

# Electrocatalisis en electrodos nano estructurados de plata

por

**Lic. Andrés Ruderman**

Esta tesis es presentada como requisito  
para optar por el grado de Doctor en Física

Directora: Dra. Elizabeth Santos



Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
Universidad Nacional de Córdoba  
Argentina



El estudio "Electrocatalisis en electrodos nano estructurados de plata" por  
Andrés Ruderman se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribucion-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/arg/).

---

## Agradecimientos

---

Aparece por fin la parte de los agradecimientos, aparece primero pero en realidad se escribe al último. Hay mucho por agradecer y mucho por reconocer. Lo primero que quisiera reconocer es que no existen esfuerzos individuales sino colectivos. La universidad y la ciencia son esfuerzos colectivos de un pueblo que sueña con un país más justo. Es por eso que mi primer agradecimiento es al pueblo argentino por haberme dado la oportunidad estudiar en una universidad pública, gratuita y de calidad. Es mi intención que todo lo que yo haga vuelva al pueblo de una manera u otra. Agradezco a mis padres Diana y Oscar por la educación que me dieron, por la formación en valores morales y políticos, por inculcarme el ansia permanente de conocimientos, por apoyarme en mi carrera y por enseñarme el amor al pueblo. Agradezco a mi directora Eizabeth por las maravillosas oportunidades que me brindó, ya que nada de esto hubiese sido posible sin su presencia. Siempre voy a guardar los recuerdos de la hermosa relación que pudimos construir trabajando juntos. Agradezo a Horacio su apoyo en esta tesis, sus charlas y sus disposición permanente a seguir trabajando juntos. Gracias a Fernanda por su apoyo incondicional y su guía permanente, siendo un faro en los momentos más oscuros de este trabajo. Gracias a Germán por su ayuda y colaboración, por siempre estar disponible para prestar una mano. Gracias a mi novia Paula por acompañarme y soportar con cariño y amor los diferentes momentos y emociones que generan una tesis. Gracias a Lucía por abrimme las puertas del

---

laboratorio en Córdoba y ayudarme en cuanto hiciera falta. Gracias a mis hermanos, amigos, compañeros de militancia, compañeros de oficina, gracias a todos ellos porque sin ellos la persona que soy no existiría y este trabajo tampoco. Gracias por siempre a la Universidad Nacional de Córdoba y a la Universidad de Ulm por mi formación.

---

## Resumen

---

Los estudios realizados en este trabajo abarcan diferentes aspectos de la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*). Esto tiene como finalidad la obtención de nuevos conocimientos que permitan comprender la actividad electrocatalítica en diversas superficies monocristalinas de plata. De esta manera, los estudios realizados se enmarcan en la búsqueda de un catalizador eficiente y a un costo razonable para la *her*. El trabajo desarrollado se dividió en dos áreas:

- comprender la cinética de la *her* en diferentes superficies monocristalinas escalonadas de Ag(11n),
- estudiar el mecanismo de deposición de Rh sobre Ag, el cuál puede ser un electrocatalizador bimetálico eficiente para la *her*.

En primer lugar se realizaron estudios experimentales acerca de la cinética de la *her* en la superficie monocristalina plana Ag(100), ya que las terrazas de las superficies escalonadas de Ag(11n) poseen esta orientación. Los electrodos de plata presentan una actividad catalítica media, por debajo de la del Pt. Sin embargo, al ser la velocidad de la *her* menor que en otras superficies, los estudios de la cinética pueden ser llevados a cabo de manera precisa. Para analizar los resultados experimentales obtenidos se utilizó el análisis propuesto por Gerischer para interpretar la respuesta a la aplicación

---

de pulsos de potencial. Este método de análisis, involucra mecanismos de reacción compuestos de las etapas elementales de Volmer-Tafel-Heyrovsky. Se comprobó que el mecanismo de reacción transcurre a través de las etapas Volmer-Heyrovsky, si bien se demostró que el modelo inicial de Gerischer presenta fallas. De esta manera, se desarrolló un modelo actualizado para interpretar la cinética de la *her* en la superficie Ag(100) incluyendo la interacción de la superficie con iones de carga negativa presentes en la solución. Se encontró que los aniones cumplen un doble rol:

- se depositan en la superficie, bloqueando momentáneamente sitios activos de reacción,
- estabilizan la adsorción del hidrógeno, catalizando la reacción.

Con el nuevo modelo se demostró que la velocidad de la reacción de Volmer es menor a la velocidad de Heyrovsky, pero del mismo orden de magnitud, y que por lo tanto es el paso determinante de la velocidad global de la *her*.

El estudio de la cinética en la superficie plana Ag(100) continuó con trabajos teóricos utilizando cálculos de estructura electrónica empleando la Teoría del Funcional Densidad (DFT). Se investigó la interacción del hidrógeno con la superficie Ag(100) simulando las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky variando el recubrimiento de hidrógeno. Se obtuvieron las energías libres de adsorción para las reacciones de Volmer y Heyrovsky y se analizaron las densidades de estado proyectadas en la superficie (pDoS) de las bandas *sp* y *d* interactuando con el H. Se calcularon las energías de activación para las reacciones de Volmer y Tafel. Para la reacción de Volmer se utilizó un modelo de la electrocatálisis que combina DFT con el modelo de adsorción del H de Anderson y Newns y contempla tanto la presencia del solvente como el potencial electroquímico. En el caso de Tafel, el estudio se realizó mediante el método de la banda elástica (NEB).

El estudio de las superficies escalonadas Ag(11n) involucró trabajos experimentales y teóricos similares a la superficie Ag(100). En los estudios experimentales se comprobó que mecanismo de reacción es el mismo que en la superficie Ag(100). A su vez, se encontró que los sitios en los escalones son mucho más activos para la adsorción de hidrógeno, sin embargo la cinética

---

sigue una tendencia no lineal con la densidad de escalones. Esta tendencia se explicó en términos de interacciones de largo alcance entre los escalones que generan sitios activos con energías de adsorción diferentes. A su vez, los estudios teóricos mostraron que las energías de activación para sitios no equivalentes cambian de manera drástica para la superficie Ag(115), de mayor densidad de escalones.

Finalmente se llevó a cabo el estudio experimental de la electrodeposición de Rh sobre Ag policristalina. El estudio se realizó con diferentes sales de Rh con diferentes aniones. Se encontró que el proceso de deposición depende de los aniones presentes en la solución. Para el caso conteniendo aniones  $\text{Cl}^-$  se observó una transición del mecanismo de deposición 2D hacia un mecanismo 3D.

---

---

## Índice general

---

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xvi</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xviii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Nuevas fuentes de energía . . . . .	1
1.2. Electrocatalisis de la <i>her</i> . . . . .	4
1.3. Utilización de electrodos monocristalinos en el estudio de la <i>her</i>	8
<b>2. Teoría de la transferencia electrónica</b>	<b>13</b>
2.1. Limitaciones en el estudio de reacciones electroquímicas con DFT . . . . .	13
2.2. Modelo de adsorción del hidrógeno . . . . .	15
2.3. Más allá del modelo de Anderson-Newns . . . . .	18
2.4. Parámetros de interacción . . . . .	20
2.5. Modelo de interacción entre el metal y la molécula H <sub>2</sub> . . . . .	22
<b>3. Electrodo modificado</b>	<b>25</b>
3.1. Nucleación y crecimiento de una nueva fase metálica . . . . .	25

<b>4. Metodología general</b>	<b>29</b>
4.1. Celda electroquímica y electrodos . . . . .	29
4.2. Métodos electroquímicos . . . . .	31
4.2.1. Voltametría cíclica . . . . .	31
4.2.2. Pulsos de potencial . . . . .	31
<b>5. Estudio de la <i>her</i> sobre electrodos de Ag(100): resultados experimentales</b>	<b>33</b>
5.1. Introducción . . . . .	33
5.2. Diseño experimental . . . . .	34
5.3. Modelo cinético . . . . .	36
5.4. Estudio de la presencia de los aniones en el modelo cinético de la <i>her</i> . . . . .	41
5.5. Resultados experimentales . . . . .	45
5.6. Conclusiones . . . . .	53
<b>6. Estudio de la <i>her</i> sobre electrodos de Ag(100): resultados teóricos</b>	<b>55</b>
6.1. Introducción . . . . .	55
6.2. Metodología . . . . .	56
6.3. Reacción de Volmer . . . . .	56
6.3.1. Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer . . . . .	64
6.4. Reacción de Tafel . . . . .	68
6.5. Reacción de Heyrovsky . . . . .	77
6.6. Efecto de las interacciones entre átomos de hidrógeno cercanos . . . . .	81
6.7. Conclusiones . . . . .	83
<b>7. Estudio de la <i>her</i> sobre electrodos de Ag(11<i>n</i>): resultados experimentales</b>	<b>85</b>
7.1. Introducción . . . . .	85
7.2. Diseño experimental . . . . .	86
7.3. Resultados experimentales . . . . .	86
7.4. Conclusiones . . . . .	94

<b>8. Estudio de la <i>her</i> sobre electrodos de Ag(115): resultados teóricos</b>	<b>95</b>
8.1. Introducción . . . . .	95
8.2. Reacción de Volmer . . . . .	96
8.3. Superficies de energía potencial de la reacción de Volmer . . .	102
8.4. Conclusiones . . . . .	108
<b>9. Estudio de la influencia de lo aniones en la electrodeposición de Rh sobre Ag policristalina</b>	<b>111</b>
9.1. Introducción . . . . .	111
9.2. Diseño experimental . . . . .	112
9.3. Respuesta electroquímica en electrolito conteniendo aniones sulfatos . . . . .	113
9.4. Respuesta electroquímica en electrolito conteniendo aniones cloruros . . . . .	119
9.5. Conclusiones . . . . .	130
<b>10. Conclusiones</b>	<b>131</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>149</b>



---

## Índice de figuras

---

1.1.	Esquema de una celda de combustible de hidrógeno. . . . .	3
1.2.	Esquema de las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky. . . . .	6
1.3.	Gráfico de volcán para la <i>her</i> . . . . .	8
1.4.	Celda unidad <i>fcc</i> . . . . .	9
1.5.	Celda superficial (100) . . . . .	9
1.6.	Superficies escalonadas. . . . .	10
2.1.	Hamiltoniano electrónico para el modelo de Anderson-Newns: Volmer. . . . .	16
2.2.	Esquema de cálculo del PMF para un protón frente a una superficie de Ag(100). . . . .	22
2.3.	Hamiltoniano electrónico para el modelo de Anderson-Newns: Heyrovsky. . . . .	23
3.1.	Esquema de los tres modelos de electrodeposición de metales sobre otro sustrato metálico. . . . .	26
4.1.	Celda electroquímica utilizada en los experimentos. . . . .	30
4.2.	Electrodo de trabajo, en este caso una superficie Ag(11 17). . . . .	30
4.3.	Electrodo de referencia de calomel saturado, SCE por sus siglas en inglés. . . . .	31

5.1. Rutina del potencial para pulsos potencioestáticos . . . . .	35
5.2. Transitorios de corriente simulados. . . . .	38
5.3. Transitorio de corriente típico obtenido para la <i>her</i> sobre un electrodo de Ag(100) a $E_{trans} = -1,2$ V. . . . .	40
5.4. Imagen de STM del ordenamiento de una capa de aniones sulfatos inconmensurable (1,3×3). . . . .	42
5.5. Recubrimiento de hidrógeno para los diferentes modelos. . . . .	44
5.6. Voltagrama de Ag(100) en 0,01M HClO <sub>4</sub> + 0,09M KClO <sub>4</sub> a 50 mV/s. . . . .	45
5.7. Voltagrama de Ag(100) en 0,50 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a dE/dt=50 mV/s. . . . .	46
5.8. Voltagramas de Ag(100) en el intervalo de potencial de la <i>her</i> , dE/dt= 50 mV/s. . . . .	47
5.9. Transitorios de corriente normalizados, obtenidos a dos potenciales $E_{trans}$ . . . . .	49
5.10. Dependencia con el potencial de los parámetros cinéticos de la <i>her</i> . . . . .	50
5.11. Comparación entre (a) las curvas de pseudo-capacidad obtenidas por Doubova y Trasattiy el modelo cinético desarrollado por Conway y Jerkiewicz. . . . .	51
5.12. Parámetros cinéticos de la <i>her</i> obtenidos en dos soluciones con diferentes aniones. . . . .	53
6.1. Sitios de adsorción en una superficie de Ag(100). . . . .	57
6.2. Configuraciones iniciales y finales para el cálculo de energías para la reacción de Volmer. . . . .	58
6.3. Energía libre para la reacción de Volmer. . . . .	59
6.4. Densidades de estado para la reacción de Volmer, $\theta = 0,25$ . . . . .	61
6.5. Deformación de las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> , reacción de Volmer $\theta = 0,25$ . . . . .	62
6.6. Densidades de estado para la reacción de Volmer $\theta = 0,50$ . . . . .	63
6.7. Deformación de las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> , reacción de Volmer ( $\theta = 0,50$ ). . . . .	64
6.8. Resultados de los ajustes de la pDoS del H para diferentes distancias para $\theta=0,25$ . . . . .	65
6.9. Resultados de los ajustes de la pDoS del H para diferentes distancias para $\theta = 0,50$ . . . . .	65

6.10. Parámetros de ajuste obtenidos utilizando la ecuación 2.9 en función de la distancia para la reacción de Volmer en Ag(100)	66
6.11. Potencial de fuerza media (PMF) del protón al acercarse a la superficie Ag(100). . . . .	67
6.12. Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en la superficie Ag(100). . . . .	68
6.13. Esquema de las configuraciones para la reacción de Tafel con $\theta=0,50$ . . . . .	69
6.14. Energías de las configuraciones para la reacción de Tafel con $\theta=0,50$ . . . . .	70
6.15. Esquema de las configuraciones para la reacción de Tafel con $\theta=0,75$ . . . . .	71
6.16. Energías de la reacción de Tafel con $\theta=0,75$ en función de las imágenes NEB. . . . .	72
6.17. Configuraciones para la reacción de Tafel para $\theta=1,00$ . . . . .	73
6.18. Energías de las configuraciones para la reacción de Tafel con $\theta=1,00$ . . . . .	74
6.19. Distancia del centro de masa de los dos H interactuantes respecto a la superficie de Ag(100). . . . .	74
6.20. Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> de la superficie Ag(100) para $\theta=0,50$ , reacción de Tafel. . .	75
6.21. Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> de la superficie Ag(100) para $\theta=0,75$ , reacción de Tafel. . .	75
6.22. Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> de la superficie Ag(100) para $\theta=1,00$ , reacción de Tafel. . .	76
6.23. Esquema de las configuraciones para el cálculo de la reacción de Heyrovsky para los recubrimientos de 0,25 y 0,50. . . . .	77
6.24. Energía libre para los recubrimientos 0,25 y 0,50, reacción de Heyrovsky. . . . .	78
6.25. Densidad de estados proyectada proyectada sobre los hidrógenos, reacción de Heyrovsky $\theta=0,25$ . . . . .	79
6.26. Densidad de estados proyectada proyectada sobre los hidrógenos, reacción de Heyrovsky $\theta=0,50$ . . . . .	80

6.27. Densidades de estado proyectadas sobre las bandas <i>d</i> y <i>sp</i> , reacción de Heyrovsky. . . . .	81
6.28. Densidad de estados electrónicos para diferentes recubrimien- tos ficticios de H. . . . .	82
6.29. Densidad de estados proyectadas sobre un H sobre en una celda (1×1), en ausencia de la superficie de Ag, de parámetro de red variable. . . . .	83
7.1. Voltagramas obtenidos en una solución de 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de superficies Ag(11 <i>n</i> ), dE/dt=50 mV/s. . . . .	88
7.2. Voltammogramas, normalizados, obtenidos en una solución de 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sobre las superficies Ag(11 <i>n</i> ), dE/dt=50 mV/s. . . . .	89
7.3. Transitorios de corriente en 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para las diferentes superficies Ag(11 <i>n</i> ). a) Ag(100), b) Ag(115), c) Ag(119) y d) Ag(11 17). . . . .	90
7.4. Transitorios de corriente obtenidos en una solución de 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para las diferentes superficies Ag(11 <i>n</i> ) y Ag(100) a E=-1,125 V vs SCE. . . . .	91
7.5. Constantes cinéticas de Volmer y Heyrovsky en función de la densidad de escalones. . . . .	92
7.6. Energía de adsorción del H en los diferentes sitios de las su- perficies vecinales y plana de Ag(11 <i>n</i> ). . . . .	93
8.1. Posiciones de equilibrio de los hidrógenos sobre la superficie Ag(115). . . . .	97
8.2. Energías libres de adsorción para los sitios <i>hollow</i> y <i>bridge</i> , superficie Ag(115). . . . .	98
8.3. Densidad de estados electrónicos proyectada sobre el hidró- geno mientras reacciona en el sitio <i>bridge</i> . . . . .	99
8.4. Densidad de estados electrónicos proyectada sobre el hidró- geno a diferentes distancias para el sitio <i>hollow</i> . . . . .	100
8.5. pDOS proyectadas de estados electrónicos proyectadas sobre las bandas <i>sp</i> y <i>d</i> para los dos sitios. . . . .	101
8.6. Comparación entre las bandas <i>d</i> de la superficie Ag(100) y la superficie Ag(115). . . . .	102

8.7. Ajustes de las densidades de estados electrónicos (líneas negras) para diferentes alturas, utilizando la ecuación 2.9 (líneas rojas). . . . .	103
8.8. Posición en escala de energía del centro del orbital 1s del hidrógeno en función de la altura. . . . .	104
8.9. Parámetros de interacción de las bandas con el hidrógeno para el sitio <i>bridge</i> . Líneas negras caso con un H y líneas rojas con dos H. . . . .	105
8.10. Parámetros de interacción de las bandas con el hidrógeno para el sitio <i>hollow</i> . Líneas negras caso con un H y líneas rojas con dos H. . . . .	106
8.11. PMF para los sitios <i>bridge</i> en el escalón y <i>hollow</i> en la terraza. . . . .	106
8.12. Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en el sitio <i>bridge</i> Ag(115). . . . .	107
8.13. Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en el sitio <i>bridge</i> Ag(115). . . . .	107
9.1. Voltagrama de un electrodo de plata policristalina obtenido en una solución de 2.5 m Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	113
9.2. Barrido de potencial a 20 mV/s modificando el límite negativo del potencial, $E_n$ . . . . .	114
9.3. Dependencia de la densidad de corriente de pico $j_p$ , con la velocidad de barrido $\nu$ , picos <i>II</i> y <i>II'</i> . . . . .	115
9.4. Dependencia de la densidad de corriente de pico $j_p \propto \nu^{1/2}$ para los picos <i>III</i> y <i>III'</i> . . . . .	116
9.5. Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico <i>I</i> en una solución conteniendo 2,5 m Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	117
9.6. Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico <i>II</i> en una solución conteniendo 2,5 m Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	118
9.7. Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico <i>III</i> en una solución conteniendo 2,5 m Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	119

