.L., Yenser B.A., *Anal. Chim. Acta* 243 (1991) 43.
15. Nagaoka T., Yoshino T., *Anal. Chem.* 58 (1986) 1037.

16. Inagaki M., *"New Carbons: Control of Structure and Functions"*, Chapter 3, Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
17. Antonucci P. L., Alderucci V., Giordano N., Cocke D. L., Kim H., *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 58.
18. Conway B. E., *"Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications"*. Kluwer, New York (1999).
19. Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F., *"Active Carbon"*, Chapter 2. Marcel Dekker, New York (1988).
20. Leon y Leon C. A., Radovic L. R., *"Chemistry and Physics of Carbon"*, vol. 24. Marcel Dekker, New York (1997) p. 243.
21. Shi K., Shiu K. K., *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2631–2638.
22. Jenkins G. M. and Kawamura K., *"Polymeric Carbons, Carbon Fiber, Glass and Char."*, University Press, Cambridge (1976).
23. Pontikos N. M. and McCreery R. L., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 324, (1992) 229.
24. McCreery R. L., *"in Electroanalytical Chemistry"*, Vol. 17, A. J. Bard, Editor, p. 221, Marcel Dekker, New York (1991).
25. Kinoshita K., *"Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties"*, Wiley, New York (1988).
26. Dai H.P., Shiu K.K., *J. Electroanal. Chem.* 419 (1996) 7.
27. Bowers M.L., Durfor C.N., Yenser B.A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 580.
28. Anjo D.M., *Anal. Chem.* 61 (1989) 2603.
29. Shiu K.K., Shi K., *Electroanalysis* 10 (1998) 959.
30. Shiu K.K., Shi K., *Electroanalysis* 12 (2000) 134.
31. Shi K., Shiu K.K., *Electroanalysis* 13 (2001) 1319.
32. Zen J.M., Chung H.H., Ilangoan G., Senthil A., *Analyst* 125 (2000) 1139.
33. Chen P., Fryling M.A., McCreery R.L., *Anal. Chem.* 67 (1995) 3115.

34. Chen P., McCreery R.L., *Anal. Chem.* 68 (1996) 3958.
35. Engstrom R.C., Strasser V.A., *Anal. Chem.* 56 (1985) 136.
36. Cabaniss G., Murrphy W.R., Linton P.W., Meyer T.J., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1845.
37. Kepley L.J., Bard A.J., *Anal. Chem.* 60 (1988) 1459.
38. Sundberg K.M., Smyrl W.H., Atanasoska L., Atanasoski R., *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 434.
39. Barbero C., Kotz R., *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1.
40. Sullivan M. G., Schnyder B., Bärtsch M., Alliata D., Barbero C., Imhof R., and Kötz R., *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (7) (2000) 2636.
41. Bowers M.L., Hefter J., Dugger D.L., Wilson R., *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 127.
42. McCreery R.L., in: Bard A.J. (Ed.), "*Electroanalytical Chemistry*", vol. 13, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 221.
43. Barbero C., Silber T.J., Sereno L., *J. Electroanal. Chem.* 248 (1988) 321.
44. Hance G.W., Kuwana T., *Anal. Chem.* 59 (1987) 131.
45. Abdel M., Mohamed Z.F., Fahmy H.M., *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 121.
46. Nagaoka T., Fukunaga T., Yoshino T., *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 453.
47. Sokol, W. F., Evans, D. H., *Anal. Chem.* (1981), 53, 578
48. Nagaoka T., Sakai T., Ogura K., Yoshino T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 1823.
49. Nagaoka T., Uchida Y., Ogura K., *Anal. Chim. Acta* 220 (1989) 269.
50. Nagaoka T., Uchida Y., Ogura K., *Anal. Chim. Acta* 222 (1989) 127.
51. Nagaoka T., Uchida Y., Ogura K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (1989) 3757.
52. Nagaoka T., Katayama M., Fujimoto M., Nakao H., Ogura K., *Anal. Chim. Acta.* 285 (1994) 135.

53. Schulz E. N., Salinas R. D., García S. G., *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 583.
54. Shi K., Hu K., Wang S., Lau Ch-Y., Shiu K-K.; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5907.
55. Dekanski A., Stevanovic J., Stevanovic R., Jovanovic V.M., *Carbon* 39 (2001) 1207.
56. Ting E.Y., Porter M.D., *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 180.
57. Ting E.Y., Porter M.D., *J. Chromatogr. A* 793 (1997) 204.
58. Ting E.Y., Porter M.D., *Anal. Chem.* 67 (1995) 237.
59. Deinhammer R.S., Porter M.D., Shimazu K., *J. Electroanal. Chem.* 387 (1995) 35.
60. Deinhammer R.S., Ting E.Y., Porter M.D., *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 295.
61. Deinhammer R.S., Shimazu K., Porter M.D., *Anal. Chem.* 63 (1991) 1889.
62. Soriaga M.P., Hubbard A.T., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2735.
63. Kano K., Uno B., *Anal. Chem.* 65 (1993) 1088.
64. Shi M., Anson F.C., *Anal. Chem.* 70 (1998) 1489.
65. Brown A.P., Anson F.C., *Anal. Chem.* 49 (1977) 1589.
66. McDermott M.T., McCreery R.L., *Langmuir* 10 (1994) 4307.
67. Engstrom R. C., Strasser V. A., *Anal. Chem.* 56 (1984) 136.
68. Wang J., Lin M. S., *Anal. Chem.* 60 (1988) 1459.
69. Ångstrom R. C., *Anal. Chem.* 54 (1982) 2310.
70. Randin J. P., Bard J., (Ed.), "*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*", vol. 7. Marcel Dekker, New York (1976) p. 22.
71. Olender H., O'Grady W. E., Isaacs H. S., Srinivasan S., Tseung A. C. C., *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 135.
72. Jovanovic V. M., Terzic S., Tripkovic A. V., Popovic K. Dj., Lovic J. L., *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1254.
73. Marsh J. H., Orchard S. W., *Carbon* 30 (1992) 895.