9.8. Voltagrama cíclico de Ag policristalina obtenido utilizando una solución de 5 m Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> + 0,5 M NaCl, $\nu=20$ mV/s. . .	120
9.9. Diferencia en la dependencia con $\nu$ de las corriente de pico de los procesos involucrados en el pico $I$ de la deposición de Rh en presencia de $\hat{A}_{,ceCl-}$ . . . . .	121
9.10. Dependencia lineal con $\nu^{1/2}$ para la corriente del pico $II$ , correspondiente a un proceso controlado por transferencia de masa. Esta tendencia estaría asociada a un mecanismo de deposición y crecimiento de Rh. . . . .	122
9.11. Voltimetría cíclica obtenida para un electrodo de Rh(111) en una solución 0,5 M NaCl en ausencia de sales de rodio a $\nu=20$ mV/s. . . . .	123
9.12. Transitorios de corriente obtenidos, $-0,170 \text{ V} \leq E_{trans} \leq -0,120$ V, 5 m Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> + 0,5 M NaCl. . . . .	124
9.13. Familia de transitorios de corriente obtenidos en el intervalo de potencial de -0,350 V a -0,240V en una solución de 5 m Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> + 0,5 M NaCl. El potencial inicial fue 0 V. . . . .	125
9.14. Comparación entre las curvas adimensionales experimentales y teóricas. . . . .	126
9.15. Imagen STM de la deposición de Rh sobre Ag(100). . . . .	127
9.16. Cálculos teóricos sobre la estabilidad de estructuras de Rh/Cl sobre electrodos de Ag(111). . . . .	129

---

## Índice de tablas

---

5.1. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales en la Fig. 5.3 con los diferentes modelos cinéticos. $E_{trans} = -1,2$ V en una solución de 0,03 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	48
6.1. Energías de adsorción en los diferentes sitios de la superficie de Ag(100). La menor energía de adsorción (mayor estabilidad termodinámica) se obtuvo en el sitio <i>hollow</i> . . . . .	57
6.2. Energía libre de adsorción para los casos $\theta = 0,25$ y $\theta = 0,50$ en una superficie Ag(100). . . . .	59
6.3. Energías de activación de la reacción de Tafel para los diferentes recubrimientos y configuraciones. . . . .	71
7.1. Valores de $L_{11n}$ y $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$ para Ag(115), Ag(119) y Ag(11 17). . . . .	87
8.1. Energía libre de adsorción en los sitios <i>hollow</i> y <i>bridge</i> para $\theta = 0,25$ y $\theta = 0,50$ . . . . .	97
9.1. Resultados obtenidos del ajuste de las curvas potencioestáticas en la región del pico $I$ ( $-0,170$ V $\leq E \leq -0,120$ V) utilizando la Ecuación 9.5. . . . .	128

9.2. Resultados obtenidos del ajuste de las curvas potencioestáticas  
en la región del pico *II* ( $-0,350 \text{ V} \leq E \leq -0,240 \text{ V}$ ) utilizando  
las Ecuaciones 9.6 a 9.9. . . . . 129

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

### 1.1. Nuevas fuentes de energía

Las fuentes de energía renovable (ER's) representan la piedra angular para dirigir nuestro sistema energético en la dirección de la sustentabilidad y un suministro seguro. La generación de electricidad, calor o biocombustibles utilizando ER's se ha vuelto una prioridad en la política de energía tanto para nuestro país como a escala global. En particular, Argentina reglamenta en el año 2007 la ley 26.190: "Régimen de fomento nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica". En ese sentido la Sub Secretaría de Energía Eléctrica, dependiente del Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, establece que para el 2016 el 8 % del consumo de energía eléctrica deberá ser abastecido con fuentes renovables, incluyendo las energías no convencionales. Si bien en la actualidad no hay datos concretos y la crisis de divisas ocasionada por la caída de la producción de petróleo en el 2011 dificultan el análisis sobre el avance de las políticas públicas, los mecanismos legales y la visión de una necesidad de establecer una agenda en torno a las ERs están sólidamente consolidados.

Un camino prometedor para las ERs es la electrocatálisis de reacciones electroquímicas útiles para producir energía eléctrica. El término electrocatálisis, introducido al comienzo de la década de 1930 por Kobošev y Monblanova [1], hace referencia a una situación en la cual una reacción de transferencia de carga electroquímica depende fuertemente de la naturaleza del material del electrodo.

Las reacciones de oxidación y desprendimiento de hidrógeno (*hor* y *her* en inglés) son dos procesos de suma importancia en la conversión de energía renovable y dispositivos de almacenamiento. Esto incluye las celdas de baja temperatura que convierten la energía química almacenada en la molécula de hidrógeno en energía eléctrica, generando agua, y electrolizadores, que almacenan energía en forma química al generar hidrógeno a partir de la electrólisis del agua. En este sentido, los mejores catalizadores para la *her* y la *hor* pertenecen a la familia del platino (Pt) [2, 3].

Una celda de combustible PEM es una celda electroquímica, con una membrana de intercambio de protones, alimentada con hidrógeno, el cual se oxida en el ánodo, y oxígeno que se reduce en el cátodo. Los protones producidos durante la oxidación del hidrógeno son conducidos a través de la membrana de intercambio protónico al cátodo. Como la membrana es un aislante eléctrico, los electrones producidos en la reacción del hidrógeno son conducidos a través de un canal de desvío, o colector, y generan una corriente eléctrica. Un esquema de esta celda y las reacciones que en ella ocurren se muestra en la Figura 1.1 [4].

En el corazón de la celda de combustible PEM se encuentra el conjunto membrana-electrodo, el cual consiste de la membrana de intercambio protónico, la capa catalizadora y la capa de difusión de gases. Típicamente, estos elementos se fabrican por separado y luego son ensamblados en conjunto, bajo presión, a altas temperaturas. Como se muestra en la Figura 1.1, el electrodo es el componente que media entre la superficie de la membrana y el conducto de gases y el colector de corriente.

Un electrodo efectivo es aquel que logra equilibrar correctamente los procesos de transporte requeridos para una celda de combustible operacional, los cuales involucran la transferencia de [4]:

1. protones de la membrana al catalizador,

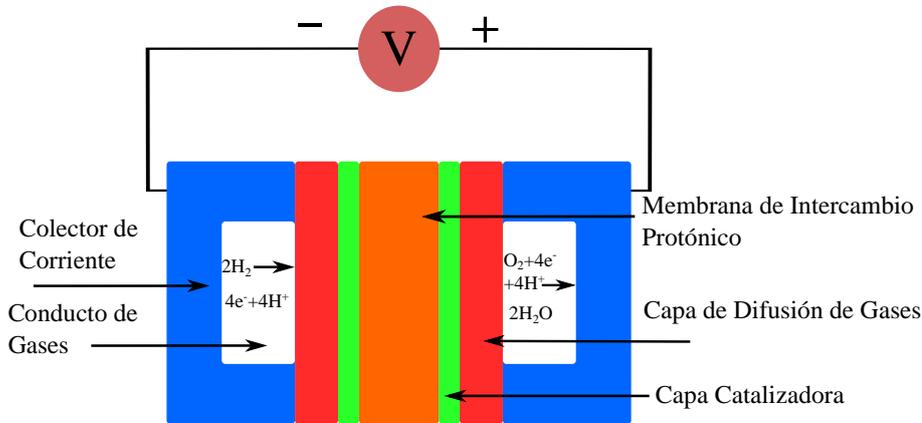


Figura 1.1: Esquema de una celda de combustible de hidrógeno.

2. electrones del colector de corriente al catalizador a través de la capa de difusión de gases,
3. los gases reactivos y producto desde y hacia el catalizador y los conductos de gases.

La primera generación de celdas PEM utilizaba como electrocatalizador compuestos de Pt, los cuales mostraban un desempeño a tiempos largos muy buenos a un costo económico prohibitivo [5]. Estos catalizadores convencionales requerían cargas de Pt, muy costosas, de  $4 \text{ mg/cm}^2$ . Una gran cantidad de estudios fueron realizados con el objetivo de disminuir la carga de Pt por debajo de  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  [6, 7], lo cual fue logrado mediante el desarrollo de métodos de deposición que mejoraran el área efectiva de trabajo de la carga de Pt.

Sin embargo, los costos actuales todavía son demasiado altos como para que las celdas de combustión de hidrógeno PEM puedan competir con las fuentes de combustibles fósiles. Por esto, el diseño racional de un catalizador *hor/her* barato, basado en un minucioso entendimiento del mecanismo de reacción, es primordial para el desarrollo de esta tecnología.

## 1.2. Electrocatalisis de la *her*

Entender el mecanismo que gobierna la *her* es necesario para poder diseñar un catalizador eficiente. Por este motivo, la *her* es una de las reacciones más investigadas en la electroquímica (para una visión general ver [8]). A su vez, debido a su mecanismo aparentemente simple, esta reacción se considera como un prototipo clásico de un proceso electroquímico.

Se pueden distinguir tres grupos de materiales con diferentes comportamiento:

- Metales como el platino, los cuales muestran una alta reactividad; la molécula de hidrógeno se disocia espontáneamente y la oxidación ocurre muy rápidamente [9, 10, 11, 12, 13, 14].
- Metales como el mercurio, los cuales son prácticamente inactivos.
- Metales de tipo "moneda" (Au, Ag y Cu), los cuales muestran un comportamiento intermedio [15, 16, 17, 18, 19, 20].

De acuerdo a estos comportamientos, son los metales del tercer grupo en los que la *her* muestra una velocidad de reacción intermedia. Por lo tanto metales como Au, Ag y Cu son útiles para investigar en detalle los diferentes efectos que la estructura superficial del electrodo pueda tener sobre el mecanismo de reacción.

Aunque el hidrógeno es el átomo más simple (posee solamente un protón y un electrón), las dificultades para entender los fundamentos de su reactividad han sido reconocidas por un largo período de tiempo (ver por ejemplo las observaciones introductorias en [8, 21]). Cuando Gerischer y Mehl escribieron su artículo seminal en 1955 [19], observaron que muchas características de la *her* todavía no habían llegado a ser comprendidas, a pesar de que cincuenta años ya habían pasado desde el primer estudio de esta reacción por Tafel [22].

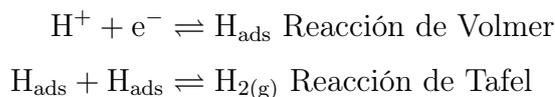
En el caso de un ambiente electroquímico, no sólo las interacciones metal-hidrógeno juegan un papel importante, sino que los iones deben ser considerados: en el mecanismo de reacción, la transferencia de electrones tiene lugar; la interacción con el solvente involucra la reorganización de las capas

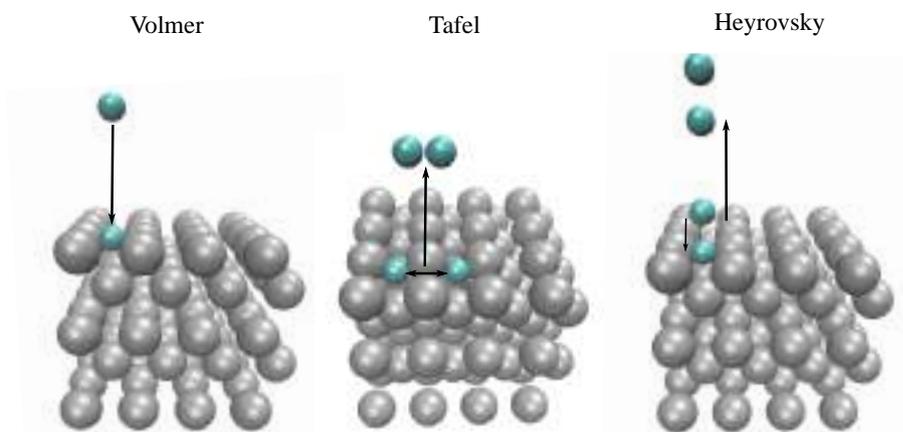
de hidratación y los iones adsorbidos específicamente pueden interferir con la reacción.

Frecuentemente, la voltametría cíclica es utilizada para caracterizar la actividad electrocatalítica de los electrodos. Sin embargo, en este tipo de experimentos las limitaciones por transporte de masa en la solución suelen ser una complicación práctica usual. Aunque la voltametría pueda dar cierta intuición cualitativa, mediciones más precisas deben ser realizadas para obtener una descripción cuantitativa. Por lo tanto, métodos tales como la espectroscopía por impedancia electroquímica y pulsos de potencial son apropiados para investigar la cinética de la *her*. El análisis a tiempos cortos excluye complicaciones producidas por los procesos de difusión y los procesos cinéticos pueden ser estudiados independientemente.

Como se mencionó previamente, el mecanismo de reacción involucrado en la *her* depende del metal que actúe como electrocatalizador. Existen tres posibles pasos elementales de reacción: Volmer, Tafel y Heyrovsky. La velocidad de la reacción de Erdey-Gruz -Volmer [23] depende de la vacancia de sitios activos de la superficie, mientras que la velocidad de las reacciones de Heyrovsky [24] y Tafel [22] dependen del recubrimiento de hidrógeno. En la Figura 1.2 se muestran los esquemas de estas reacciones sobre una superficie plana de Ag(100). En la primera reacción, Volmer, un protón solvatado se acerca a la superficie hasta que reacciona con ésta, adquiere un electrón del metal y el hidrógeno se adsorbe en la posición de equilibrio. En la reacción de Tafel dos átomos de hidrógeno adsorbidos se recombinan y forman una molécula de H<sub>2</sub>, que se aleja de la superficie. Finalmente, la reacción de Heyrovsky consiste de un protón solvatado, acercándose a la superficie, que reacciona con un hidrógeno adsorbido más un electrón del metal y forman una molécula de H<sub>2</sub>.

Los pasos elementales conforman dos mecanismos de reacción posible sobre la superficie metálica [25, 26]. El primero es el mecanismo de Volmer-Tafel:

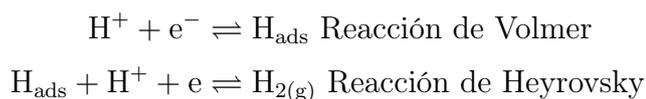




**Figura 1.2:** Esquema de las diferentes reacciones elementales que componen la *her*. En las reacciones de Volmer y Heyrovsky ocurre transferencia de carga, mientras que en la reacción de Tafel los hidrógenos sólo se recombinan químicamente.

Este mecanismo es el que se observa en los metales como el platino, en los cuales la reacción es casi espontánea y el recubrimiento de hidrógeno puede llegar al 100 % de los sitios activos [26].

El segundo mecanismo propuesto es el de Volmer-Heyrovsky, en el cual el segundo paso también involucra transferencia de carga:



Estudios previos han demostrado que, en electrodos de plata, la *her* se produce a través de un mecanismo que involucra las reacciones de Volmer y Heyrovsky como pasos elementales [19, 20]. De acuerdo a investigaciones teóricas realizadas en Ag(111) estas dos reacciones tendrían constantes de velocidad similares, siendo Heyrovsky ligeramente más rápida [27].

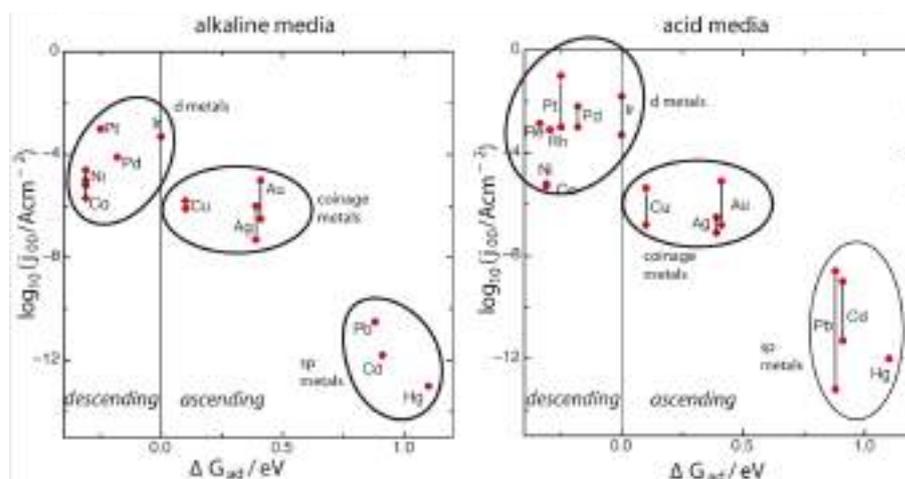
Por muchas décadas, un considerable esfuerzo se ha realizado para desarrollar un marco teórico que explique los resultados experimentales. Sin embargo, no existe una teoría totalmente establecida y aceptada de la electrocatálisis. En ausencia de un modelo o teoría general, la estrategia adoptada es la búsqueda de correlaciones para obtener, al menos, un entendimiento

cualitativo. En el caso de la *her*, más de diez correlaciones diferentes entre las velocidades de reacción y propiedades del electrodo fueron investigadas [8]. Siguiendo este camino, gran parte de la ciencia de superficies se ha centrado en las energías de interacción metal-hidrógeno [21, 28]. Estas energías de interacción han sido la base de los gráficos de volcán, los cuales han sido utilizados ampliamente como criterio para explicar la actividad electrocatalítica. Estos gráficos, útiles a la hora de analizar tendencias de las velocidades de reacción en función de la energía libre, se basan en el principio de Sabatier [29].

El principio de Sabatier establece que para una reacción de dos pasos elementales, con intermediarios adsorbidos en una superficie metálica, como en el caso de la *her*, la energía de adsorción no debe ser ni muy alta ni muy baja. Si es muy alta (reacción endotérmica), la adsorción es muy lenta y limita la velocidad de todo el proceso; si es muy baja (reacción exotérmica), la desorción se torna lenta. Para el caso de la electrocatálisis de la *her* este principio puede ser resumido como: en el potencial de equilibrio de reacción, la energía libre de adsorción del hidrógeno atómico desde la solución,  $\Delta G$ , debe ser cercana a cero.

Los gráficos de volcán modernos, desarrollados inicialmente por Norskov y su grupo [3], se basan en energías de adsorción calculadas mediante cálculos teóricos, como Teoría del Funcional de Densidad (DFT). Estos cálculos para la adsorción del hidrógeno son, en cierta manera, más confiables que los resultados experimentales (debido a la dispersión de valores encontrada en la literatura) con un error estimado de  $\pm 0,1$  eV. En algunos casos, las discrepancias entre los valores experimentales llegan a los dos órdenes de magnitud [30].

En la Figura 1.3 se muestra un gráfico de volcán obtenido de la referencia ([30]) para medios alcalinos y ácidos. En el eje de las abscisas se representa la energía libre de adsorción calculada con DFT y en las ordenadas el logaritmo en base diez de la corriente de intercambio  $j_{00}$ .



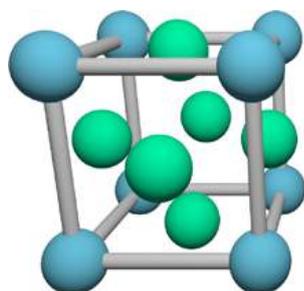
**Figura 1.3:** Gráfico de volcán para la *her* en medios alcalinos y ácidos obtenido de la referencia [30] y las referencias citadas.

### 1.3. Utilización de electrodos monocristalinos en el estudio de la *her*

La estructura de la superficie del electrodo reviste una gran importancia para la electroquímica. Entender la catálisis requiere poder entender, por separado, el efecto de los diferentes planos cristalinos sobre la reacción electroquímica. En la actualidad gran parte de las investigaciones sobre catálisis se llevan a cabo utilizando monocristales, los cuales tienen una estructura superficial simple y bien definida.