74. Gloaguen F., Léger J. M., Lamy C., *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1052.
75. Dekansky A., Stevanovic J., Stevanovic R., Nikolic B. Z., Jovanovic V. M., *Carbon* 39 (2001) 1195.
76. Musameh M., Lawrence N. S., Wang J., *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 14.
77. McCreery R. L., Bard A. J., (Ed.), "*Electroanalytical Chemistry, a series of advances*", vol. 17. Marcel Dekker, New York (1980) p. 223.
78. Yang Y., Lin Z. G., *J. Electroanal Chem.* 364 (1994) 23.
79. Pletcher, D., Urbina, R.I., *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 137.
80. Pletcher, D., Urbina, R.I., *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 145.
81. Brylev O., Sarrazin M., Roué L., Bélanger D., *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6237.
82. Arbib M., Zhang B., Lazarov V., Stoychev D., Milchev A., Buess-Herman C., *J. of Electroanal. Chem.* 510 (2001) 67.
83. Kibler L.A., Kleinert M., Kolb D.M., *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 249.
84. Palomar-Pardavé M., Miranda-Hernandez M., Gonzáles I., Batina N., *Surfa. Sci.* 399 (1998) 80.
85. Brylev O., Roué L., Bélanger D., *J. of Electroanal. Chem.* 581 (2005) 22.
86. Heerman L., Tarallo A., *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
87. Bewick A., Fleischmann M., Thirskrans H. R., *Trans. Faraday Soc.* (1962) 58 2200.
88. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G., *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 267.
89. Brylev O., Sarrazin M., Bélanger D., Roué L., *Applied Catalysis B: Enviromental* 64 (2006) 243-253.
90. Scharifker B., Hills G., *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
91. Holzle, M.H., Retter, U., Kolb, D.M., *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 101.
92. Milchev A., Stoyanov S., Kaishev R., *Thin Solid Films* 22 (1974) 255.
93. Milchev A., Stoyanov S., *J. Electroanal. Chem.* 72 (1976) 33.

94. Milchev A., Tsakova V., *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 301.
95. Milchev A., Michailova E., Lesigiarska I., *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 407.
96. Palomar-Pardavé M., Gonzales I., Batina N., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3545.
97. Klapetek, P., Nečas D., Anderson C., *Gwyddion User Guide*, <http://gwyddion.net>, (2009).
98. Ueda M., Dietz H., Anders A., Kneppel H., Meixner A., Plieth W., *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2539.
99. Schmidt, U.; Donten, M.; Osteryoung, J. G. *J. Electrochem. Soc.* (1997), 144, 2013.
100. El-Deab, M. S., *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3720.
101. Finot, M. O., Braybrook, G. D., McDermott, M. T., *J. Electroanal. Chem.* 466 (1999) 234.
102. Horvath A.L., *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions*, Ellis Harwood, New York, 1985
103. Altman E. I., Colton R. J., *Surf. Sci. Letters* 304 (1994) L400.
104. Bauer E., Kristall Z., 110 (1958) 372; E. Bauer and J. H. Van der Merwe, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3657.
105. Chambliss D. D., Wilson R. J., Chiang S., *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1993) 1992.
106. Chambliss D. D., Johnson K. E., Wilson R. J., Chiang S., *J. Magn. Magn. Mater.* 121 (1993) 1.
107. Nielsen L. P., Besenbacher F., Stensgaard I., Laegsgaard E., Engdahl C., Stoltze P., Jacobsen K. W., Nørskov, J.K., *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 754.
108. Magnussen O.M., Hageböck J., Hotlos J., Behm R.J., *Faraday Discuss.* 94 (1992) 329.
109. Hölzle M.H., Zwing V., Kolb D.M., *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1237.

110. Dretschkow Th., Wandlowski Th., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 749.
111. Appleby, A. J.; Chemla, M.; Kita, H.; Bronoel, G. "*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*"; Bard, A., Ed.; 1982; Vol. IX.
112. Pérez J., Gonzales E. R., Villullas H. M., *J. Phys. Chem. B* (1998), 102, 10931.
113. Doubova, L. M.; Daolio, S.; Trasatti, S. 19 *2nd Electrochem. Soc. Meeting*, 48th ISE Meeting, Paris, 1997, Abstract 1056.
114. Brug, G. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluters, J. H.; Hamelin, A. *J. Electroanal. Chem.* (1984), 81, 245.
115. Conway, B. E.; Bai, L. J. *Electroanal. Chem.* (1986), 198, 149.
116. Cahan, B. D.; Villullas, H. M.; Yeager, E. B. *J. Electroanal. Chem.* (1991), 306, 213.
117. Perez, J.; Villullas, H. M.; González, E. R. *J. Electroanal. Chem.* (1997), 435, 179.
118. Wolfschmidt H., Bussar R., Stimming U., *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 374127.
119. Bockris J. O'M. and Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry, Vol. 2*, Plenum Press, New York 1970.
120. Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 39, 163 (1972).
121. Zhou X-S., Dong Z-R., Zhang H-M., Yan J-W., Gao J-X., Mao B-W., *Langmuir* 23, (2007), 6819.
122. Santos E., Quaino P., Schmickler W., *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4346.
123. Gsell M., Menzel P. J., *D. Science* 280 (1998) 5364.
124. Jakob, P., Gsell, M., Menzel, D., *The Journal of Chemical Physics* 114 (2001) (22) 10075.
125. Pandelov, S., Stimming, U., *Electrochim. Acta* 52 (18) (2007) 5548.