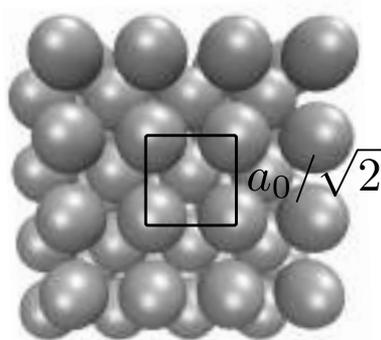
Muchos de los metales utilizados en los electrodos (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ir) poseen una estructura de red cúbica centrada en las caras (*fcc* del inglés). La Figura 1.4 muestra una celda unidad convencional de un cristal *fcc*. Este consiste de ocho átomos en las esquinas de un cubo y seis átomos en los centros de las caras. El lado del cubo es el parámetro de red  $a_0$ , el cual para la plata es  $a_0 = 4,0853 \text{ \AA}$  [31].

Una superficie perfecta se obtiene al cortar una red infinita, compuesta de infinitas celdas unidades en las direcciones  $(x, y, z)$ , mediante un plano que contenga ciertos puntos de la red, es decir un plano de la red. Para una red *fcc*, la estructura de la superficie es particularmente sencilla. Al cortar la red de manera paralela a los lados del cubo que forman la celda unidad se



**Figura 1.4:** Estructura de una celda unidad de una red cúbica centrada en las caras de átomos de plata.

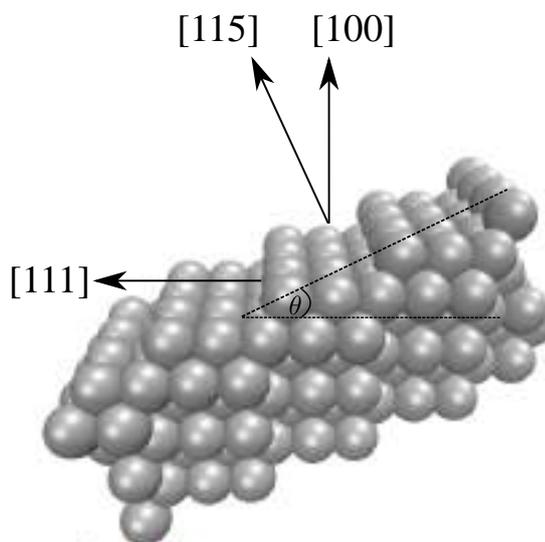
obtiene una superficie perpendicular al vector  $(1, 0, 0)$  a la que se denomina  $\text{Ag}(100)$ , en el caso de la plata (Figura 1.5). La superficie resultante forma una subred de dos dimensiones. Los planos de red paralelos son equivalentes y contienen las mismas su redes bidimensionales. Por lo tanto, para caracterizar las superficies sólo es necesario conocer la dirección de la normal. La constante de red de esta red superficiales  $a_0/\sqrt{2}$ .



**Figura 1.5:** Estructura de una celda unidad bidimensional para una superficie basal  $\text{Ag}(100)$ .

La actividad catalítica de una superficie se ve modificada debido a la presencia de defectos superficiales. Los ejemplos más simples de defectos son vacancias o un átomo extra. A su vez, las dislocaciones en el seno del metal se propagan hacia la superficie del cristal produciendo defectos mesoscópicos, los cuales aparecen como escalones. Un método para estudiar de manera sistemática los defectos mesoscópicos consiste en utilizar electrodos cuyas superficies monocristalinas son producidas al cortar la superficie basal  $\text{Ag}(100)$

en un ángulo  $\theta$  determinado. De esta manera se logra revelar planos de la red cristalina con índices altos consistentes de terrazas correspondientes a los planos de menor índice, y largo constante, y escalones de un átomo de altura. Las terrazas formadas de esta manera se extienden por largas distancias en la dirección perpendicular a la normal de los escalones. La geometría de estas superficies está determinada completamente por el ángulo de corte  $\theta$ , Figura 1.6.



**Figura 1.6:** Superficie Ag(115) cortada un ángulo  $\theta$ . Las terrazas corresponden a la orientación [100] y los escalones a [111].

El uso de superficies escalonadas bien definidas es una estrategia experimental que permite aproximar el comportamiento de nanopartículas [32], ya que los sitios en los escalones suelen ser mucho más reactivos que aquellos en las terrazas. Por lo tanto, la reactividad puede ser investigada en función de la densidad de defectos mediante una variación sistemática de la densidad de escalones. Los comportamientos obtenidos pueden ser entendidos como combinaciones de las contribuciones de las terrazas y los escalones.

La adsorción de hidrógeno en superficies escalonadas de platino, con diferentes orientaciones de terrazas, ha sido ampliamente estudiada [33, 34, 35]. En estos estudios, la técnica de voltametría cíclica ha permitido indentificar picos característicos, los cuales fueron asignados a la adsorción de hidrógeno y la co-adsorción de aniones en los diferentes sitios de las terrazas y escalones.

Sin embargo, los parámetros cinéticos de la *her* en electrodos metálicos de la familia del platino son muy difíciles de medir ya que, como se ha mencionado, en Pt esta reacción ocurre demasiado rápido [36, 37] y los efectos del transporte de masa pueden interferir.

Por último, cabe realizar un comentario sobre la estabilidad superficial de los electrodos monocristalinos. Si bien en el comienzo de la era de los experimentos electroquímicos con monocristales se consideraba que la superficie era un objeto estático, en décadas recientes se fue volviendo obvio que los defectos superficiales son móviles y que esta movilidad afecta considerablemente las propiedades físicas y químicas de los electrodos y su interacción con el ambiente [38, 39]. En situaciones de no equilibrio, como el contacto súbito del electrodo con una solución electroquímica, este sufre un cambio abrupto de las condiciones ambientales. Así, un gran transporte de masa en la superficie del electrodo es inevitable. Este cambio de las condiciones de equilibrio puede causar la difusión de átomos individuales sobre la superficie debido a interacciones de corto alcance a través de los estados electrónicos superficiales [40] e interacciones de largo alcance. Dichas interacciones de largo alcancen pueden variar desde variaciones locales de la distancia entre los escalones [41, 42] hasta los procesos de amontonamiento de escalones (*step bunching*) en los cuales la densidad local de escalones se incrementa dramáticamente generando áreas libre de escalones [43, 44].



---

### Teoría de la transferencia electrónica

---

#### 2.1. Limitaciones en el estudio de reacciones electroquímicas con DFT

Debido a los recientes avances en poder de cálculo computacional y el desarrollo de algoritmos más eficientes, el estudio y entendimiento de estructuras y procesos superficiales, en términos de interacciones electrónicas, se ha vuelto posible. Mucho de este progreso está basado en la DFT, la cual combina eficiencia computacional con un grado de precisión aceptable [45]. Sin embargo, a pesar que la electroquímica tiene mucho en común con la ciencia de superficies, no ha habido un avance comparable en el entendimiento de la electrocatálisis. Las razones de esto son claras: todas las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de electrones, en la cual el solvente juega un rol crucial, como se desprende de la teoría de Marcus [46]. Por lo tanto, cálculos "realistas" deberían incluir una gran cantidad de moléculas del solvente a temperatura ambiente, lo cual generaría ensambles de tamaños prohibitivos. A su vez, las reacciones electroquímicas son gobernadas por la carga superficial y el potencial del electrodo y por el momento no es posible incluirlos de manera realista en un modelo de cálculo. Inclusive, la

estructura microscópica exacta del agua (principal solvente), en la interfase sólido-líquido, es todavía objeto de debate [47, 48, 49].

Debido a la interacción de las moléculas de agua, con las cargas presentes en la solución, el estudio teórico de los pasos elementales de la *her* debe realizarse teniendo en cuenta si son una etapa electroquímica o no. Es decir, si ocurre o no el intercambio de electrones durante la reacción. En este sentido, los pasos de la *her* se dividen de la siguiente manera:

**Volmer** Reacción electroquímica

**Heyrovsky** Reacción electroquímica

**Tafel** Reacción química

La reacción de Tafel es una recombinación química en la que no intervienen electrones. Debido a la ausencia de una especie cargada, la interacción electrostática con las moléculas de agua puede ser ignorada. En particular, Gohda et al. [50] demostraron que la reacción de Tafel se ve muy poco influenciada por la presencia de agua en la superficie del electrodo. Esto se explicaría ya que los H adsorbidos son escasamente influenciados por la presencia del agua debido a la débil interacción agua-metal [51]. Por lo tanto, la energética de un sistema en un medio acuoso sería muy similar en el vacío. Esta semejanza permite estudiar la reacción de Tafel mediante las técnicas comunes de DFT.

La metodología utilizada para calcular las energías de activación de las reacciones químicas, consiste en determinar el camino de menor energía (MEP en inglés). Esto es, la reorganización de los  $H_{ad}$  en la superficie de Ag(100), desde la configuración inicial (átomos separados) hasta la configuración final (molécula formada). Este camino es usado frecuentemente para definir una coordenada de reacción [52]. El máximo de la energía potencial a lo largo del MEP es el punto de transición de la reacción y es igual al valor de la energía activación. Esta cantidad es de central importancia para estimar las constantes de transición o de velocidad ya sea a través del principio de Sabatier o de la teoría de transición armónica [53]. De los métodos existentes para encontrar el MEP [54], se utilizó el método de la banda elástica (NEB de sus siglas en inglés) [55].

En contraste, las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de un electrón y la consecuente reorganización de la capa de solvatación de los protones. Por lo tanto, ni la reacción de Volmer ni la de Heyrovsky pueden ocurrir en el vacío. Debido a la fuerte solvatación del protón, una simulación directa con DFT es prácticamente imposible, conociéndose hasta ahora dos trabajos que incluyen este enfoque [56, 57].

La solución a estas limitaciones es un estudio espectral del Hamiltoniano propuesto por Santos et al [58, 59, 60]. Este Hamiltoniano combina las ideas de Marcus sobre el solvente en conjunto con el modelo de adsorción propuesta por Anderson y Newns [61, 62] y la teoría de Hückel con parámetros y valores de la energía obtenidos mediante cálculos computacionales con DFT. Las soluciones del Hamiltoniano son obtenidas a través del empleo de las funciones de Green [63] del sistema.

## 2.2. Modelo de adsorción del hidrógeno

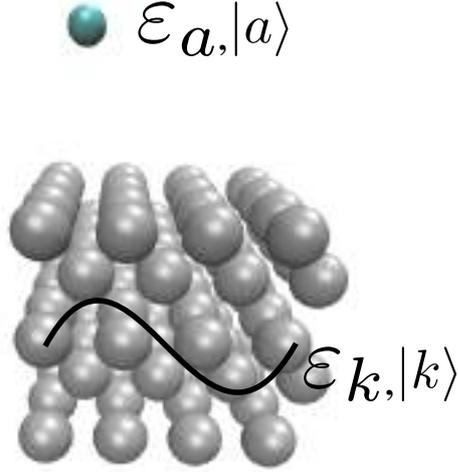
El caso de la adsorción de un protón en la superficie metálica involucra la transferencia de un solo electrón sin que ocurra la ruptura de ningún enlace. Por lo tanto, es posible aplicar la teoría de transferencia electrónica electroquímica simple [64]. El Hamiltoniano propuesto contiene términos provenientes de las partes relevantes del sistema:

- el orbital  $1s$  del hidrógeno
- los estados electrónicos del metal
- las contribuciones del solvente

El orbital  $1s$  es llamado  $|a\rangle$ , su energía  $\varepsilon_a$  y la ocupación es  $c_a c_a^* = n_a$ . Los estados metálicos son denotados como  $|k\rangle$  siendo  $\varepsilon_k$  sus correspondientes autovalores de energía y  $c_a$  y  $c_a^*$  los operadores creación y aniquilación correspondientes. Por otro lado, los cálculos son realizados a distancias reactante-metal lo suficientemente cortas como para que sólo los estados no magnéticos intervengan en la interacción, por lo tanto el spin no juega ningún papel y el Hamiltoniano electrónico puede ser escrito como:

$$\mathbb{H}_{el} = \varepsilon_a n_a + \sum_k [\varepsilon_k n_k + (V_{ak} c_a c_k^* + V_{ak}^* c_a^* c_k)]. \quad (2.1)$$

Donde  $V_{ak}$  es el parámetro de interacción entre el orbital atómico  $|a\rangle$  y el estado  $|k\rangle$ . En la Figura 2.1 se muestra un esquema de  $\mathbb{H}_{el}$ .



**Figura 2.1:** Hamiltoniano electrónico para el modelo de Anderson-Newns para el caso de la reacción de Volmer.  $|a\rangle$  es el estado atómico del hidrógeno y  $\varepsilon_a$  su energía.  $|k\rangle$  son los estados cristalinos del metal con energía  $\varepsilon_k$ .

Para introducir los efectos del solvente en el sistema es necesario distinguir entre los modos rápidos y lentos de éste. Los modos lentos corresponden al movimiento del protón y son sus cambios los que modifican la energía del reactante y producen la transferencia electrónica [46]. Los modos rápidos siguen a los modos lentos adiabáticamente, renormalizando la energía electrónica. En el modelo los modos lentos son incluidos de manera explícita, los modos rápidos serán tratados más adelante.

Los modos lentos del solvente son tratados como un baño de fonones que interactúa linealmente con la carga  $(1 - n_a)$  del hidrógeno reactante. Consecuentemente, el Hamiltoniano del solvente ( $\mathbb{H}_{sol}$ ) posee un término que es de segundo orden en las coordenadas, además del término lineal de acoplamiento con la carga:

$$\mathbb{H}_{sol} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} (q_{\nu}^2 + p_{\nu}^2) + (1 - n_a) \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu}. \quad (2.2)$$

Donde  $\nu$  representa los modos de los fonones,  $q_\nu$  y  $p_\nu$  son los operadores coordenadas y momentos adimensionales y  $g_\nu$  es la constante de interacción del protón  $b$  con el modo  $\nu$ . La interacción del solvente con el reactantes es caracterizada por la energía de reorganización  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu}^2. \quad (2.3)$$

Cuando todos los modos del solvente son clásicos pueden ser combinados en una coordenada de solvente efectiva  $q$  [64]. Esto se obtiene a través de una renormalización de las coordenadas  $x_{\nu} = q_{\nu}/g_{\nu}$ . De esta manera,  $q$  adquiere el siguiente significado: cuando la configuración de los modos lentos es caracterizada por cierto valor  $q$ , estos estarían en equilibrio con una carga  $-q$  en el reactante. En particular,  $q = 0$  correspondería con un átomo de hidrógeno descargado y  $q = -1$  con el protón solvatado.

El Hamiltoniano total es la suma de los términos electrónicos y del solvente  $\mathbb{H} = \mathbb{H}_{el} + \mathbb{H}_{sol}$ . La función de Green ( $\mathbb{G}$ ) de la parte electrónica puede ser calculada de manera exacta como función de la coordenada generalizada del solvente:

$$\sum_q (E - H)_{pq} G_{ql} = \delta_{pl}. \quad (2.4)$$

Donde  $E = \varepsilon + is$ , con  $s \rightarrow 0^+$  ya que trabajamos con la función de Green retardada. Resolviendo la ecuación 2.4 se obtiene [65]:

$$G_{aa}(\varepsilon + is) = \frac{1}{\varepsilon + is - \varepsilon_a - 2\lambda q - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon + is - \varepsilon_k}} \quad (2.5)$$

Donde se introdujo de manera explícita la energía de interacción del protón con el solvente  $2\lambda q$ . Cuando  $s \rightarrow 0^+$  la sumatoria en la ecuación 2.5 tiende a [65]:

$$\sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k + i s} = \Delta(\varepsilon) - i\Gamma(\varepsilon), \quad (2.6)$$

$$\Gamma(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad (2.7)$$

$$\Delta(\varepsilon) = \pi^{-1} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (2.8)$$

Donde  $\Delta(\varepsilon)$  y  $\Gamma(\varepsilon)$  son las funciones de quimisorción asociadas a la interacción con el metal, siendo la ecuación 2.8 la transformada de Hilbert de la densidad espectral  $\Gamma(\varepsilon)$ . La densidad de estados electrónicos puede ser obtenida a partir de la parte imaginaria de la función de Green del estado correspondiente [63]:

$$\rho_a = -\frac{1}{\pi} \Im \langle a | \mathbb{G} | a \rangle = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_a - 2\lambda q - \Delta(\varepsilon)]^2 - \Gamma^2(\varepsilon)}. \quad (2.9)$$

La energía total del átomo de hidrógeno y del solvente, en función de la coordenada de solvente es:

$$E_a(q) = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon + \lambda q^2 + 2\lambda q, \quad (2.10)$$

donde el nivel de Fermi ha sido tomado igual a cero como referencia de la energía. El primer término es la energía electrónica modificada por la interacción con el solvente, los otros dos pertenecen al solvente y su interacción con el protón.

### 2.3. Más allá del modelo de Anderson-Newns

Entender la cinética de las reacciones que componen la *her* requiere poder conocer las barreras de energía libre de dichas reacciones. En función de ello, es necesario construir las superficies de energía libre, por lo cual se debe ir más allá del modelo establecido por Anderson y Newns, para la adsorción de un átomo de hidrógeno, combinándolo con los resultados obtenidos en los cálculos con DFT. Estos resultados nos permitirán:

- corregir los términos faltantes de la energía electrónica,
- obtener de manera explícita las funciones de quimisorción  $\Delta$  y  $\Gamma$ .

El término faltante en la ecuación 2.10 es la corrección por correlación e intercambio entre los electrones del metal y el átomo de hidrógeno. Cuando  $q = 0$  el solvente no tiene ningún efecto en la energía electrónica y podemos usar los valores de la energía obtenido mediante DFT. Debido a su alta energía de ionización, el hidrógeno adsorbido es neutro en todas las superficies metálicas, o sea la ocupación del orbital  $1s$  es igual a uno. Mientras la ocupación se mantiene constante las fluctuaciones del solvente no afectan la energía electrónica y se aplican los resultados del cálculo usando DFT. Sin embargo, para grandes fluctuaciones del solvente la ocupación cambia y finalmente se vuelve cero. En este caso no se encuentran electrones en el hidrógeno, su energía electrónica desaparece y no aparecen errores de correlación e intercambio. El procedimiento para corregir esto es calcular la diferencia entre los resultados de DFT y la energía obtenida con la ecuación 2.10 para  $q = 0$ . Suponiendo que para  $q \neq 0$  la diferencia de energía es proporcional a la ocupación, se obtiene:

$$\Delta E(q) = \Delta E(q = 0) \langle n_a \rangle = (E(q = 0) - E_{DFT}) \int_{-\infty}^0 \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.11)$$

Finalmente, consideramos la energía de interacción del protón con los modos rápidos del solvente:  $-\lambda$ . La interacción con los modos rápidos del solvente, la interacción con la carga imagen en el metal y la interacción con el potencial electrostático son tenidos en cuenta de manera directa a través de la energía en el potencial de equilibrio del protón:  $E_{H_2}/2 = 16,055$  eV [58, 3], la mitad de la energía libre de la molécula de hidrógeno. Introduciendo estos términos más el potencial la corrección es:

$$V_f = (1 - \langle n_a \rangle)(16,055 \text{ eV} + \lambda - e_o \eta). \quad (2.12)$$

La energía libre total de la reacción, en función de  $q$ , teniendo en cuenta

todas las contribuciones y correcciones es:

$$E_{tot}(q) = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon + \lambda q^2 + 2\lambda q + (E(q=0) - E_{DFT}) \int_{-\infty}^0 \rho_a(\varepsilon)d\varepsilon + (1 - \langle n_a \rangle)(16,055 \text{ eV} + \lambda - e_o\eta). \quad (2.13)$$

Por último, la superficie de energía libre de la reacción es obtenida realizando cálculos de DFT para diferentes alturas del H sobre la superficie y calculando  $E_{tot}(q)$ , con  $-1 \leq q \leq 0$ , para cada configuración.