126. Köntje, C., Kibler, L., Kolb, D., *Electrochim. Acta* 54 (14) (2009) 3830.
127. Meier J., Friedrich K.A., Stimming U., *Faraday Disc.* 121 (2002) 365.
128. Inukai, J.; Ito, M. *J. of Electroanal. Chem.* 358 (1-2) (1993) 307.
129. Attard, G. A., Price, R., Al-Akl, A., *Surface Science* 335 (1995) 52.
130. Gómez, R., Rodes, A., Pérez, J. M., Feliu, J. M., Aldaz, A., *Surf. Sci.* 326 (3) (1995) 202.
131. Gómez, R., Rodes, A., Pérez, J. M., Feliu, J. M., Aldaz, A., *Surf. Sci.* 344 (1-2) (1995) 85.
132. Yanagita, H., Fujioka, H., Aruga, T., Takagi, N., Nishijima, M., *Surf. Sci.* 441 (2-3) (1999) 507.
133. Mann, S., Seto, T., Barnes, C., King, D., *Surf. Sci.* 261(1-3) (1992) 155.
134. Wilke, S., Natoli, V., Cohen, M. H., *The J. of Chem. Phys.* 112 (22) (2000) 9986.
135. Santos E., Hindelang P., Quaino P., Schulz E. N., Soldano G., Schmickler W., *Chem. Phys. Chem.*, 12, 12, (2011), 2274–2279.
136. Jerkiewicz, G., *Progress in Surface Science* 57(2) (1998) 137.
137. Santos E. , Schmickler W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 8262.
138. Santos E., Lundin A., Pötting K., Quaino P., Schmickler W., *Phys. Rev B* 79 (2009) 235.
139. Groß A., *"Theoretical Surface Science"*, Springer Verlag, Heidelberg, (2009), p. 255.
140. Altman E. I. and Colton R. J., *Surf. Sci. Lett.*, (1994), 304, L406.
141. Michaelides A., *Appl. Phys. A: Solid Surf.*, (2006), 85, 415.
142. Vitas L., Ruban A. V., Skriver H. L. and Kollar J., *Surf. Sci.*, (1998), 411,186.
143. Colonell, J. I., Curtiss, T. J., Sibener, S. J., *Surface Science* 366 (1) (1996) 19.
144. Hammer, B., Nørskov, J. K., *Surf. Sci.* 343(3) (1995 A) 211

145. Hammer, B., Nørskov, J. K., *Nature* 376 (1995 B) 238.
146. Nørskov, J.K., Bligaard T., Logadottir A., Kitchin J.R., Chen J.G., Pandalov S., Stimming, U., *J. Electrochem. Soc.* J23 (2005) 152.
147. Rothenberg, G., "*Catalysis: Concepts and Green Applications*". Wiley-VCH. (2008) p. 65. ISBN 3527318240.
148. Marcus, R.A., *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966.
149. Schmickler W., Santos E., *Interfacial Electrochemistry*, Springer, Heidelberg, (2010) ch. 10.
150. Arboleda, N. B., Kasai, H., *Surf. Interface Anal.* 40 (6-7) (2008) 1103.
151. Resch, C., Berger, H., Rendulic, K., Bertel, E., *Surface Science* 316 (3) (1994) L1105.
152. Soldano G., Schulz E. N., Salinas D. R., Santos E., Schmickler W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 16437.
153. Alvarez A. E., Salinas D. R., *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3714.
154. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, 1996.
155. Züttel A., Nützenadel Ch., Schmid G., Emmenegger Ch., Sudan P., Schlapbach L., *Appl. Surf. Sci.* 571 (2000) 162.
156. Millet P., Srour M., Faure R., Durand R., *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 478.

Capítulo 4

"La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad."

Julio Verne (1828-1905) Escritor francés.

Capítulo 4

Conclusiones y líneas futuras de trabajo

En este trabajo de tesis se investigó la formación por vía electroquímica de estructuras mono- y bi-metálicas (Rh, Au, Rh/Au) soportadas sobre CV y sustratos monocristalinos de Au(111). Dichos electrodos fueron luego evaluados cualitativamente, desde el punto de vista de su poder catalítico hacia la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Desde el punto de vista teórico-computacional se evaluó la catálisis de superficies de Rh/Au(111) y Rh/Pd(111). A partir de los resultados presentados en el capítulo 3 se puede concluir que:

- a) La activación electroquímica del sustrato de CV mediante ciclados de potencial en medio ácido, aumenta la rugosidad y el área superficial del material, logrando una distribución y tamaño de partículas más uniforme.
- b) La electrodeposición de Rh sobre CV sin activación siguió un mecanismo diferente al observado sobre CV pre-activado. En el primer caso se observó una nucleación de tipo 3D progresivo controlado por difusión, para todo el rango de potenciales estudiados. En el segundo caso, el mecanismo consistió en la formación inicial de islas 2D a tiempos cortos, seguida de una nucleación 3D a tiempos más largos. Para la electrodeposición de Au sobre CV, los resultados indicaron una nucleación 3D de tipo instantáneo, mientras que el sistema Rh/Au/CV presentó un mecanismo de nucleación seguido de crecimiento rápido de los cristales formados.
- c) Del estudio cinético y mediante el uso de la teoría atomística de la nucleación, se demostró que sólo es necesario un átomo de Rh sobre el sustrato de CV para obtener un centro de nucleación estable desde el punto de vista termodinámico. Este es también el caso de la deposición de Au sobre CV.

- d) El estudio AFM de los cristales de Rh sobre CV y CVA obtenidos mediante la técnica del pulso simple de potencial, muestra que la morfología de los depósitos obtenidos en cada caso es notablemente distinta. Los depósitos bi-dimensionales presentan una distribución sesgada hacia tamaños pequeños de cristalitas, mientras que los depósitos tridimensionales presentan distribuciones de tamaño de tipo normal Gausiana. Adicionalmente, en el caso de Rh sobre CVA, la nucleación y crecimiento 3D es de tipo instantánea, observándose así depósitos más uniformes que en el caso sin activación.
- e) Los análisis de AFM de los cristales formados sobre sustratos de CV, con y sin pre-tratamiento aplicando la técnica del doble pulso potencioestático, revelaron que dicha técnica afecta considerablemente la morfología de los depósitos obtenidos, respecto a los casos estudiados de depósitos realizados mediante escalones simples de potencial. Dicha observación podría permitir en estudios futuros, el desarrollo de superficies catalíticas diseñadas morfológicamente a escala nanométrica mediante el control cuidadoso de los parámetros de deposición.
- f) Los estudios teóricos computacionales realizados, muestran que una monocapa de Rh sobre un sustrato de Au(111) aumenta considerablemente el poder catalítico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, respecto a aquel mostrado por ambos metales por separado. El poder electrocatalítico de una monocapa de Rh sobre Au(111) resultó ser comparable a aquel presentado por el Pt.

Basado en los resultados obtenidos en el capítulo 3 y en su interpretación, se propone como continuidad del tema investigado en la presente tesis, trabajar en primera instancia, sobre la catálisis de la reacción de desprendimiento y oxidación de hidrógeno (HER y HOR) usando catalizadores metálicos consistentes en monocapas, sub-monocapas y clusters de Rh depositadas sobre sustratos de CVA, Au(111) y

Pd(111), desde el punto de vista experimental y teórico, así como sustratos de Ag(111). Se determinará la influencia de estas estructuras, formadas controlando el potencial aplicado y el tiempo de polarización, sobre la reactividad superficial.

La morfología de las islas de Rh será evaluada empleando el análisis de imágenes STM o AFM in-situ, determinando el número de islas y la distribución de tamaños.

Se determinarán los parámetros cinéticos de las reacciones de desprendimiento y oxidación de hidrógeno, evaluando de este modo la posibilidad de cambios en el mecanismo de reacción. Estos estudios se complementarán con el análisis del mecanismo de reacción, empleando espectroscopia de impedancia faradaica (EIS) sobre la base de circuitos equivalentes ya propuestos para los mecanismos de reacción posibles.

A fin de contar con una explicación teórica para la mayor o menor reactividad que pudieran presentar los sistemas estudiados, se obtendrán los parámetros cinéticos y energéticos para las reacciones de desprendimiento y oxidación de hidrógeno, empleando las técnicas de simulación utilizando el método del funcional de densidad de estados (DFT) y Montecarlo Cinético (MC). Este último método se utilizará para simular efectos térmicos. Estos resultados serán utilizados como parámetros de entrada en los cálculos aplicando la teoría de electrocatálisis de Santos-Schmickler para las reacciones de transferencia de carga en ambientes electroquímicos reales en presencia de solvente.

Un plan de trabajo considerando estos aspectos ya ha sido propuesto para ser llevado a cabo en el transcurso de la beca post-doctoral otorgada por el CONICET. A su vez se cuenta con propuestas de colaboración científica bi-laterales por parte del Dr. Wolfgang Schmickler y la Dra. Elisabeth Santos, del grupo de química teórica de la Universidad de Ulm Alemania, y el IFEG de la Universidad de Córdoba, Argentina,

además de una beca de la Unión Europea (ELCAT), a fin de realizar los desarrollos teórico-computacionales en esta etapa.

Apéndice

“Somos como mariposas que revolotean por un día y creen que es para siempre”.

Carl Sagan (1934-1996)

Apéndice

A.1 Integral de Dawson y el parámetro $\Phi(x)$ del modelo de Heerman y Tarallo.

El parámetro $\Phi(x)$ está directamente relacionado con la integral de Dawson (ecuación A.1.1), la cual se relaciona directamente con la función de error (ecuación A.1.2), a través de la relación dada en la ecuación A.1.3:

$$Dawson(x) = e^{-x^2} \left(\int_0^x e^{t^2} dt \right) \quad (\text{A.1.1})$$

$$erf(x) = 2 \cdot \left(\int_0^x e^{-t^2} dt \right) / \sqrt{\pi} \quad (\text{A.1.2})$$

$$Dawson(x) = \frac{-1/2 I \sqrt{\pi} erf(Ix)}{e^{x^2}} \quad (\text{A.1.3})$$

donde $I^2 = -1$ es la base de los números imaginarios. Cabe aclarar que tanto la $erf(x)$ como la función $Dawson(x)$ no poseen solución analítica y ambas deben ser calculadas exclusivamente mediante métodos numéricos.

La Figura A.1 muestra la función de $\Phi(x)$ calculada con rutinas avanzadas de integración numérica del programa de matemática simbólica Maple 12®, de acuerdo a la ecuación 3.5, versus su aproximación polinomial (ecuación A.1.4) para un intervalo genérico de la variable x . En la misma se puede apreciar la diferencia en la predicción de los valores de la función de Dawson entre ambos métodos, especialmente a pequeños valores de la variable x , que corresponden a pequeños valores de la variable tiempo en los transientes experimentales.

$$\phi(x) \cong \frac{0,52089275 - 1,2068142(Ax)^{0,5} + 1,185724Ax - (0,51314213e^{-1} / (Ax)^{0,5})}{1 - 1,2068142(Ax)^{0,5} + 1,185724Ax} \quad (\text{A.1.4})$$