## 2.4. Parámetros de interacción

Para obtener  $E_{tot}(q)$  es necesario conocer  $\Delta$ ,  $\Gamma$ ,  $\varepsilon_a$  y  $\lambda$ . El hidrógeno interactúa con todas las bandas del metal, en este caso plata, por lo que las funciones de quimisorción se separan en dos partes, una correspondiente a la banda  $sp$  y la otra a la banda  $d$ . A su vez, las interacciones con las bandas se pueden tomar como independientes de la energía de los estados metálicos, por lo cual:

$$\Delta(\varepsilon) = \Delta_{sp}(\varepsilon) + \Delta_d(\varepsilon), \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\varepsilon) &= \Gamma_{sp}(\varepsilon) + \Gamma_d(\varepsilon), \\ &= \pi|V_{sp}|^2\rho_{sp}(\varepsilon) + \pi|V_d|^2\rho_d(\varepsilon). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Mediante la ecuación 2.9 con  $q = 0$  es posible obtener los parámetros de interacción  $|V_{sp}|^2$  y  $|V_d|^2$  y la energía del orbital  $\varepsilon_a$  en función de la distancia a la superficie mediante el ajuste de los resultados de DFT para las pDoS de las bandas y el átomo de hidrógeno. A su vez, los parámetros  $|V_{sp}|^2$  y  $|V_d|^2$  son modelados introduciendo una dependencia con la energía  $\varepsilon$ , de acuerdo a la expresión:

$$|V_i|^2(\varepsilon) = \begin{cases} |V_{0i}|^2 e^{\varepsilon\alpha_i} & \varepsilon < 2 \text{ eV} \\ |V_{0i}|^2 e^{2\alpha_i} & \varepsilon \geq 2 \text{ eV} \end{cases} \quad (2.16)$$

Donde  $i$  corresponde a la banda  $sp$  o  $d$  respectivamente.

El programa de ajuste es optimizado, a su vez, agregando una cantidad constante  $\Gamma_{sp_0}$  que corrige a la función  $\Gamma_{sp}$ . Estas correcciones imaginarias pueden ser interpretadas como fugas de probabilidad asociadas al acople con un ambiente externo [66].

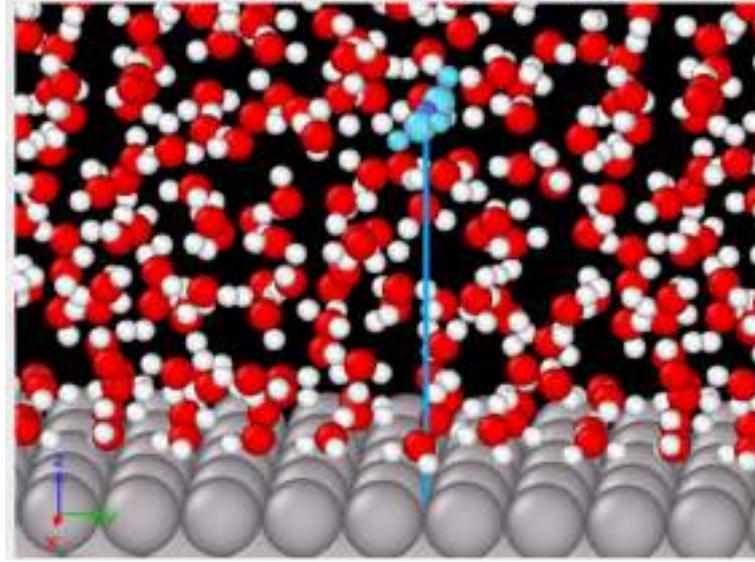
A medida que el protón se acerca a la superficie su capa de solvatación se modifica debido a efectos estéricos. Por lo tanto, la energía de reorganización del solvente  $\lambda$  debe ser calculada en función de la distancia a la superficie. La cantidad relevante en el cálculo de  $\lambda$  es el Potencial de Fuerza Media (PMF de sus siglas en inglés) para el protón moviéndose desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. El PMF es obtenido mediante técnicas de dinámica molecular clásicas, incluyendo sólo las interacciones con las moléculas de agua [67]. La Figura 2.2 muestra la trayectoria de un protón hacia una superficie de Ag(100) y las moléculas de agua del solvente y de la capa de solvatación. Los átomos de hidrógeno se representan por esferas blancas, los átomos de oxígeno por esferas rojas y el protón por una esfera azul. A su vez, se observa la formación del catión *zundel*  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , en celeste, a distancias lejanas a la superficie. Cerca de la superficie el catión se disocia produciendo dos moléculas de agua y el protón propiamente dicho. Los cálculos para las distintas superficies involucran diferentes geometrías superficiales, de esta manera los efectos estéricos son diferentes y por lo tanto la pérdida de energía por la disminución de la capa de solvatación depende de la geometría superficial en el sitio de reacción.

De esta manera, el rol del electrodo es indirecto al modificar las posiciones de equilibrio de las moléculas de agua. La relación del PMF con la energía de reorganización del solvente se detalla en la ecuación 2.17 :

$$\lambda = \frac{|\Delta G_{sol}^{H^+} - PMF|}{2}, \quad (2.17)$$

donde  $\Delta G_{sol}^{H^+}$  es la energía de solvatación del protón  $\sim 11$  eV.

Los cálculos presentados en esta tesis para los PMFs fueron obtenidos en la Universidad de Ulm.



**Figura 2.2:** Esquema de cálculo del PMF para un protón frente a una superficie de Ag(100). El protón se encuentra representado por una esfera azul rodeado del ion Zundel (esferasc elestes), los oxígenos en rojo y los hidrógenos en blanco.

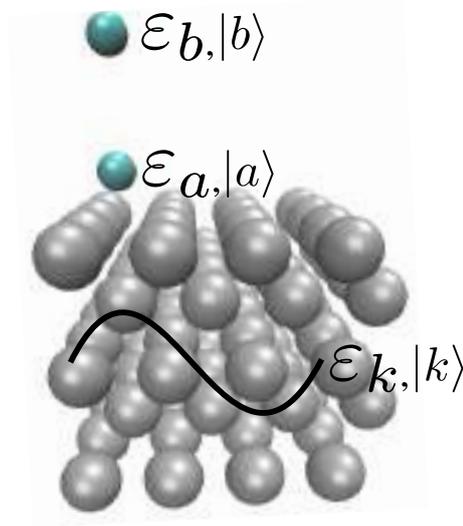
## 2.5. Modelo de interacción entre el metal y la molécula H<sub>2</sub>

Para el caso en que una molécula de H<sub>2</sub> se aproxima de manera perpendicular a la superficie, como en la reacción de Heyrovsky, la ecuación 2.1 se modifica de la siguiente manera:

$$\mathbb{H}_{el} = \varepsilon_a n_a + \varepsilon_b n_b + \beta(c_a c_b^* + c_a^* c_b) + \sum_k [\varepsilon_k n_k + (V_{ak} c_a c_k^* + V_{bk}^* c_b c_k^* + c.c.)]. \quad (2.18)$$

Donde todos los símbolos conservan su significado original y *c.c.* significa complejo conjugado. En este caso el Hamiltoniano del solvente es el mismo que en el caso anterior, interactuando sólo con el orbital  $|b\rangle$ , el más lejano a la superficie. La Figura 2.3 muestra un esquema del  $\mathbb{H}_{el}$  para la reacción de Heyrovsky.

A través de un análisis similar al caso de de la adsorción de un protón, es posible obtener las funciones de Green de los átomos  $a$  y  $b$ :



**Figura 2.3:** Hamiltoniano electrónico para el modelo de Anderson-Newns para el caso de la reacción de Heyrovsky.  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  representan los estados atómico de los hidrógenos y  $\varepsilon_a$  y  $\varepsilon_b$  sus energías, respectivamente.  $|k\rangle$  representan los estados cristalinos del metal con energías  $\varepsilon_k$ .

$$\langle a|\mathbb{G}|a\rangle = \frac{\varepsilon - \varepsilon_b - \Delta_b(\varepsilon) + i\Gamma_b(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_a - \Delta_a(\varepsilon) + i\Gamma_a(\varepsilon))(\varepsilon - \varepsilon_b - \Delta_b(\varepsilon) + i\Gamma_b(\varepsilon)) - \beta^2}, \quad (2.19)$$

$$\langle b|\mathbb{G}|b\rangle = \frac{\varepsilon - \varepsilon_a - \Delta_a(\varepsilon) + i\Gamma_a(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_b + 2\lambda q - \Delta_b(\varepsilon) + i\Gamma_b(\varepsilon))(\varepsilon - \varepsilon_a - \Delta_a(\varepsilon) + i\Gamma_a(\varepsilon)) - \beta^2}. \quad (2.20)$$

Donde las funciones de quimisorción  $\Delta_i$  y  $\Gamma_i$  se calculan mediante las ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8 para cada orbital atómico interactuando con los estados  $k$ . Estas funciones se obtienen de la misma manera que en el caso de Volmer, a través del ajuste de las densidades de estado de las bandas y los hidrógenos interactuantes mediante ecuaciones similares a la 2.9.

Las correcciones a la energía para este caso son idénticas a las del caso del protón, siendo  $E_{DFT} = E_{DFT}(d_a, d_b)$ . Por lo tanto, la energía final del sistema es  $E_{tot}(q) = E_{tot}(q, d_a, d_b)$ . Las superficies de energía libre de la reacción de Heyrovsky se calculan variando  $d_b$  para un determinado  $d_a$ .



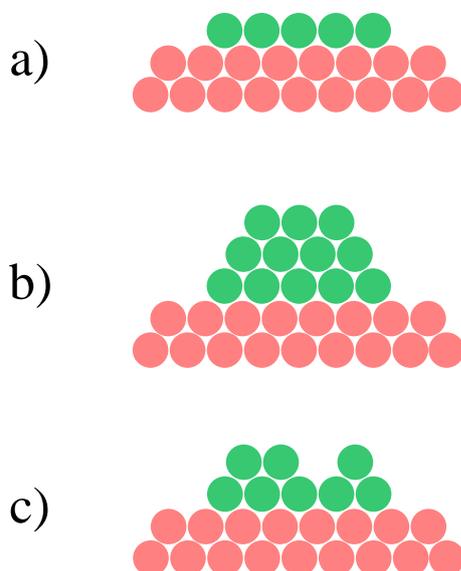
### 3.1. Nucleación y crecimiento de una nueva fase metálica

La búsqueda de un mejor catalizador para las reacciones electroquímicas, económico y de interés tecnológico, ha dado lugar a la utilización de metales tales como Pt, Pd y Rh [8]. Si bien estos elementos son raros en la naturaleza y sus costos elevados, sus propiedades catalíticas son de gran relevancia. Dichas propiedades dependen, además de la naturaleza metálica de estos elementos, de la orientación y las dimensiones de los depósitos metálicos sobre, por ejemplo, otros sustratos. Es por estas razones que el diseño, en la nano-escala, es de gran relevancia en la búsqueda de un catalizador eficiente que racionalice el uso de metales con un alto costo económico.

Los depósitos metálicos cuyas dimensiones se encuentran en la nano-escala poseen propiedades fisicoquímicas que difieren de las propiedades de las fases macroscópicas tridimensionales, a la vez que presentan una mayor área específica para la catálisis, con un mínimo uso de metales preciosos. La posibilidad de diseñar depósitos, con propiedades catalíticas específicas y una gran área, resulta en un incremento en la relación potencia catalítica/costo. Por lo tanto, las nano-estructuras aparecen como una solución razonable para sistemas prácticos [68, 69, 70]. Además,

diferentes sistemas bimetalicos han mostrado resultados similares a catalizadores monometalicos más costosos [71, 72, 73, 74, 75, 76], lo cual hace a los depósitos bimetalicos un tema central de estudio. En este sentido, la estructura de las capas depositadas y su interacción con el sustrato deben ser conocidos si se desea comprender completamente las propiedades catalíticas y su estabilidad.

Existen tres mecanismos a través de los cuales el crecimiento de películas delgadas puede ser analizado: (a) Frank-van der Merwe o crecimiento capa por capa, (b) crecimiento de Volmer-Weber o crecimiento a través de la formación de estructuras tridimensionales y (c) crecimiento de Stranski-Krastanov o crecimiento capa por capa seguido del crecimiento de estructuras tridimensionales [77].



**Figura 3.1:** Esquema de los tres modelos de electrodeposición de metales sobre otro sustrato. a) Franvan der Merwe o crecimiento capa por capa, (b) crecimiento de Volmer-Weber o crecimiento a través de la formación de estructuras tridimensionales y (c) crecimiento de Stranski-Krastanov o crecimiento capa por capa seguido del crecimiento de estructuras tridimensionales

En el caso de los depósitos de Rh sobre plata policristalina las energías superficiales son Rh:  $2,83 \text{ Jm}^{-2}$  y Ag:  $1,30 \text{ Jm}^{-2}$  [78] y por lo tanto el mecanismo de crecimiento esperado es Volmer-Weber. Sin embargo, cuando el rodio es depositado sobre la plata en ultra-alto vacío, la configuración de equilibrio de las películas depositadas no es ninguna de las tres mencionadas anteriormente. La estructura de equilibrio es un empaquetamiento Ag-Rh-Ag [78]. A temperatura ambiente la difusión térmica de Ag es despreciable y el crecimiento de las películas es rugoso,

aunque se pueden obtener, especialmente para las tres primeras monocapas, calidades como las del crecimiento capa por capa. Por otro lado, el diagrama de fases [79] muestra que menos del 0,5 % del Rh es soluble en Ag a temperatura ambiente y por lo tanto ambos metales difícilmente sean miscibles y formen aleaciones.

Chang et al. [80] mostraron que mediante un intercambio activado de ad-átomos de Rh con átomos superficiales de Ag el sistema Rh/Ag(100) evoluciona hacia la estructura, más favorable energéticamente, Ag/Rh/Ag(*bulk*). Para recubrimientos intermedios, el crecimiento y nucleación de islas de Rh/Ag ocurre simultáneamente. L. D. Roelofs et al. [81] propusieron, basados en simulaciones de Monte Carlo, que el mecanismo dominante de formación de huecos, en este sistema, involucra el crecimiento de islas de vacancias a través de un movimiento de intercambio por difusión ascendente. Li et al. [82] encontraron que el crecimiento de capas de Rh sobre Ag(100) sufre un proceso de interdifusión de Ag hacia el Rh.

En el caso de la electrodeposición, el ambiente electroquímico juega un rol fundamental en la estructura de las películas formadas y por lo tanto un comportamiento totalmente diferente a la interface metal-vacío puede ser esperado. Diversos mecanismos pueden ser controlados por el potencial aplicado. En adición, la presencia de aniones puede estabilizar o inhibir la formación de ciertas estructuras.

Más recientemente, Arbib et al. [83] estudiaron también la electrodeposición de Rh sobre Au. En su trabajo mostraron que el proceso de deposición de Rh sucede a través de mecanismos claros de nucleación y crecimiento y que el fenómeno global de electrocristalización puede ser descrito a través del mecanismo de Stranski-Krastanov llegando a predecir el crecimiento de islas 3D sobre una fase 2D de rodio.



## CAPÍTULO 4

---

### Metodología general

---

#### 4.1. Celda electroquímica y electrodos

Los estudios experimentales desarrollados en esta tesis se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos, Figura 4.1 a). Este diseño de la celda permite controlar el potencial aplicado y a la vez tener una referencia con respecto al potencial, conocido, de otra reacción. En la Figura 4.1 b) se muestra una imagen ampliada del compartimento del electrodo de referencia, conectado al cuerpo principal de la celda mediante un capilar, y de la placa frita que permite desoxigenar la solución de trabajo mediante un flujo continuo de  $N_2$ .

Como contraelectrodo se utilizaron láminas de platino y oro de  $1\text{ cm}^2$  de área, conectados mediante cables de Pt y Au respectivamente. Los electrodos de trabajo empleados fueron monocristales de plata correspondientes a la serie Ag(11*n*) provistos por la empresa Mateck, con una incerteza en el ángulo de pulido cercana a  $1^\circ$ . En la Figura 4.2 se muestra un electrodo Ag(11 11) junto con el contacto hecho a partir de un alambre de plata de pureza 99,99%, provisto también por la empresa Mateck.

En todas los experimentos se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE de sus siglas en inglés) Figura 4.3. El electrodo se basa en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio (I). El potencial redox de esta reacción, frente al potencial

a)



b)



**Figura 4.1:** a) Celda de dos cuerpos preparada para contener tres electrodos y con dos accesos para gases en la solución y por encima de esta. b) Captura cercana del compartimento del electrodo de referencia y de la placa fritada dentro de la solución.



**Figura 4.2:** Electrodo de trabajo, en este caso una superficie Ag(11 11). El contacto es un alambre de plata de pureza 99,999%.

del electrodo normal de hidrógeno (SHE), es de  $E \sim 0,244$  V.



**Figura 4.3:** Electrodo de referencia de calomel saturado, SCE por sus siglas en inglés.

## 4.2. Métodos electroquímicos

### 4.2.1. Voltametría cíclica

Esta técnica de análisis consiste en variar de manera cíclica el potencial, a una velocidad constante, entre dos puntos de retorno fijados previamente. La velocidad se define como  $\nu = \frac{dE}{dt}$ . A medida que el potencial se modifica, la corriente obtenida como respuesta del electrodo de trabajo es registrada. El potencial de descomposición del solvente -agua- y el potencial en el cual comienza la *her* son utilizados usualmente como potenciales de retorno, sin embargo pueden ser modificados de acuerdo a las necesidades del experimento en curso. Los perfiles de corriente vs potencial permiten realizar una primera inspección rápida de los procesos que ocurren en el intervalo de potenciales estudiados.

### 4.2.2. Pulsos de potencial

Este método consiste en mantener el electrodo a un potencial constante por un período de tiempo y registrar la respuesta de corriente. Inicialmente, para  $t < 0$ , el potencial es posicionado en una región en la cual la corriente debida a la reacción a estudiar es despreciable. A  $t = 0$  se aplica un salto de potencial de magnitud

$E$  y se procede a registrar el transitorio de corriente obtenido. Debido a que la concentración de la especie reactante se modifica a medida que la reacción ocurre, la corriente varía con el tiempo hasta un valor constante.

El transporte de reactantes hacia o desde el electrodo es por difusión de masa. En el caso de una reacción infinitamente rápida, la concentración de la especie reactante tiende a cero rápidamente después de la aplicación del salto de potencial. El gradiente de concentración, en la superficie del electrodo, decrece con la inversa de la raíz cuadrada del tiempo. Así, la corriente para la etapa final del transitorio está determinada por transporte de masa y no depende del valor de  $\eta$ , estando determinada por la ecuación de Cottrell [25]:

$$j(t \rightarrow \infty) = \frac{zD^{1/2}Fc_0}{\sqrt{\pi t}}, \quad (4.1)$$

donde  $z$  es el número de electrones de la reacción,  $D$  el coeficiente de difusión de la especie reactante,  $c_0$  la concentración inicial igual a la del seno de la solución y  $F$  la constante de Faraday.

---

### Estudio de la *her* sobre electrodos de Ag(100): resultados experimentales

---

#### 5.1. Introducción

El uso de monocristales ha permitido grandes avances en el entendimiento de la electrocatálisis. De esta manera, los factores electrónicos y estructurales (geométricos) de las superficies pueden ser estudiados de manera separada. Es necesario volver a resaltar que el fenómeno electrocatalítico está estrechamente relacionado con la estructura de la interfaz electrodo/solución. Existe una dependencia clave entre los intermediarios adsorbidos y la naturaleza de la interacción con la superficie metálica.

Las superficies policristalinas pueden ser consideradas, en una primera aproximación, como un conjunto de planos monocristalinos desordenados y orientados al azar. De esta manera, la mayoría de las propiedades observables provendrían de los resultados obtenidos para los planos cristalinos energéticamente más probables. En el caso de los monocristales, las superficies metálicas son tratadas como regiones homogéneas donde predomina una orientación particular. Por lo tanto, cualquier variación de la actividad catalítica puede ser atribuida a las diferencias en las distribuciones de los átomos en la superficie [84, 16].

El objetivo de este capítulo es obtener un modelo cinético de la *her* capaz de

describir el comportamiento catalítico de la superficie Ag(100) sobre la región de potencial relevante para dicha reacción. Se utilizó un procedimiento que extiende el formalismo desarrollado por Gerischer y Mehl [19] incluyendo la desorción de aniones en simultaneo con la *her*. De esta manera fue posible separar las contribuciones a la corriente de los dos pasos elementales de la *her* en Ag(100).

Los resultados de este capítulo se encuentran publicados en la revista *Electrochimica Acta* [85].

## 5.2. Diseño experimental

El electrodo utilizado para realizar los experimentos electroquímicos fue un monocristal de Ag(100), con un área expuesta de 0,17 cm<sup>2</sup>. La manufactura del electrodo fue realizada por la empresa Mateck, con una incerteza en la orientación menor a 1°. Para garantizar la reproducibilidad de los experimentos la superficie de trabajo del electrodo debe encontrarse libre de óxidos que modifiquen la respuesta electroquímica. Por lo tanto, el cristal fue sometido a un procedimiento de limpieza de tres pasos:

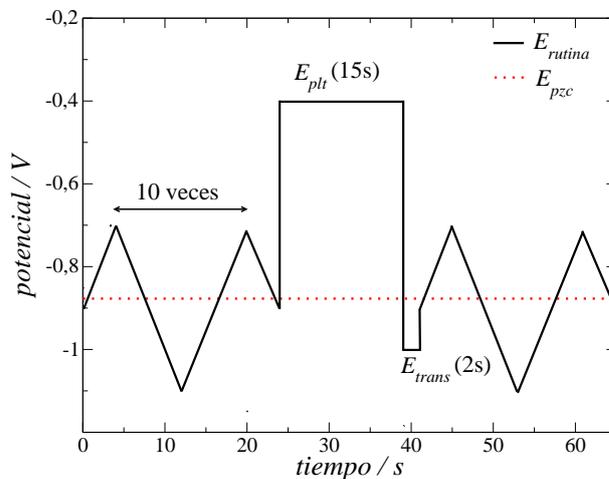
1. Pulido electroquímico en una solución de 0,1 M CrO<sub>3</sub> [84] barriendo el potencial con una velocidad de 100 mV/s entre -1,0 V y -0,2 V (vs SCE).
2. Pulido químico en cianuro. Para ello se preparan dos soluciones, la primera de 0,46 M KCN y la segunda de 0,42 M KCN. El electrodo se coloca en la solución de 0,46 M KCN y se agita por 2 segundos. Se lo retira, es expuesto al aire por 4 segundos y finalmente colocado en una solución conteniendo partes iguales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la solución de 0,42 M KCN, agitando por 1 segundo. Este procedimiento se repite hasta que la capa de óxido superficial es removida completamente.
3. Después de los dos pulidos, el cristal es transferido, con una gota de agua ultra pura protegiendo la superficie, a una llama de hidrógeno para realizar un recocido final [86].

Finalmente el electrodo es transferido, con una gota de agua Milli-Q, a una celda electroquímica e inmerso en la solución electrolítica bajo control de potencial a  $E = -0,400$  V. Este potencial es más positivo que el potencial de carga cero  $E_{pzc} = -0,865$  mV de la superficie de Ag(100) [87]. De esta forma, el contacto entre el electrodo y el aire es minimizado y se previene la oxidación de la superficie.

Previamente a cada experimento la superficie del electrodo fue estabilizada realizando varios cientos de ciclos de voltagramas en el intervalo de potencial -1,1 V a 0,7 V (vs SCE) a 100 mV/s en la solución de trabajo. El electrolito fue preparado utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la marca Merck, calidad *suprapure* y agua ultra pura, calidad Milli-Q, provista por un equipo Barnstead Nanopure TOC-UV Ultrapure Water System (18.2 MΩ , TOC <5 ppb). El electrolito fue purgado de oxígeno con un flujo de N<sub>2</sub> antes de cada experimento.

Los experimentos electroquímicos fueron realizados a una temperatura T= 298 K en una celda electroquímica convencional de tres compartimientos. El contra electrodo utilizado fue una lámina de platino de 1 cm<sup>2</sup> de superficie. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) colocado dentro del capilar de Luggin de la celda. El potencióstato utilizado fue un Autolab modelo AUT 84233 controlado mediante un paquete de software NOVA 1.6.

La rutina diseñada para obtener la respuesta de la corriente a los pulsos de potencial se muestra en la Figura 5.1. Los detalles de este diseño se explicarán más adelante.



**Figura 5.1:** Rutina programada del potencial para las mediciones de los pulsos de potencial realizados para obtener los parámetros cinéticos de la *her* en Ag(100).  $V_{plt} = -0,400$  V es el potencial aplicado previamente para la estabilización de las medidas,  $V_{trans}$  el potencial al cual el transitorio fue registrado y  $E_{pzc} = -0,865$  V es el potencial de carga cero para la superficie Ag(100) (línea roja).

### 5.3. Modelo cinético

La densidad de corriente medida durante un pulso de potencial para la her, considerando las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky (ver introducción para los detalles del mecanismo de reacción), descartando efectos de la doble capa, contribuciones por transporte de masa y las reacciones inversas, está dada por la ecuación 5.1:

$$j(t) = nFk_V(\eta, C_{H^+})(1 - \Theta_H(t)) + nFk_H(\eta, C_{H^+})\Theta_H(t), \quad (5.1)$$

donde  $k_V$  y  $k_H$  son las constantes cinéticas de las reacciones de Volmer y Heyrovsky,  $C_{H^+}$  la concentración de protones,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción ( $n = 1$ ) y  $\eta$  es el sobrepotencial:

$$\eta = E - E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}} \right), \quad (5.2)$$

donde  $a_{H_2}$  y  $a_{H^+}$  son las actividades de la molécula de  $H_2$  y del protón respectivamente.

Sólo las reacciones de Volmer (primer paso) y Heyrovsky (segundo paso) contribuyen a la corriente. Las constantes de velocidad de dichas reacciones dependen del sobrepotencial y la concentración de protones:

$$k_V = k_V^0 C_{H^+} \exp(-\alpha_V \eta F n / RT), \quad (5.3)$$

$$k_H = k_H^0 C_{H^+} \exp(-\alpha_H \eta F n / RT). \quad (5.4)$$

La reacción de Tafel no involucra intercambio de electrones y por lo tanto no contribuye a la corriente. La velocidad de la reacción de Volmer es proporcional a la densidad de sitios activos vacantes en la superficie del metal  $[1 - \Theta_H(t)]$ , mientras que la velocidad de la reacción de Heyrovsky es proporcional al recubrimiento de hidrógeno  $\Theta_H(t)$ . Por otro lado, como la reacción de Tafel consiste en la recombinación de dos hidrógenos adsorbidos, su dependencia con el recubrimiento es cuadrática,  $[\Theta_H(t)]^2$ . A su vez, su constante de velocidad,  $k_T$ , es independiente del sobrepotencial. Esta reacción no contribuye directamente a la corriente, pero sí modifica el recubrimiento de hidrógeno en la superficie del metal. De esta manera, la ecuación que describe el cambio del recubrimiento en función del tiempo es:

$$\frac{d\Theta_H}{dt} = \frac{Fk_V(1 - \Theta_H(t)) - Fk_H\Theta_H(t) - 2Fk_T(\Theta_H(t))^2}{Q_H^0}, \quad (5.5)$$

donde  $Q_H^0$  es la densidad superficial de carga correspondiente a una monocapa (MC) de hidrógeno,  $1,92 \times 10^{-4}$  C/cm<sup>2</sup> para el caso de la supercicie de Ag(100). Resolviendo esta ecuación diferencial se obtiene la expresión para el recubrimiento:

$$\Theta_H(t) = P \frac{e^{\lambda_G t} - S}{e^{\lambda_G t} + S} - R, \quad \lambda_G = 2nF \frac{k_T P}{Q_H^0}, \quad (5.6)$$

y

$$P = \frac{\sqrt{(k_V - k_H)^2 + 4k_V k_T}}{2k_T}, \quad (5.7)$$

$$R = \frac{k_V + k_H}{2k_T}, \quad (5.8)$$

$$S = \frac{\sqrt{1 + X} - 1}{\sqrt{1 + X} + 1}, \quad X = \frac{4k_V k_T}{(k_V - k_H)^2}. \quad (5.9)$$

De acuerdo al modelo elaborado por Gerischer y Mehl [19], la expresión para la densidad de corriente total está dada por la ecuación 5.10 (por simplicidad se ha omitido la dependencia explícita de las constantes con  $(\eta, C_{H^+})$ ):

$$j(t) = Fk_V + F(k_H - k_V) \left[ P \frac{e^{\lambda_G t} - S}{e^{\lambda_G t} + S} - R \right]. \quad (5.10)$$

De acuerdo a la ecuación 5.6, el recubrimiento de hidrógeno crece monotonamente con el tiempo desde cero hasta un valor estacionario para  $t \rightarrow \infty$ :

$$\Theta_H^\infty = P - R \quad (5.11)$$

Por lo tanto, la corriente catódica para tiempos largos adopta la forma:

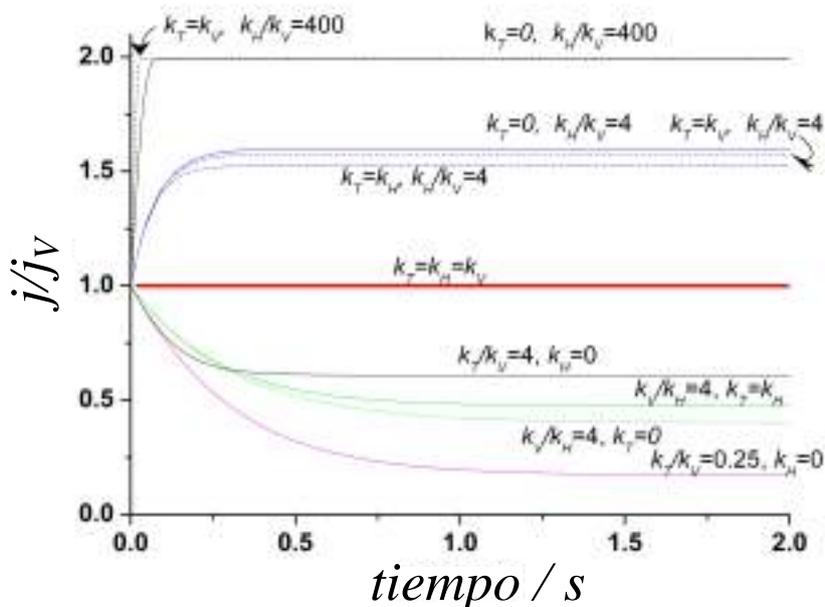
$$j_\infty = Fk_V + F(k_H - k_V)(P - R), \quad (5.12)$$

Analizando la ecuación 5.12 se desprende que la corriente decae a un valor estacionario si  $k_V > k_H$ . En cambio, si  $k_V < k_H$  la corriente crece hasta estabilizarse, independientemente del valor de  $k_T$ . Por lo tanto, es posible inferir sólo desde la forma que adopta el perfil de corriente para un dado potencial, cual es el paso determinante de la velocidad de la reacción global  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ . Esta es

una de las principales ventajas obtenidas mediante la utilización de la técnica de pulsos potencioestáticos para determinar los mecanismos de reacción y las constantes cinéticas. La Figura 5.2 muestra algunos ejemplos de transitorios de corriente, simulados utilizando la ecuación 5.10, para diferentes condiciones. Otro aspecto interesante de los pulsos potencioestáticos es que, al comienzo del transitorio ( $t = 0$ ) la corriente está dada por la reacción de Volmer,  $j_0 = j_V = Fk_V$ , mientras que el valor estacionario de la corriente wn la ecuación 5.12 puede ser reescrito como:

$$j_\infty = j_V \left[ 1 + \Theta_H^\infty \left( \frac{j_H}{j_V} - 1 \right) \right], \quad (5.13)$$

donde  $j_H = Fk_H$ . Esta ecuación permite una separación más clara de los dos procesos, lo cual es más complicado si se utilizan métodos estacionarios, ya que las dos reacciones son registradas simultáneamente.



**Figura 5.2:** Transitorios de corriente simulados utilizando la ecuación 5.10, para diferentes relaciones entre los parámetros cinéticos. La corriente ha sido normalizada al valor de la corriente de Volmer,  $j_V = Fk_V$ , con  $k_V = 5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .  $k_T$  es la constante de velocidad de Tafel,  $k_H$  la constante de Heyrovsky.

Si las constantes de velocidad son iguales ( $k_V = k_H = k_T$ ), entonces  $j_\infty/j_V = 1$  para todo el intervalo de  $t$  y el valor máximo del recubrimiento de hidrógeno es

$\Theta_H^\infty=0,41$ . Sin embargo, si la recombinación electroquímica es la única que ocurre en el segundo paso de reacción ( $k_V = k_H, k_T = 0$ ), entonces el valor máximo del recubrimiento asciende a  $\Theta_H^\infty=0,50$ . Como se verá más tarde en los resultados de los experimentos electroquímicos, el régimen de trabajo es cercano a este valor límite siendo el paso de Heyrovsky ligeramente más rápido que el paso de Volmer.

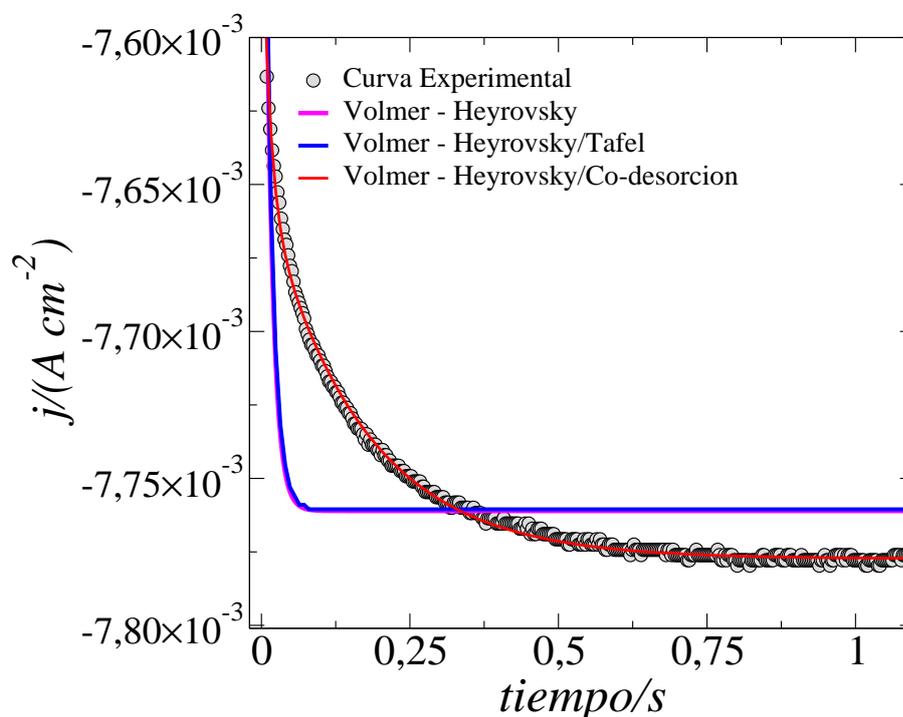
Si  $k_V < k_H$ , independientemente del valor de  $k_T$ , la relación entre la corriente final e inicial es  $1 < j_\infty/j_V < 2$  y el recubrimiento estacionario de hidrógeno no puede alcanzar un valor mayor que el de  $\Theta_H^\infty = 0,50$ . Es importante notar que aunque  $k_T > k_H$  la corriente se incrementa a medida que aumenta el tiempo hasta alcanzar un valor estacionario. Sin embargo, la reacción de Tafel no depende del potencial, siendo constante en todo el intervalo de potenciales estudiados. En cambio, la barrera de activación de la reacción de Heyrovsky disminuye a medida que el sobrepotencial aumenta, en virtud de la ecuación 5.4. A grandes sobrepotenciales es el mecanismo de recombinación electroquímico el que predomina en el segundo paso de la *her*.

Sólo si el segundo paso, ya sea Heyrovsky o Tafel, es el paso determinante de la velocidad de reacción, se obtiene que  $j_\infty/j_V < 1$  y el recubrimiento de hidrógeno puede alcanzar valores más grandes,  $\Theta_H^\infty \geq 0,50$ .

La Figura 5.3 muestra un transitorio de corriente obtenido en una solución de 0,03 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el potencial  $E_{trans} = -1,2$  V. A medida que el tiempo aumenta se observa que la corriente se incrementa. Como se ha discutido previamente, esto indica que la reacción de Volmer es el paso determinante de la velocidad de la reacción global. En la figura se observan los resultados obtenidos en los ajustes de la curva experimental con tres modelos:

1. Mecanismo que involucra las reacciones de Volmer y Heyrovsky solamente (modelo de Gerischer).
2. Mecanismo que involucra las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel.
3. Mecanismo que involucra las reacciones de Volmer y Heyrovsky más un proceso de co-desorción de aniones sulfato (de este mecanismo se hablará más adelante).

En este punto conviene aclarar varias cuestiones respecto a la obtención de los transitorios de corriente. En primer lugar la rutina esquematizada en la Fig. 5.1 se explicita que previamente y posteriormente al registro de los pulsos potenciales se realizaron diez ciclos voltamétricos entre -1,1 V y -0,5 V a 100 mV/s.



**Figura 5.3:** Transitorio de corriente típico obtenido para la *her* sobre un electrodo de Ag(100) a  $E_{trans} = -1,2$  V en una solución de 0,03 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El transitorio fue ajustado utilizando tres modelos que involucran tres mecanismo distintos para la *her*.