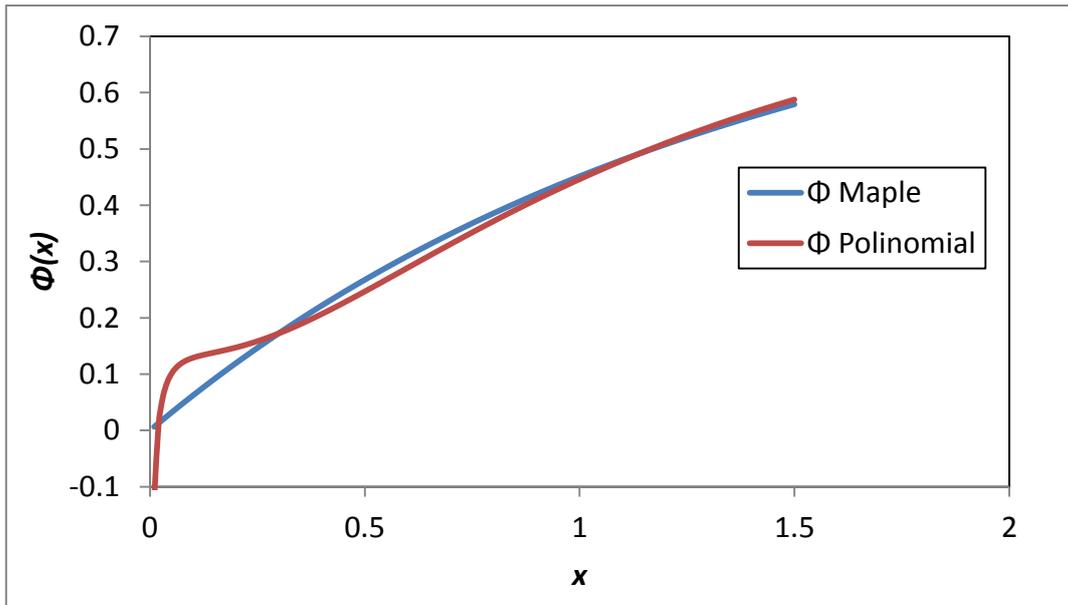


Figura A.1: Comparación entre el cálculo por aproximación polinomial de $\phi(x)$ y la aproximación optimizada del programa Maple 12 de matemática simbólica. Se utilizó un valor genérico del parámetro cinético A de $0,96 \text{ s}^{-1}$.

A.2 Análisis de imágenes de microscopía de barrido por sondas o SPM mediante el filtro “Watershed”.

El algoritmo de “Watershed” es empleado usualmente en el procesamiento de imágenes para la determinación de mínimos locales y segmentación de imágenes. Como el problema de localizar la posición de los granos puede ser interpretado como un problema de mínimos locales en una superficie, este algoritmo puede ser usado con propósitos de segmentación o marcado de granos [1].

A continuación se describe el análisis de una imagen de AFM en dos etapas, mediante el algoritmo de "watershed" utilizado a lo largo de la presente tesis. Por conveniencia, se tratarán los datos en la dirección z en forma invertida a la hora de describir el algoritmo (i.e. las puntas de los granos conforman mínimos locales). La figura A.2 muestra las dos etapas aplicadas al análisis de una imagen SPM:

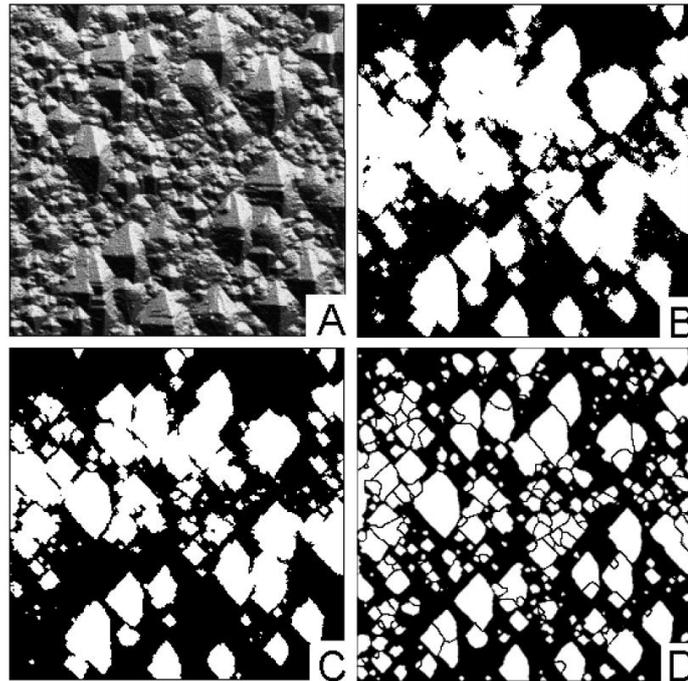


Figura A.2: Imagen de estructuras de tipo grano (a) resultados correspondientes utilizando el filtro por "umbral" (Threshold en inglés) (b), curvatura por umbral (c), filtro "watershed" (d) algoritmo. Con el algoritmo de "watershed" es posible segmentar aún más la imagen que con otras técnicas de análisis como la técnica del "threshold" [1].

1. En cada punto de la superficie se depositó una "gota virtual de agua". En el caso en que la gota no se encuentre en un mínimo local, la misma seguirá el camino más empinado a fin de minimizar su energía potencial. De esta forma la gota llenará parcialmente el mínimo local con su volumen. Este procedimiento es repetido varias veces obteniéndose como resultado un sistema de "lagos" llenando las depresiones formadas por la imagen invertida. Finalmente el área de cada "lago" es evaluada y los más pequeños son removidos bajo la presunción de estar formados por mínimos originados por ruido. Los lagos más grandes fueron utilizados para evaluar las posiciones de los granos en la imagen de AFM (figura A.2).
2. Los granos encontrados en el paso 1 fueron marcados, cada uno, con un número distinto. Las "gotas de agua" continúan cayendo en la superficie, llenando los mínimos locales. Como los granos ya han sido identificados y marcados en el paso

1, se puede presentar cualquiera de las cinco situaciones siguientes al llegar una "gota" a un mínimo local:

- a. La "gota" llega a un grano previamente marcado. En este caso la gota pasa a ser parte del grano.
- b. La gota llega a una zona donde ningún grano ha sido encontrado, pero que se encuentra en la vecindad de un grano previamente marcado. En este caso la "gota" pasa a ser parte del grano en cuestión.
- c. La "gota" llega a una zona donde no se ha encontrado ningún grano, y no existen granos en la vecindad inmediata. En este caso la "gota" no es marcada.
- d. La gota llega a una zona donde ningún grano ha sido encontrado, pero existen más de dos granos encontrados en la vecindad del mismo. En este caso la "gota" pasa a formar parte de la frontera entre granos.
- e. La "gota" llega a un lugar marcado como frontera entre granos. En este caso la misma pasa a formar parte de la frontera.