Comparando los voltagramas se puede deducir si la superficie a sufrido transformaciones durante la realización del experimento. De esta manera, la ausencia de cambios en los voltagramas es un criterio para garantizar la calidad de los datos. Por otro lado, todos los modelos implican que la corriente alcance un valor estacionario, si los perfiles de corriente continúan creciendo indefinidamente los valores de las constantes cinéticas obtenidos con los ajustes no son válidos. Transitorios que crecen indefinidamente se observan cuando los voltagramas de control no coinciden entre si. Finalmente, ya que  $k_V < k_H$  los transitorios deben cumplir la relación  $1 < j_\infty / j_V < 2$ .

De los resultados mostrados en la Fig. 5.3 se desprenden dos conclusiones:

1. No existen diferencias, en los perfiles de corriente registrados, entre un mecanismo de reacción que incluya o excluya a la reacción de Tafel. En la región de potencial en la cual se obtuvieron los resultados, -1,2 V a -1,0 V, la barrera para la reacción de Heyrovsky es muy pequeña y se puede asegurar que

el mecanismo de la *her* excluye a la reacción de Tafel. Estos resultados ya fueron propuestos anteriormente por Gerischer y Mehl [19].

2. Un mecanismo que involucre solamente a las reacciones de Volmer y Heyrovsky no describe correctamente el comportamiento observado en la superficie Ag(100) y es necesario mejorar los modelos planteados hasta ahora, que datan de 1955, agregando el comportamiento de los aniones sulfato.

## 5.4. Estudio de la presencia de los aniones en el modelo cinético de la *her*

El mecanismo de reacción para la *her* en superficies de plata es el de Volmer-Heyrovsky. La cantidad de electrones involucrados en cada caso es uno. Si  $k_T=0$  y  $n = 1$  en la ecuación 5.5 se obtiene la expresión diferencial para el recubrimiento en la que intervienen sólo las reacciones electroquímicas [60]:

$$\frac{d\Theta_H}{dt} = \frac{Fk_V(1 - \Theta_H(t)) - Fk_H\Theta_H(t)}{Q_H^0}. \quad (5.14)$$

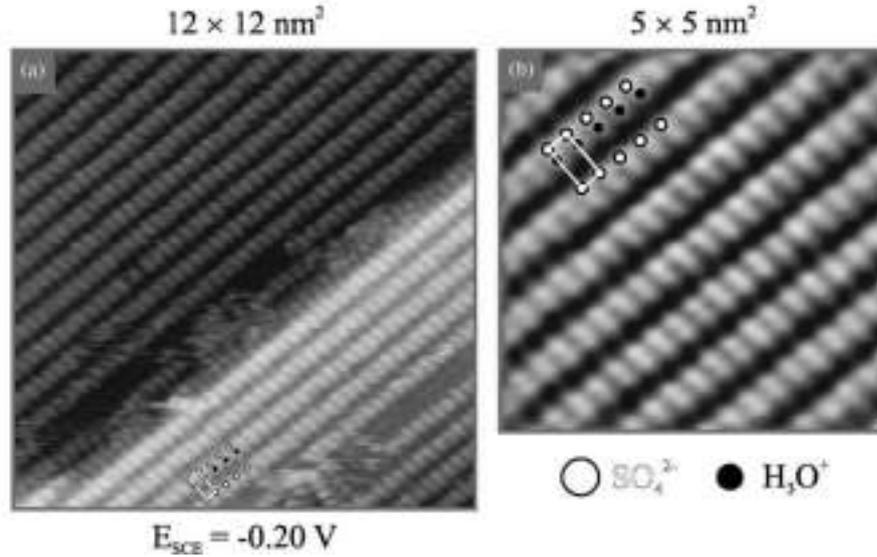
Schweizer y Kolb estudiaron la adsorción específica de aniones sulfato sobre superficies de Ag(100) y Ag(111) en solución de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [88]. Utilizando un microscopio de efecto túnel (STM de sus siglas en inglés), los autores observaron la formación de una monocapa de aniones sulfatos y bisulfatos sobre la superficie Ag(100). Según Schweizer y Kolb, a pH bajos ( $\sim 1$ ), los aniones adoptan una estructura inconmensurada (1,3×3) estabilizada por la presencia de hidronios, manteniéndose sin cambios estructurales en la región de potencial correspondiente al cargado de la doble capa. Dichos resultados se muestran en la Figura 5.4.

El efecto de los aniones es tenido en cuenta si se considera que su presencia bloquea sitios de adsorción del hidrógeno. Por lo tanto la ecuación 5.15 se modifica de manera tal que:

$$\frac{d\Theta_H}{dt} = \frac{Fk_V(1 - \Theta_H(t) - \Theta_A(t)) - Fk_H\Theta_H(t)}{Q_H^0}, \quad (5.15)$$

donde el recubrimiento de aniones,  $\Theta_A(t)$ , se modela como una reacción independiente del sobrepotencial que decae con el tiempo para potenciales  $E > E_{pzc}$ :

$$\Theta_A(t) = \Theta_A^0 e^{-\lambda_A t}, \quad \lambda_A = nF \frac{k_D}{Q_H^0}, \quad (5.16)$$



**Figura 5.4:** Imagen tomada del artículo de Schweizer y Kolb [88]. Imagen de STM del ordenamiento de una capa de aniones sulfatos inconmensurable (1,3×3) (círculos blancos), estabilizada por la presencia de los hidruros (círculos negros), sobre la superficie Ag(100).

donde  $k_D$  es la constante de velocidad del proceso de desorción de los aniones. Esta forma de introducir el recubrimiento de los aniones está justificada por los estudios mencionados previamente [88] y el diseño experimental particular utilizado. El potencial de *plateau* mencionado en la Figura 5.1 se ubica en la doble capa con un valor  $E_{plt} = -0,4$  V. La elección del valor de  $E_{plt}$  se encuentra justificada debido a que es en la región del potencial por encima del  $E_{pzc}$ , es posible controlar la formación de las estructuras de aniones. El potencial en el cual los transitorios fueron registrados  $E_{trans}$  se encuentra entre -1,2 V y -1,0 V, valores mucho más negativos que el  $E_{pzc}$ , para los cuales la superficie está cargada negativamente y las estructuras de aniones sulfatos comienzan a ser repelidas.

Introduciendo la ecuación 5.16 en 5.15 con la condición de contorno de que a  $t = 0$   $\Theta_H = 0$  obtenemos la solución para el recubrimiento de hidrógeno en función del tiempo:

$$\Theta_H(t) = \Theta_H^\infty(1 - e^{-\lambda_V H t}) + \frac{\Theta_A^0 k_V}{k_V + k_H + k_D}(e^{-\lambda_V H t} - e^{-\lambda_A t}) \quad (5.17)$$

donde

$$\lambda_{VH} = F \frac{k_V + k_H}{Q_H^0} \text{ y } \Theta_H^\infty = \frac{k_V}{k_V + k_H}. \quad (5.18)$$

Por lo tanto, la expresión completa para la corriente nos queda:

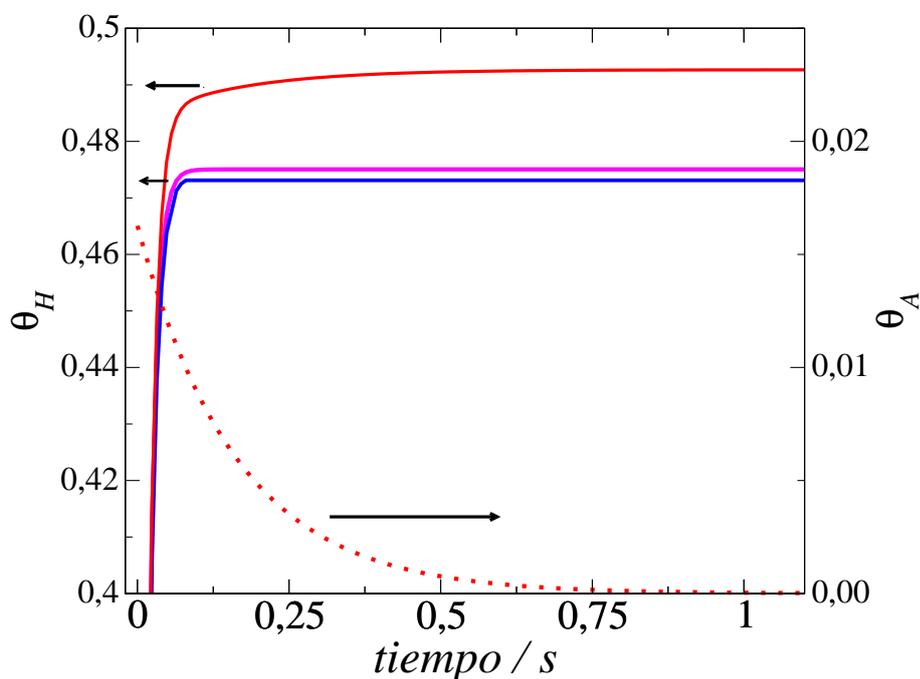
$$j(t) = Fk_V(1 - \Theta_A(t)) + F(k_H - k_V)\Theta_H(t). \quad (5.19)$$

A medida que  $t \rightarrow \infty$  la corriente, en la ecuación 5.19, alcanza un valor estacionario dado por:

$$j_\infty = nF \frac{2k_V k_H}{k_V + k_H}. \quad (5.20)$$

Las expresiones de la corriente estacionaria  $j_\infty$  y el recubrimiento estacionario de hidrógeno  $\Theta_H^\infty$  no dependen de los parámetros cinéticos del proceso de desorción de aniones. Sin embargo, la corriente inicial se modifica:  $j_0 = nFk_V(1 - \Theta_A^0)$ . Los cambios producidos por la introducción de los aniones en el modelo planteado por Gerischer y Mehl se ven reflejados mayormente en el comportamiento del recubrimiento de hidrógeno. Como se muestra en la Figura 5.5 (para el caso del transitorio de corriente obtenido para la *her* en Ag(100) a  $E_{trans} = -1,2$  V en una solución de 0,03 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fig. 5.3),  $\Theta_H(t)$  muestra un crecimiento más suave en presencia de los aniones y alcanza valores más altos, aunque por debajo del valor máximo posible  $\Theta_H^\infty = 0,50$ .

En las discusiones sobre los modelos que incluyen o no aniones se ha omitido incluir las interacciones laterales entre las distintas especies. Sin embargo, sólo se deberían observar desviaciones respecto al modelo planteado en recubrimientos altos, debido a la repulsión entre adsorbatos vecinos. En el caso de la plata, la adsorción de hidrógeno es débil y los recubrimientos alcanzados son bajos. En el artículo de Juárez y Santos [89], donde la dependencia de la energía de adsorción del hidrógeno con el recubrimiento fue estudiada, se observó que a recubrimientos menores que 0,50 los cambios son tan pequeños que son prácticamente indistinguibles. Un comportamiento similar de la energía de adsorción del hidrógeno fue observado por Karlberg *et al* sobre platino [90]. Por lo tanto, las interacciones entre hidrógenos adsorbidos pueden ser consideradas débiles para las condiciones experimentales planteadas en este trabajo y una isoterma de Langmuir es aplicable. Cabe destacar que el enfoque propuesto por Gerischer y Mehl es válido sólo si los adsorbatos intermediarios formados electroquímicamente obedecen una isoterma de Langmuir en el intervalo de recubrimiento estudiado y si las reacciones reversas



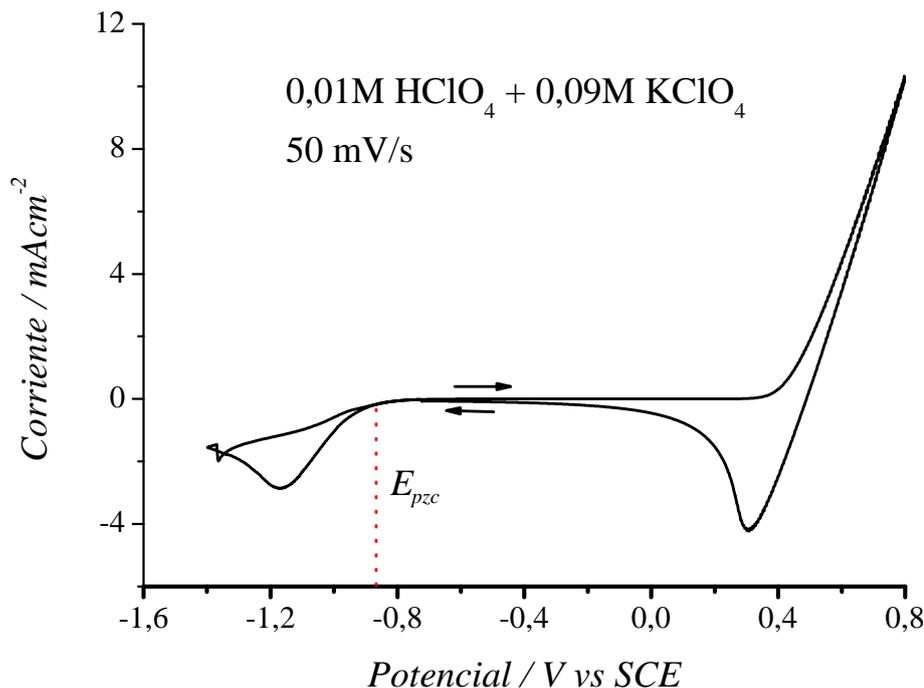
**Figura 5.5:** Recubrimiento de hidrógeno para los diferentes modelos para el transitorio mostrado en la Fig. 5.3. En rosa el mecanismo Volmer-Heyrovsky, en azul Volmer-Heyrovsky/Tafel y en naranja Volmer-Heyrovsky-/Adsorción de aniones. Se observa que para el tercer modelo el crecimiento de  $\Theta_H(t)$  es más suave y que alcanza valores mayores, por debajo de 0,50. En línea de puntos se ve  $\Theta_A(t)$  que va desde  $\Theta_A^0$  a 0.

pueden ser ignoradas [91]. Estas son las presunciones que acabamos de demostrar y que son las condiciones bajo las cuales se continuó trabajando.

Como se verá más adelante, capítulo 6, los cálculos teóricos mediante DFT para la *her* en Ag(100) muestran que la energía libre de activación para la reacción de Tafel en superficies de Ag(100) es mucho mayor que para las reacciones de Volmer y Heyrovsky. Esto se encuentra en consonancia con los resultados experimentales obtenidos, que no muestran contribuciones de la reacción de Tafel. De esta manera se refuerza la idea de que para el análisis de los transitorios la reacción de Tafel no es necesaria.

## 5.5. Resultados experimentales

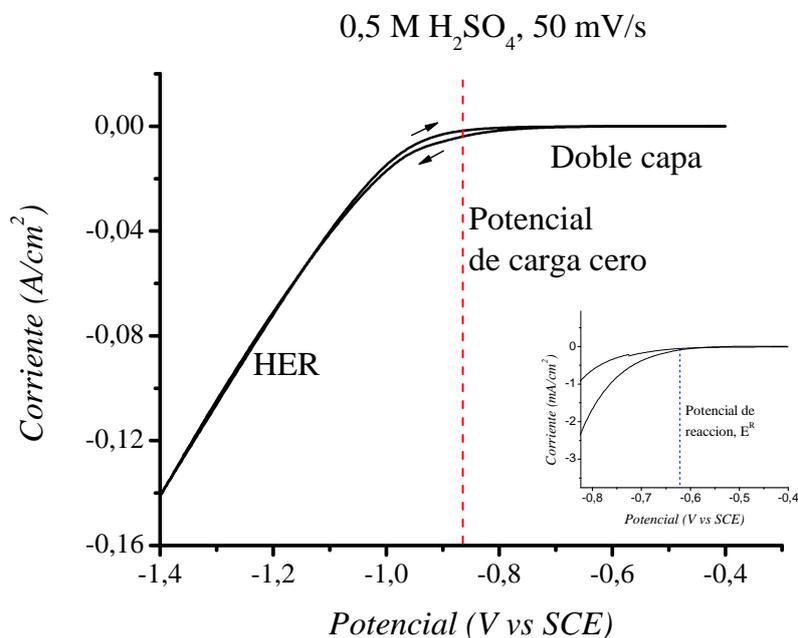
Previo a los experimentos electroquímicos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se realizó un voltagrama de Ag(100) en 0,01M  $\text{HClO}_4$  + 0,09M  $\text{KClO}_4$  a 50 mV/s, Figura 5.6. Comparando con los resultados obtenidos por Doubova y Trasatti [16] (Fig. 1) para el mismo sistema, se desprende que la calidad del monocristal utilizado es óptima.



**Figura 5.6:** Voltagrama de Ag(100) en 0,01M  $\text{HClO}_4$  + 0,09M  $\text{KClO}_4$  a 50 mV/s. Se observa que los resultados aquí mostrados coinciden en un alto grado de precisión con los de Doubova y Trasatti [16] (Fig. 1). Por lo tanto la calidad del electrodo es la necesaria para realizar las mediciones.

En la Figura 5.7 se observa un voltagrama típico de Ag(100) en 0,50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la velocidad de barrido es  $dE/dt=50$  mV/s. El potencial de equilibrio de Nerst para la reacción de hidrógeno, corregido por la concentración, es  $E^0 = -0,262$  V vs SCE. Como se puede observar en el *inset* de la Fig. 5.7, la reacción de desprendimiento de hidrógeno comienza a potenciales mucho más negativos  $E^R = -0,62$  V vs SCE. Como ya se sabe, la plata es un mal catalizador para la *her* y por lo tanto esta reacción requiere un mayor sobrepotencial para comenzar.

La región de la doble capa ocupa casi todo el intervalo más positivo que  $E_{pzc}$ . Por lo tanto, en los experimentos de pulsos de potencial, es importante que el potencial de *plateau*,  $E_{plt}$ , se encuentre comprendido entre los valores  $E^R < E <$

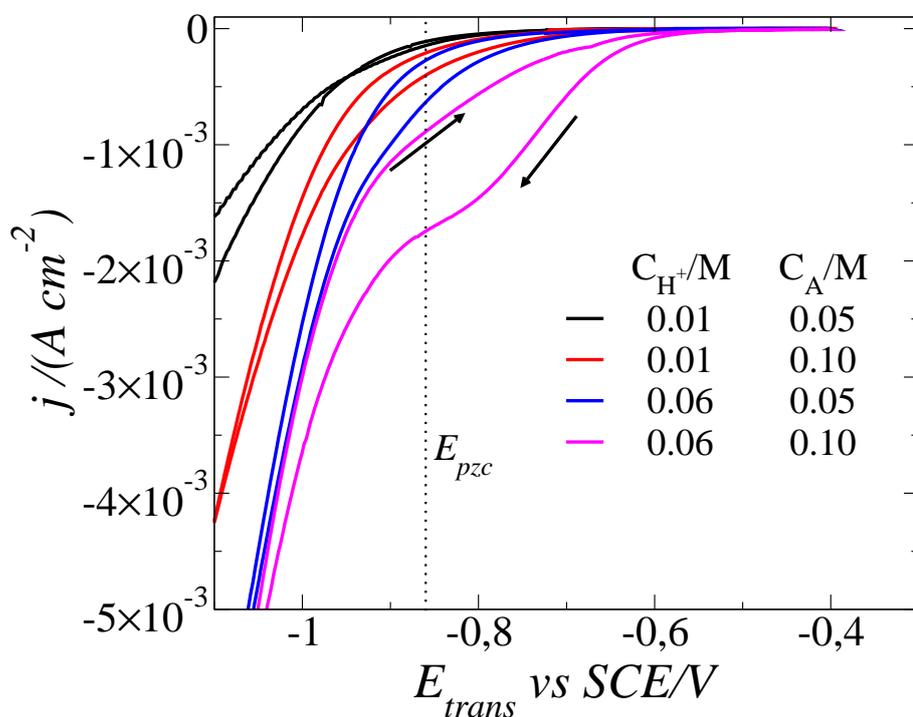


**Figura 5.7:** Voltagrama de Ag(100) en 0,50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $dE/dt=50$  mV/s. El potencial de equilibrio de Nerst es  $E^0 = -0,262$  V vs SCE, aunque la reacción comienza a  $E^R = -0,62$  V vs SCE.

$-0,4$  V. De esta manera, al comenzar el registro del transitorio se puede descartar contribuciones de la *her* a la corriente. Por otro lado, luego de un tiempo de espera se alcanza el cubrimiento de aniones de equilibrio,  $\Theta_A^0$ .

En la Figura 5.8 se muestran diferentes voltagramas de Ag(100), en la región de la *her*, para varias concentraciones del ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $C_{H^+}$  corresponde a la concentración de protones y  $C_A$  a la suma de concentraciones de aniones  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . A primera vista se observa una disminución de la corriente producto del aumento del pH. Sin embargo, a medida que aumenta  $C_A$  la corriente se incrementa para los dos valores del pH. Este fenómeno se debe a un efecto catalítico por la presencia de los aniones.

Se observa un fenómeno de histéresis en la corriente al desplazar el potencial de valores negativos hacia valores positivos. En el sentido de potenciales negativos, la corriente es mayor que en el sentido positivo. Este efecto se debe a la concentración inicial de aniones que comienza a desorberse a medida que el sobrepotencial aumenta, hasta hacerse cero. Un comportamiento similar fue observado por Schweizer y Kolb [88] y fue atribuido a un proceso de catalización de la reacción de despren-



**Figura 5.8:** Voltagramas de Ag(100) en el intervalo de potencial de la *her*,  $dE/dt=50$  mV/s. El electrolito fue preparado utilizando diferentes combinaciones de  $H_2SO_4$  y  $Na_2SO_4$ .  $C_{H^+}=[H^+]$  y  $C_A=[HSO_4^-]+[SO_4^{2-}]$ .

dimiento de hidrógeno debido a la presencia de los aniones. Situaciones similares también fueron registradas en superficies de Cu(111) [92, 93, 94]. De esta manera, la hipótesis de la catálisis de la *her* debido a los aniones es corroborada.

Los voltagramas de la Figura 5.8 permiten comenzar a comprender la influencia de los aniones en la *her* sobre la superficie Ag(100). Sin embargo, los transitorios de corriente obtenidos mediante pulsos de potencial son más apropiados para una descripción cuantitativa de los parámetros cinéticos.

Como ya se ha expuesto, el modelo que considerado para analizar los perfiles de corriente consiste en un mecanismo Volmer-Heyrovsky junto con un proceso de codesorción de aniones sulfatos, ecuación 5.19. De las Figs. 5.3 y 5.5 se desprende que Volmer es la etapa determinante de la reacción. Por otro lado, ajustes aproximadamente adecuados utilizando los modelos Volmer-Heyrovsky o Volmer-Heyrovsky/Tafel pueden ser obtenidos si se permite que  $\lambda_{VH}$  en la ecuación 5.18 adopte valores muy pequeños que implicarían valores poco realistas de  $Q_H^0$ .

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de los parámetros cinéticos de los

*Capítulo 5. Estudio de la her sobre electrodos de Ag(100): resultados experimentales*

**Tabla 5.1:** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales en la Fig. 5.3 con los diferentes modelos cinéticos.  $E_{trans} = -1,2$  V en una solución de 0,03 M  $H_2SO_4$ .

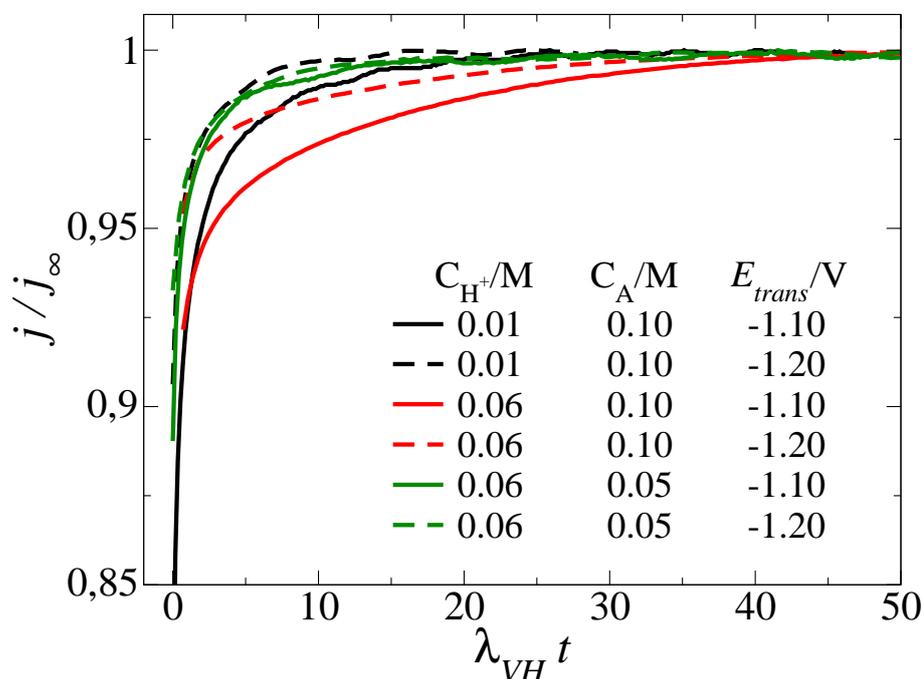
Modelo	$k_V$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_H$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_T$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_D$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\lambda_{VH}$ (s <sup>-1</sup> )	$\lambda_A$ (s <sup>-1</sup> )
V-H	$8,04 \times 10^{-8}$	$8,89 \times 10^{-8}$	-	-	$1,17 \times 10^{-8}$	-
V-H/T	$7,64 \times 10^{-8}$	$8,48 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-12}$	-	$1,23 \times 10^{-2}$	-
V-H/Co-desorción	$7,94 \times 10^{-8}$	$8,18 \times 10^{-8}$	-	$1,22 \times 10^{-8}$	$1,23 \times 10^{-2}$	0,163

tres modelos, obtenidos al ajustar los datos experimentales mostrados en la Fig. 5.3. Aunque Volmer es la etapa determinante de la velocidad, el parámetro de velocidad de la reacción de Heyrovsky es del mismo orden de magnitud. Por lo tanto los términos proporcionales al recubrimiento de hidrógeno en la ecuación 5.19 se compensan y la contribución principal a la corriente proviene del término  $j(t) \approx nFk_V(1 - \Theta_A(t))$ . Esto explica el retardo de los transitorios de corriente en alcanzar el valor estacionario, ya que la constante de tiempo correspondiente a la desorción de aniones determina la forma de los perfiles de corriente.

Un estudio detallado de la forma de los transitorios muestra algunos efectos interesantes. En la Figura 5.9 se observan los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de pH y concentración de aniones. Estos resultados se muestran utilizando escalas normalizadas para la corriente y el tiempo. La corriente ha sido normalizada con el valor estacionario  $j_\infty$ , mientras que la constante de tiempo  $\lambda_{VH}^{-1}$  en la ecuación 5.18 fue utilizada para normalizar la escala de tiempo. A medida que la concentración de aniones se incrementa es posible observar un notable retraso, hasta 30 veces el valor de la constante de tiempo  $\lambda_{VH}^{-1}$ . Esto demuestra el efecto de los aniones, ya mencionado. Al principio de cada transitorio, la superficie se encuentra ligeramente recubierta por los aniones y por lo tanto la corriente es menor a la corriente inicial ideal. El decaimiento de los transitorios es afectado por el recubrimiento de los aniones y la constante de desorción de los mismos. Consecuentemente, la corriente de equilibrio es alcanzada solamente después que el recubrimiento de los aniones se hace cero. Este efecto es menor a sobrepotenciales altos, ya que los aniones se desorben más rápidamente.

Otros efectos pueden inferirse de los resultados mostrados en la Fig. 5.9. La velocidad de las reacciones de Volmer y Heyrovsky se incrementa con la concentración de protones. Sin embargo, en lugar del orden de reacción esperado de 1, los valores obtenidos son de alrededor de 0,5 en los dos pasos de reacción analizados. Doubova y Trasatti [16] muestran en sus estudios un orden de reacción bajo, de alrededor de 0,8, variando la concentración de  $HClO_4$  y manteniendo la fuerza iónica constante.

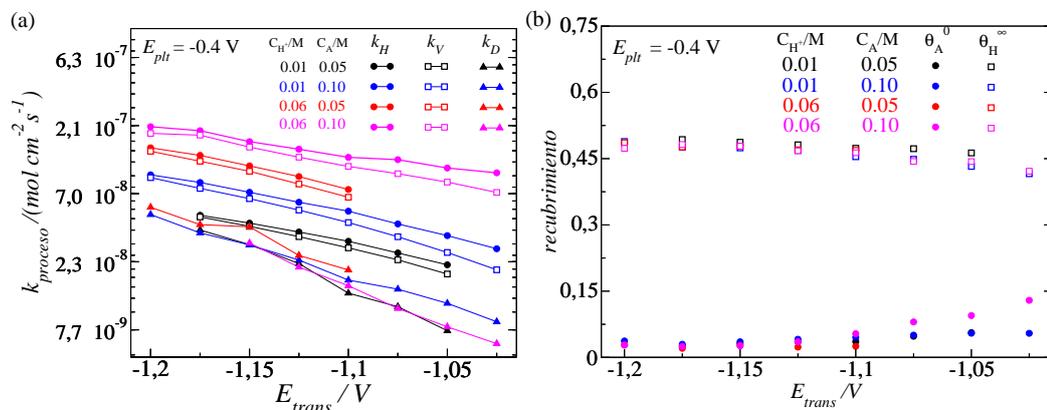
En la Figura 5.10 a) se muestran los valores de los parámetros cinéticos obte-



**Figura 5.9:** Transitorios de corriente normalizados, obtenidos a dos potenciales  $E_{trans}$ , utilizando electrolitos con diferentes concentraciones de aniones (sulfato/bisulfato) y diferente pH. La corriente fue normalizada con el valor estacionario  $j_{\infty}$  mientras que el tiempo fue normalizado mediante la constante de tiempo del mecanismo Volmer-Heyrovsky  $\lambda_{VH}^{-1}$  (ver ecuación 5.18).

nidos con la ecuación 5.19 a), en función del potencial  $E_{trans}$ . De acuerdo a estos resultados, las constantes cinéticas de Volmer y Heyrovsky son del mismo orden de magnitud para todos los sistemas estudiados, siendo la reacción de Heyrovsky ligeramente más rápida. Ambas constantes aumentan a medida que la concentración de aniones se incrementa. Este efecto aparece para todos los casos del pH estudiados y confirma cuantitativamente el efecto catalítico de los aniones sobre la *her*, como fue mencionado anteriormente en el análisis cualitativo de los voltagramas (Fig. 5.8). Por otro lado, las constantes de velocidad del proceso de desorción de aniones son considerablemente menores a las constantes cinéticas de los pasos elementales correspondientes a la *her*. Si bien  $k_D$  es independiente de la concentración de aniones o del pH, se incrementa a medida que el sobrepotencial aumenta. A potenciales más negativos que el potencial de carga cero la carga negativa de la superficie es mayor, incrementando la repulsión entre los aniones y la superficie. Por lo tanto la velocidad de desorción aumenta.

La Figura 5.10 b) muestra la dependencia con el potencial del recubrimiento

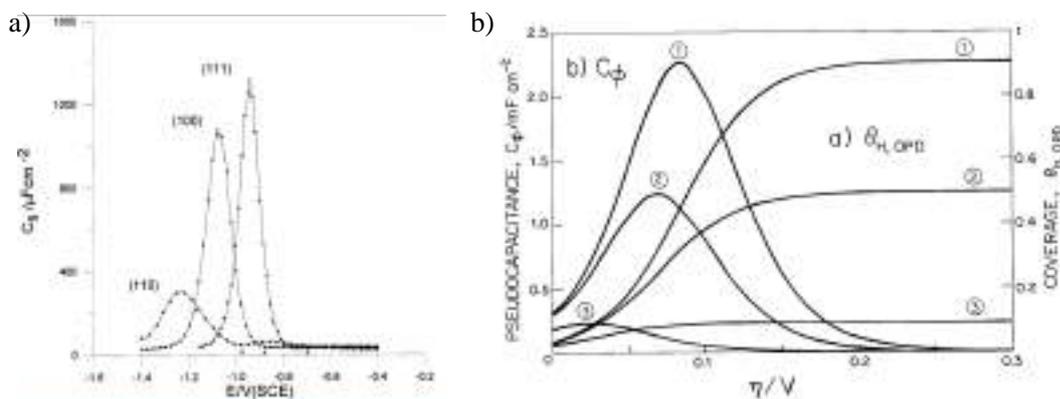


**Figura 5.10:** Dependencia con el potencial de los parámetros cinéticos de la *her* obtenidos mediante el ajuste de los transitorios de corriente obtenidos para las diferentes concentraciones de aniones y protones. (a) Constantes de velocidad para Volmer,  $k_V$ , Heyrovsky,  $k_H$ , y la desorción de aniones,  $k_D$ . (b) Recubrimiento superficial de hidrógeno y aniones en el estado estacionario.

estacionario de hidrógeno  $\Theta_H^\infty$  y del recubrimiento inicial de aniones  $\Theta_A^0$ , obtenidos mediante los ajustes de las curvas experimentales. Los valores de  $\Theta_H^\infty$  muestran una dependencia pequeña con el potencial, manteniéndose siempre por debajo de 0,5 MC. A pesar de la interacción débil entre los hidrógenos y la plata, los valores de recubrimientos observados son relativamente altos. Sin embargo, el potencial electroquímico es la principal fuerza motriz y nuestros resultados se incluyen en una región del potencial en el cual la adsorción de hidrógeno es exérgica. A su vez, los valores obtenidos están en línea con los resultados obtenidos por Gerischer y Mehl [19], quienes reportaron valores entre 0,8 y 0,3 para electrodos de cobre policristalino y plata policristalina, respectivamente. Por otro lado, las curvas de pseudo-capacidad mostradas por Doubova y Trasatti [16] sugieren recubrimientos altos en este intervalo del potencial. Esto se puede ver si se analiza las curvas mencionadas en términos de los modelos cinéticos de Conway y Jerkiewicz [12].

En la Figura 5.11 (a) se muestran las curvas de capacidad para los tres planos cristalinos principales de la plata obtenidos por Doubova y Trasatti [16]; en la Fig. 5.11 (b) se observan los resultados del modelo para la deposición de hidrógeno sin interacciones laterales desarrollado por Conway y Jerkiewicz [12]. En el mencionado trabajo de Conway se llega a la expresión para el recubrimiento estacionario de hidrógeno, idéntica a la ecuación 5.18. Como se puede observar, cuando  $k_2/k_1=1$  ( $k_1=k_V$  y  $k_2=k_H$ ) el modelo desarrollado se encuentra dentro del régimen de valores

obtenidos en este trabajo y el recubrimiento estacionario alcanza el valor  $\Theta_H^\infty=0,5$ . Este caso se da cuando la pseudo-capacidad corresponde a la curva 2, Fig. 5.11 (b), cuyos valores son muy similares a la pseudo-capacidad para Ag(100), Fig. 5.11 (a).



**Figura 5.11:** Comparación entre (a) las curvas de pseudo-capacidad obtenidas por Doubova y Trasatti, Fig. 2 referencia [16], y (b) el modelo cinético desarrollado por Conway y Jerkiewicz, Fig. 2 referencia [12]. Como se observa los valores de la capacidad para Ag(100) de Trasatti coinciden para la relación  $k_2/k_1=1$  en el modelo de Conway, obteniéndose  $\Theta_H^\infty = 0,50$ .

Los valores de  $\Theta_A^0$  obtenidos mediante los ajustes se encuentran por debajo de 0,15 MC. Trabajos de Valette [87] y Vitanov y Popov [95], basados exclusivamente en métodos electroquímicos, han mostrado que el perclorato así como el sulfato se adsorben específicamente en Ag(100) alrededor de  $E_{pzc}$ . Valette [87] ha sugerido que en el caso de interacciones ion-metal débiles, como aquellas entre el perclorato o el sulfato con la plata, el rol de las interacciones ion-solvente pueden determinar la adsorbancia relativa. Por lo tanto, se puede esperar la co-adsorción específica de hidronios y sulfatos.

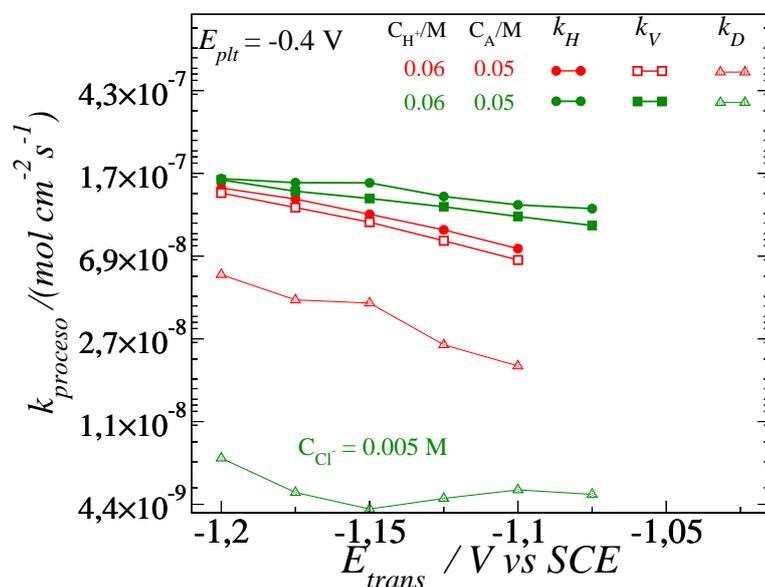
Recientemente, la utilización de diferentes técnicas ha permitido verificar experimentalmente que los sulfatos/bisulfatos se adsorben sobre la plata específicamente: Marinković et al [96] mediante espectroscopía FTIR *in situ*, Smoliński et al [97] utilizando métodos radiométricos y electroquímicos, Shingaya e Ito [98] mediante medidas utilizando microscopía de adsorción infrarroja de reflexión (IRAS), Schweizer y Kolb [88] mediante espectroscopía de efecto tunel. A su vez, las isotermas de adsorción fueron calculadas [97] y el valor máximo para el recubrimiento de aniones fue estimado entre 0,15~0,20 MC, el cual coincide en gran medida con los valores calculados con nuestro modelo.