De esta forma, el algoritmo de "watershed" puede identificar granos individuales junto con su volumen.

A.3 Parámetros de rugosidad unidimensionales.

Los parámetros de rugosidad estandarizados fueron evaluados mediante la herramienta de rugosidad del programa Gwyddion. Las definiciones utilizadas para cada parámetro se detallan a continuación [1]. En las siguiente formulas asumiremos que el valor medio de la variable r_j es 0, i.e. se cumple que:

$$r_j = z_j - \bar{z} \quad (\text{A.3.1})$$

A.3.1 Parámetros de amplitud de rugosidad:

Rugosidad Promedio, R_a

Estándares: ASME B46.1-1995, ASME B46.1-1985, ISO 4287-1997, ISO 4287/1-1997.

Media aritmética de la rugosidad de todos los puntos del perfil de una línea media a lo largo de la longitud de evaluación:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (\text{A.3.2})$$

Raíz cuadrada media de la rugosidad, R_q

Estándares: ASME B46.1-1995, ISO 4287-1997, ISO 4287/1-1997.

Promedio de las desviaciones de altura tomadas sobre la longitud de evaluación y medidas a través de una línea media:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (\text{A.3.3})$$

Altura máxima del perfil, R_t

Estándares: ASME B46.1-1995, ISO 4287-1997.

Máxima altura de pico a pico-valle. Valores absolutos entre los picos más altos y bajos registrados lo largo de la línea de evaluación.

$$R_t = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right| + \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right| \quad (\text{A.3.4})$$

Máxima profundidad de valle en el perfil, R_v , R_m

Estándares: ASME B46.1-1995, ASME B46.1-1985, ISO 4287-1997, ISO 4287/1-1997.

Valle más profundo. La profundidad del valle más hondo a lo largo de la longitud de evaluación.

$$R_v = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right| \quad (\text{A.3.5})$$

Máxima altura de pico en el perfil, R_p

Estándares: ASME B46.1-1995, ASME B46.1-1985, ISO 4287-1997, ISO 4287/1-1997.

Altura del pico más alto registrado a lo largo de la línea de evaluación.

$$R_p = \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right| \quad (\text{A.3.6})$$

Máxima altura promedio en el perfil, R_{tm}

Estándares: ASME B46.1-1995, ISO 4287-1997.

Rugosidad promedio pico-valle determinada por la diferencia entre el pico más alto y el valle más bajo dentro de varias muestras en la longitud de evaluación.

$$R_{tm} = R_{vm} + R_{pm} \quad (\text{A.3.7})$$

donde R_{vm} y R_{pm} se definen más adelante en esta sección.

Máxima profundidad de valle promedio, R_{vm}

Estándares: ISO 4287-1997.

Profundidad promedio de valle basada en un pico por muestreo. El valle más profundo es encontrado en cinco muestras de longitud ($m=5$) y luego se promedia.

$$R_{vm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m R_{vi} \quad (\text{A.3.8})$$

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

Altura máxima promedio de pico en el perfil, R_{pm}

Estándares: ISO 4287-1997.

Altura promedio de pico basada en un pico por muestreo. El pico más alto es localizado en cinco muestreos ($m=5$) y luego es promediado.

$$R_{pm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m R_{pi} \quad (\text{A.3.9})$$

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

A.4 Determinación de la etapa determinante de la velocidad de reacción (edvr) en función de las pendientes de Tafel.

La ecuación de Butler-Volmer provee una relación matemática entre el sobrepotencial y la densidad de corriente:

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha)\eta f} - e^{-\alpha\eta f} \right] \quad (\text{A.4.1})$$

donde α es el coeficiente de transferencia, η el sobrepotencial en V y $f = F/RT$. A bajos sobrepotenciales ($\eta < 10$ mV), la ecuación A.5.1 se reduce a $R_{ct} = 1/i_0 f$, donde R_{ct} es la resistencia a la transferencia en el electrodo. A altos sobrepotenciales ($\eta > 50$ mV) la ecuación A.5.1 puede ser reformulada en la forma $\eta = a + b \cdot \log(i)$ la cual es conocida como la ecuación de Tafel.

La figura A.3 muestra la forma gráfica presentada por la ecuación de Butler-Volmer.

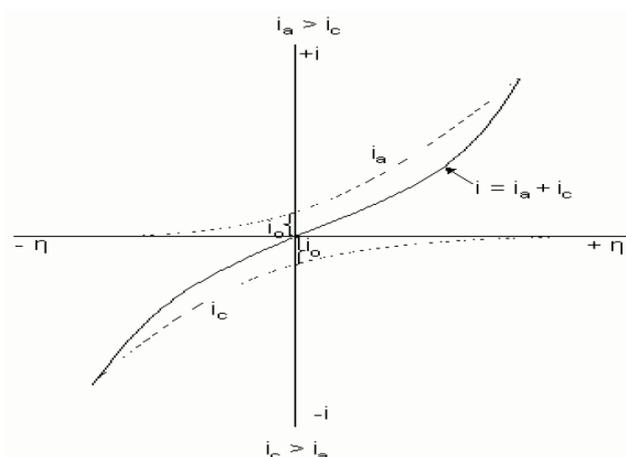


Figura A.3: Gráfica de la ecuación de Butler-Volmer. Las líneas punteadas representan la descomposición de la densidad de corriente en corriente anódica y catódica.

La figura A.4 muestra una gráfica de Tafel típica, a partir de la cual se pueden obtener los parámetros i_0 y α . Este último parámetro se desprende del valor de la pendiente en la porción lineal de la gráfica y está relacionada con el mecanismo de la reacción.

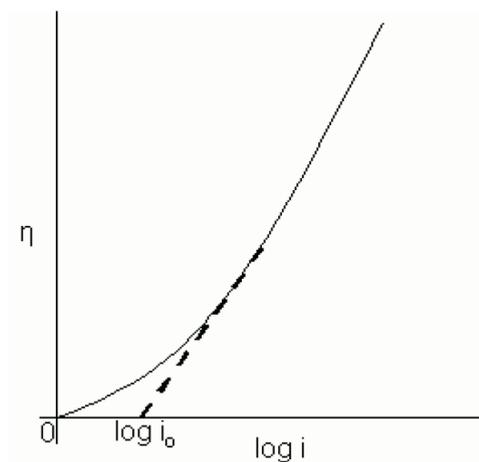


Figura A.4: Gráfica genérica de Tafel con los parámetros i_0 y α .

En las reacciones de múltiples etapas es necesario determinar la etapa determinante de la velocidad de reacción (**edvr**). Una reacción de múltiples etapas del tipo $A + ne^- \leftrightarrow z$ puede ser escrita de la forma:



donde γ_c : Número de pasos de transferencia de carga previos a la **edvr**, y $\gamma_a = n - \gamma_c - r$ es el número de transferencias de carga luego de la **edvr**.

La ecuación de Butle-Volmer (ecuación A.4.1) puede ser re-escrita para un mecanismo de múltiples etapas en la siguiente forma:

$$i = i_0 [e^{\alpha_a \eta f} - e^{-\alpha_c \eta f}] \quad (\text{A.4.8})$$

donde α_a y α_c son los coeficiente de transferencia anódico y catódico respectivamente.

$$\alpha_a = \gamma_a / \nu + r - r \cdot \beta \quad (\text{A.4.9})$$

$$\alpha_c = \gamma_c / \nu + r \cdot \beta \quad (\text{A.4.10})$$

generalmente con β entre 0 y 1, y α entre 0 y 3.

La HER es una reacción de múltiples pasos (ver ecuaciones 1.2 a 1.4, capítulo 1), cuyo mecanismo involucra una **edvr** que puede ser determinada mediante el análisis de las curvas de Tafel obtenidas experimentalmente. El valor de los coeficientes de transferencia puede ser teóricamente predicho para una **edvr** propuesta. Luego se pueden calcular las pendientes de Tafel correspondientes y compararlas con las obtenidas de manera experimental. Las pendientes de Tafel pueden ser calculadas de forma teórica mediante el siguiente procedimiento:

Caso 1: Sea la reacción de Volmer (ecuación 1.2 capítulo 1) la **edvr**. En la ecuación A.4.10, los siguientes valores pueden ser reemplazados: $\gamma_c = 0$, $\nu = 1$, $r = 1$, $\beta = 1$, siendo por lo tanto, de acuerdo a la ecuación A.4.10, $\alpha_c = \frac{1}{2}$. Luego la pendiente de Tafel resultante es:

$$\frac{d\eta}{d \log_{10}(i)} = \frac{0,059}{\alpha_c} \cong -120 \text{ mV/dec.} \quad (\text{A.4.11})$$

Caso 2: Sea la reacción de Heyrowski (ecuación 1.3 capítulo 1) la **edvr**. En este caso $\gamma_c = 1$, $\nu = 1$, $r = 1$, $\beta = 1/2$, siendo por lo tanto, de la ecuación A.4.10 se desprende que $\alpha_c = 1,5$. Luego, la pendiente de Tafel teórica resultante es:

$$\frac{d\eta}{d \log_{10}(i)} = \frac{0,059}{\alpha_c} \cong -40 \text{ mV/dec.} \quad (\text{A.4.12})$$

Caso 3: Sea la reacción de Tafel (ecuación 1.4 capítulo 1), la **edvr**, entonces $\gamma_c = 2$, $\nu = 1$, $r = 0$, $\beta = 1/2$, por lo tanto, de la ecuación A.4.10 se deduce que $\alpha_c = 2$, resultando así en una pendiente de Tafel teórica de:

$$\frac{d\eta}{d \log_{10}(i)} = \frac{0,059}{\alpha_c} \cong -30 \text{ mV/dec.} \quad (\text{A.4.13})$$

A.5 Detalles Computacionales.

Cálculos basados en primeros principios.

Todos los cálculos se realizaron mediante el programa DACAPO [2], el cual es un programa desarrollado por la “Denmark Technical University”, basado en la teoría DFT. Las interacciones electrón-ion fueron contabilizadas mediante la utilización de “ultrasoft pseudopotentials” [3], mientras que los electrones de valencia fueron tenidos en cuenta mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la versión de Perdew y Wang [5,6]. Se tuvo especial cuidado en la parametrización del “energy cut-off” y del muestreo de puntos “k” en la zona de Brillouin, basados en la grilla de Monkhorst-Pack [6]. Ambos parámetros fueron incrementados sistemáticamente hasta que la diferencia en la energía absoluta fue menor a 10 meV. Se encontró que un valor de 450 eV para el parámetro “energy cut-off”, y una grilla de 8x8x1 para los puntos “k”, satisfacen este criterio de convergencia. Para las relajaciones computadas, se obtuvo la convergencia cuando las fuerzas totales fueron menores a 0,01 eV/Å. Los cálculos con spin confirmaron que los sistemas aquí estudiados no presentan propiedades magnéticas.

Modelado de las superficies estudiadas.

Las constantes de red (a_0) fueron calculadas de las distancias de equilibrio de una celda FCC periódica. Los valores calculados fueron: 3,83 Å para el Rh, 3,99 Å para el Pd y 4,18 Å para el Au. Estos valores se encuentran cercanos a los valores reportados experimentalmente por otros autores [7]: 3,80 Å, 3,88 Å y 4,07 Å respectivamente.

Con el fin de seleccionar el espesor de los bloques (“slabs”) monometálicos, se calculó el valor de la energía superficial para N “slabs”, dada por la ecuación A.5.1:

$$\sigma = (E_{Slab(N)} - N \cdot E_{Bulk}) / 2 \quad (\text{A.5.1})$$

donde, $E_{Slab(N)}$ es la energía de un "slab" de N monocapas, E_{Bulk} es la energía del "bulk" calculada por átomo. Se encontró que luego de 4 "slabs", la diferencia en los valores de σ calculados para dos "slabs" sucesivos de N y N+1 monocapas, era menor a 0,02 eV, por lo que se decidió trabajar con 4 "slabs" para el resto de los cálculos. La tabla A.5.1 muestra los cálculos de σ realizados para distintos espesores de "slabs", mostrándose en negrita el valor de N = 4, para el cual el criterio de convergencia de 0,02 eV es alcanzado.

Tabla A.5.1: Energía superficial (σ) en función del número de capas del "slab", para superficies de Rh, Pd y Au, fcc (111).

| | <i>Pd</i> | <i>Rh</i> | <i>Au</i> |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| <i>N</i> | σ /eV | σ /eV | σ /eV |
| 3 | 0,572 | 0,812 | 0,348 |
| 4 | 0,559 | 0,824 | 0,350 |
| 5 | 0,558 | 0,818 | 0,352 |
| 6 | 0,567 | 0,817 | 0,354 |
| 7 | 0,554 | 0,815 | 0,351 |

En todos los casos, sólo las dos últimas capas fueron relajadas, dejándose fijas las restantes en sus posiciones en el "bulk". Adicionalmente, se realizaron cálculos para el Rh expandido con el a_0 del Au (Rh@Au) y el del Pd (Rh@Pd), a fin de estudiar el efecto estérico de esta expansión, de manera separada al efecto electrónico presente al depositar monocapas de un metal sobre otro distinto. Para los sistemas Rh/Au y Rh/Pd, se mantuvieron fijas las dos primeras monocapas de los sustratos (Au o Pd), mientras que se dejaron relajar las dos capas más cercanas a la primera monocapa de Rh, junto con todas las capas de Rh depositadas (hasta 5 capas). El mismo procedimiento se aplicó para el caso de H adsorbido en sitios de alta simetría. En todos los casos se utilizó un vacío equivalente a 5 capas.

Modelado de la cinética de la reacción de H.

Se le permitió a la molécula de H₂ relajarse lateralmente en un plano paralelo y a distintas distancias de la superficie, a la cual se le mantuvieron fijas sus dos primeras capas. Se le permitió relajarse al resto de las capas, incluyendo la monocapa de H adsorbido para el caso de una superficie pre-cubierta. Se aplicó el mismo procedimiento para el caso del H atómico. En este caso, la distancia máxima computada del H a la superficie fue de 2,4 Å, distancia a la cual el átomo no es magnético, por lo tanto el spin no fue incluido en los cálculos.

Para denotar las distintas configuraciones adoptadas por la molécula de H, se utilizó una nomenclatura basada en tres letras. La primera letra indica la posición del primer átomo, la segunda la posición del centro de masa de la molécula y la tercera la posición del tercer átomo, respecto a los sitios de alta simetría de la superficie, i.e.: hcp-top-fcc (h-t-f), bridge-top-bridge (b-t-b), hcp-bridge-fcc (h-b-f) y top-bridge-top (t-b-t).

A.6 Definición de los estadísticos utilizados para el análisis de las imágenes AFM.

Los estadísticos calculados en la sección 3.2.1 del capítulo 3, dan una idea cuantitativa de cuán cercanas o lejanas de una distribución de tipo normal Gaussiana se encuentran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas.

El coeficiente adimensional de curtosis indica cuán “plana” o “puntiaguda” es la distribución respecto de la distribución normal estandarizada. Un valor de curtosis negativo indica una distribución más “chata”, mientras valores positivos indican distribuciones más “puntiagudas”. Un valor de curtosis nulo indica una coincidencia perfecta con la distribución normal Gaussiana.

El coeficiente adimensional de asimetría es un indicador que permiten establecer el grado de simetría (o asimetría) que presenta una distribución de probabilidad de una variable aleatoria. Como eje de simetría consideramos una recta paralela al eje de

ordenadas que pasa por la media aritmética de la distribución. Si una distribución es simétrica, existe el mismo número de valores a la derecha que a la izquierda de la media, por lo tanto, el mismo número de desviaciones con signo positivo y signo negativo. Decimos que hay asimetría positiva (o a la derecha) si la "cola" a la derecha de la media es más larga que la de la izquierda, es decir, si hay valores más separados de la media a la derecha. Diremos que hay asimetría negativa (o a la izquierda) si la "cola" a la izquierda de la media es más larga que la de la derecha, es decir, si hay valores más separados de la media a la izquierda.

La media aritmética, moda y varianza son cantidades muy comúnmente usadas para cuantificar distribuciones en estadística descriptiva. La varianza es una medida del ancho de la distribución respecto a su media aritmética. De hecho el desvío estándar, el cual se define como la raíz cuadrada de la varianza, es la distancia de la media aritmética al punto de inflexión en la curva Guassiana, lo cual da una idea cuantitativa del ancho de la distribución. La moda es el valor que ocurre con mayor frecuencia en la distribución.

Referencias

1. Klapetek, P., Nečas D., Anderson C., *Gwyddion User Guide*, <http://gwyddion.net>, (2009).
2. Hammer B., Hansen L. B. and Nørskov J. K., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, 59(11), 7413.
3. Vanderbilt D., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, 41(11), 7892.
4. Wang Y. and Perdew J. P., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, 44(24), 13298.
5. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, 46(11), 6671.
6. Monkhorst J. H. and Pack D. J., *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, 13(12), 5188.
7. C. Kittel, in: *Introduction to Solid States Physics*, 8th edn, Wiley & Sons, 2005, p. 20.