Como ya se ha mencionado, Schweizer y Kolb [88] reportaron la existencia de una estructura inconmensurada (1,3×3) de sulfatos o bisulfatos en Ag(100), similar a la estructura de estos aniones encontrada en Au(100) por Kleinert et al [99]. En el caso de la superficie Ag(100), se obtuvo un valor del recubrimiento de aniones de 0,25 MC a -0,2 V vs SCE. Aún más interesante es el hecho de que mediciones en soluciones de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> muestran una monocapa desordenada de aniones, evidenciando que los H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, unidos mediante los hidrógenos a los sulfatos, son necesarios para estabilizar la estructura de sulfatos. Este hecho fue sugerido también por Kleinert et al [99] para el caso del oro. Los enlaces puente de hidrógenos disminuirían las repulsiones de Coulomb entre sulfatos cercanos. De esta manera, es posible atribuir los puntos secundarios observados por Schweizer y Kolb en las imágenes de STM a la co-adsorción de hidronios, ver Fig. 5.4.

Aunque la *her* ocurre a potenciales por debajo de  $E_{pzc}$ , la presencia de cierta cantidad de aniones sulfatos en la superficie, más allá del potencial de carga cero, es de esperar. La interacción con los aniones hidronio estabiliza la monocapa formada previamente en el pretratamiento a  $E_{plt}$ , perdurando por un pequeño lapso de tiempo para  $E_{trans}$ . De esta manera la desorción de aniones ocurre en simultáneo con la *her* (ver la dependencia con el tiempo de  $\Theta_H$  y  $\Theta_A$  en la Fig. 5.5).

Como fue mostrado en las Figs. 5.3 y 5.9, la presencia de una pequeña cantidad de aniones adsorbidos es suficiente como para producir un marcado retardo en el transitorio de corriente hasta llegar al valor estacionario. La co-adsorción de los hidronios puede explicar también el orden de reacción fraccional obtenido para los diferentes pH. La distribución de estos aniones en la interfase debe ser diferente que en el seno de la solución. Doubova y Trasatti [16] han utilizado también esta posible explicación para sus resultados.

Finalmente, para explorar el rol de la adsorción del anión, se llevó a cabo un experimento agregando una pequeña cantidad de anión cloruro, el cual se adsorbe fuertemente en Ag(100), aún debajo del  $E_{pzc}$  [100, 101]. La Figura 5.12 muestra estos resultados en comparación con los obtenidos en sulfato. La constante de desorción correspondiente a los aniones, en presencia del cloruro, es un orden de magnitud menor que la del sulfato solo, para una concentración diez veces menor de cloruros. Sin embargo, el efecto catalítico en la *her* no es tan fuerte como se esperaba. Este hecho apunta a que el efecto catalítico no se debe a la mera presencia de cualquier anión, sino de aquellos estabilizados por los hidronios.



**Figura 5.12:** Dependencia del potencial de los parámetros cinéticos de la *her* obtenidos en dos soluciones con el mismo pH y la misma concentración de sulfatos pero a una de ella se le ha agregado una pequeña concentración de cloruros (símbolos y líneas verdes).

## 5.6. Conclusiones

Los resultados del estudio de la *her* en Ag(100) muestran que, en todo el intervalo de potencial investigado, la reacción procede a través del mecanismo Volmer-Heyrovsky en simultaneo con una desorción lenta de aniones adsorbidos específicamente. Estos aniones se adsorberían en la etapa de pretratamiento del potencial, en la región de la doble capa. A su vez, los aniones se estabilizan por la presencia de iones hidronios. El análisis propuesto ha permitido separar las contribuciones a la corriente de las etapas elementales de la reacción y, por lo tanto, se han podido calcular los valores individuales de las constantes cinéticas. De las dos reacciones elementales, Volmer es la reacción determinante de la velocidad global, aunque Heyrovsky es sólo ligeramente más veloz. Debido a esta similitud entre  $k_V$  y  $k_H$  un análisis considerando la presencia de los aniones se vuelve más relevante. En la ecuación 5.19 los términos que dependen del recubrimiento de hidrógeno se compensan mutuamente y la constante de desorción de los aniones determina cuán rápido se alcanza el estado estacionario.

Los valores pequeños de  $k_D$  tienen una importante consecuencia en la forma de los transitorios de corriente, aún si el recubrimiento de aniones no es muy grande. La

constante de desorción de los aniones es considerablemente menor a las constantes cinéticas de los pasos elementales de la *her*. Por lo tanto, la *her* podría alcanzar rápidamente el estado estacionario en ausencia de los aniones, como se muestra en las curvas simuladas en la Fig. 5.3. Sin embargo, ya que existen sitios de adsorción que deben ser liberados por los aniones para que la primera etapa de la *her* pueda ocurrir, cerca del 95 % del transitorio está determinado por la cinética del proceso de desorción de aniones.

Para la mayoría de los experimentos en este capítulo, el recubrimiento inicial de aniones sobre la superficie de Ag(100) es menor a 0,1 MC. Aunque este es un recubrimiento relativamente bajo con respecto al recubrimiento final de hidrógeno (entre 0,4 y 0,5 MC).

Los valores relativamente altos obtenidos para el recubrimiento final de hidrógeno pueden ser entendidos en función de los valores similares de las constantes cinéticas correspondientes a Volmer y Heyrovsky.

Un efecto catalítico de los aniones sulfatos fue observado para la *her*, reflejado en el aumento del valor de las constantes cinéticas de esta reacción a medida que se incrementa la concentración de los aniones. El modelo propuesto para la evaluación de las constantes de velocidad se basa en la inhibición de sitios de adsorción debido a la presencia de aniones y no puede explicar por sí mismo el aumento de la actividad catalítica. Un análisis cuantitativo de este efecto requiere un modelo teórico detallado para la barrera energética para las dos reacciones elementales.

Un decrecimiento del coeficiente de transferencia de carga a potenciales negativos fue observado, en concordancia con predicciones teóricas [25, 102, 103].

## CAPÍTULO 6

---

### Estudio de la *her* sobre electrodos de Ag(100): resultados teóricos

---

#### 6.1. Introducción

El diseño vía simulaciones computacionales de materiales funcionales mediante cálculos de estructura electrónica, es una aspiración de larga data de la ciencia de los materiales. Para avanzar en esa dirección es necesario establecer relaciones directas entre las características macroscópicas del material y sus propiedades a escala atómica. Adicionalmente, se deben desarrollar métodos eficientes y precisos para poder resolver los problemas planteados en el cálculo de la estructura electrónica.

El ritmo de descubrimiento de materiales electrocatalíticos puede ser, en principio, acelerado mediante el desarrollo de métodos computacionales eficientes. Esto requiere un acercamiento integral al problema, donde la actividad catalítica del material es evaluada y las predicciones son comparadas con resultados experimentales. En ese sentido, los resultados teóricos obtenidos en este capítulo, para la *her* con Ag(100), son tratados dentro del modelo presentado en el capítulo 2. A su vez, las conclusiones y tendencias obtenidas para los parámetros cinéticos son comparados con los resultados experimentales obtenidos en el capítulo 5 utilizando superficies monocristalinas de Ag(100).

## 6.2. Metodología

Los resultados que se muestran a continuación fueron obtenidos utilizando el código DACAPO [104]. Dicho código resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham mediante un esquema iterativo. Se usó una base de ondas planas para simular las funciones de onda electrónicas. Los electrones internos fueron representados utilizando pseudopotenciales ultralivianos [105]. La base fue expandida usando funciones de ondas planas con una energía cinética máxima de 350 eV. Las interacciones de correlación e intercambio entre electrones fueron descritas usando la aproximación de gradiente generalizado, en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof [106]. Los cálculos fueron realizados utilizando una grilla de  $(8 \times 8 \times 1)$  puntos en el espacio recíproco. El muestreo de los puntos se realizó de acuerdo al esquema desarrollado por Monkhorst-Pack [107]. Para simular los diferentes recubrimientos de H, la superficie fue modelada utilizando super-celdas  $2 \times 2$  ó  $2 \times 1$  de cinco capas de espesor, dejando relajar solamente las dos superiores. Las superficies optimizadas (pre-relajadas) fueron utilizadas como datos de entrada para estudiar la adsorción de los diferentes átomos de hidrógeno.

## 6.3. Reacción de Volmer

La reacción de Volmer consiste de un protón que reacciona con la superficie del electrodo mientras esta le cede un electrón a la especie cargada, siendo el resultado la adsorción del hidrógeno. Los sitios posibles de adsorción en la superficie Ag(100) son *hollow*, *top* o *bridge* (de sus nombres en inglés), Figura 6.1. La energía de adsorción en los sitios mencionados es obtenida mediante la ecuación:

$$\Delta E_{ads} = E(\text{Ag}(100) + n\text{H})(z_{eq}) - E(\text{Ag}(100 + (n - 1)\text{H})(z_{eq}) - E_{H_2}/2, \quad (6.1)$$

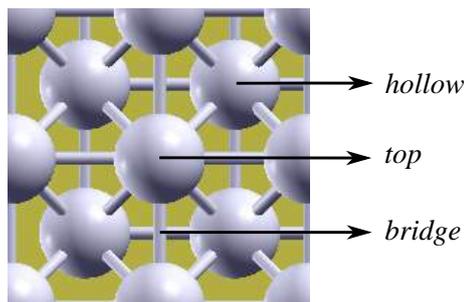
donde  $E(\text{Ag}(100) + n\text{H})(z_{eq})$  es la energía calculada con DFT para una superficie de Ag(100) con  $n$  átomos de H adsorbidos en la posición de equilibrio  $z_{eq}$ . La posición de equilibrio, medida desde el centro de los átomos de Ag superficiales, es la altura que minimiza  $\Delta E(z)$ , siendo  $\Delta E(z_{eq}) = \Delta E_{ads}$ .  $E_{H_2}$  es la energía de una molécula de hidrógeno en el vacío. Los valores de  $\Delta E_{ads}$  obtenidos con la ecuación 6.1 para un recubrimiento  $\theta = 0,25$  se muestran en la tabla 6.1.

El sitio *hollow* presenta la energía de adsorción más baja y por lo tanto, es el sitio preferencial de adsorción de los átomos de hidrógeno. Los valores obteni-

**Tabla 6.1:** Energías de adsorción en los diferentes sitios de la superficie de Ag(100). La menor energía de adsorción (mayor estabilidad termodinámica) se obtuvo en el sitio *hollow*.

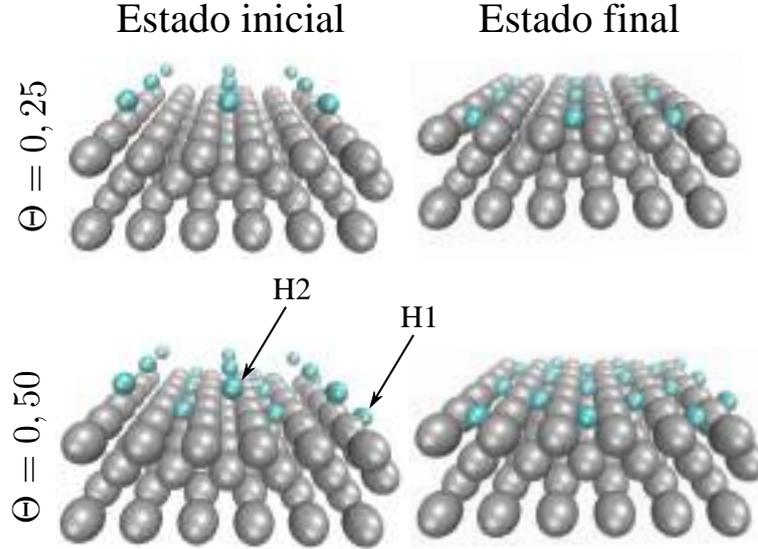
Sitio	$\Delta E_{ads}$ (eV)
<i>hollow</i>	0,29
<i>top</i>	0,83
<i>bridge</i>	0,33

dos indican que existe una pequeña diferencia de energía entre los sitios *hollow* y *bridge*, de tan solo 0.043 eV. Sin embargo, para que las probabilidades de adsorción se igualen sería necesario un incremento de casi 44 K en la temperatura del sistema. La diferencia aumenta de manera notable con el sitio *top*, disminuyendo las probabilidades de adsorción en ese sitio. Por lo tanto, los estudios de adsorción sobre la superficie Ag(100) se realizaron exclusivamente sobre el sitio *hollow*.



**Figura 6.1:** Sitios de adsorción en una superficie de Ag(100). El sitio *hollow* es el que presenta la menor energía de adsorción para el H y por lo tanto es donde las probabilidades de adsorción son mayores.

Las diferentes configuraciones utilizadas para estudiar la reacción de Volmer dependen del recubrimiento de hidrógeno. El recubrimiento se define como 1,00 si un átomo de H ocupa la superficie de una celda unidad. El primer caso estudiado corresponde a un H adsorbiéndose en el sitio *hollow* en una super-celda ( $2 \times 2$ ),  $\theta = 0,25$ . Para  $\theta=0,50$  se utilizó una configuración atómica similar a  $\theta = 0,25$ , agregando un átomo de H (H1) a  $0,43 \text{ \AA}$  en el sitio *hollow* diagonal. Ambas configuraciones se muestran en la Figura 6.2. Los cálculos fueron realizados acercando un átomo de H a la superficie desde una altura  $z_H=2,73 \text{ \AA}$  hasta  $0,43 \text{ \AA}$ . Como se detalló anteriormente, las distancias corresponden a la altura medida desde el centro de los átomos de Ag de la capa superficial.



**Figura 6.2:** Esquemas de las configuraciones iniciales y finales para el cálculo de energías para la reacción de Volmer (recubrimientos 0,25 y 0,50). En el caso  $\theta=0,50$  el átomo de hidrógeno H1 se encuentra previamente adsorbido mientras el átomo H2 reacciona con la superficie.

La cantidad relevante para caracterizar el proceso de adsorción es la energía libre de adsorción  $\Delta G_\theta$ . Esta energía fue calculada utilizando la ecuación general para superficies con  $n$  hidrógenos 6.2. En este estudio los valores utilizados fueron  $n = 1$  y  $n = 2$  para  $\theta = 0,25$  y  $\theta = 0,50$ , respectivamente.

$$\Delta G_\theta(z) = E(\text{Ag}(100) + nH)(z) - E(\text{Ag}(100) + (n-1)H)_{eq} - E_{H_2}/2 - T\Delta S_H, \quad (6.2)$$

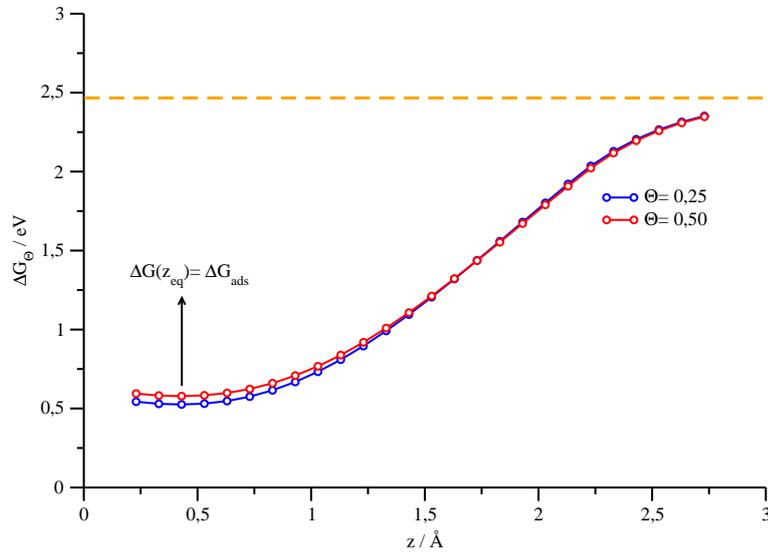
donde  $E(\text{Ag}(100) + nH)(z)$  es la energía calculada con DFT, en función de la altura  $z$ , para una superficie Ag(100) con  $n$  hidrógenos y  $E(\text{Ag}(100) + H)_{z_{eq}}$  es la energía del *slab* (en inglés) de Ag(100) con un H adsorbido en el sitio *hollow* a la distancia de equilibrio  $z_{eq}$ . El término entrópico  $\Delta S_H$  es la diferencia entre el sistema adsorbido y la fase gaseosa. Ya que la entropía vibracional del H es pequeña,  $\Delta S_H$  puede ser calculado mediante  $\Delta S_H \sim 1/2S_{H_2}^0$ , donde  $S_{H_2}^0$  es la entropía de la molécula de hidrógeno en la fase gaseosa en condiciones estándares de presión y temperatura. De esta manera se obtiene que  $T\Delta S_H = -0,2$  eV [3]. El término entrópico debido a las vibraciones del metal es despreciado debido a que su valor absoluto es muy pequeño en comparación con las diferencias de energía calculadas

y cae dentro del error de DFT. Los valores obtenidos de  $\Delta G_{\theta}(z_{eq})$  se muestran en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2:** Energía libre de adsorción para los casos  $\theta = 0,25$  y  $\theta = 0,50$  en una superficie Ag(100).

$\theta$	$\Delta G_{ads}$ (eV)
0,25	0,53
0,50	0,58

Las curvas de energía obtenidas para  $\Delta G_{0,25}(z)$  y  $\Delta G_{0,50}(z)$  mediante la ecuación 6.2 se muestran en la Figura 6.3. Como se observa, los resultados son similares registrándose un pequeño incremento en la energía para el recubrimiento 0,50 cuando la altura del átomo H2 es menor a 1,5 Å. Esta diferencia se debe a la interacción entre los átomos H1 y H2 que modifica la adsorción del H. Resultados similares para la energía fueron obtenidos por Juarez et al. [89], al estudiar sistemáticamente la variación de la energía en función del recubrimiento en superficies de plata. En ambas curvas presentadas en la Fig. 6.3, el mínimo de la de energía se encuentra a 0,43 Å, altura correspondiente a la distancia de adsorción.



**Figura 6.3:** Energías calculadas con la ecuación 6.2 para los distintos recubrimientos. Se observa un mínimo en la posición de equilibrio para ambas curvas. Para  $\theta=0,50$  la energía aumenta levemente, con respecto a  $\theta = 0,25$ , a distancias cercanas a la superficie.

*Capítulo 6. Estudio de la her sobre electrodos de Ag(100): resultados teóricos*

---

A medida que el H se aleja de la superficie ( $z \rightarrow \infty$ )  $E(\text{Ag}(100) + nH) \rightarrow E(\text{Ag}(100) + (n-1)H) + E_H$ , donde  $E_H$  es la energía del hidrógeno en el vacío. Por lo tanto, la ecuación 6.2 se convierte en:

$$\begin{aligned} \Delta G &= E(\text{Ag}(100) + (n-1)H) + E_H - E(\text{Ag}(100) + (n-1)H) - E_{H_2}/2 + 0,2 \text{ eV} \\ &= E_H - E_{H_2}/2 + 0,2 \text{ eV} \\ &= BE_H/2 + 0,2 \text{ eV}, \end{aligned} \tag{6.3}$$

donde  $BE_H$  es la energía del enlace H-H de la molécula de hidrógeno. El valor experimental de  $BE_H$  es 4,52 eV, mientras que los cálculos teóricos arrojan un valor  $BE_H = 4,53$  eV. Teniendo esto en cuenta, la energía libre cuando el hidrógeno se aleja de la superficie tiende a  $\sim 2,46$  eV, independientemente del recubrimiento. Este resultado se observa en la Figura 6.3 a medida que  $z$  crece las curvas se acercan a este valor, línea naranja.

Los estudios teóricos utilizando DFT permiten obtener la densidad electrónica del sistema cuántico investigado. Esta densidad es calculada como la suma de los orbitales de Kohn-Sham [108] ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{oc} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{6.4}$$

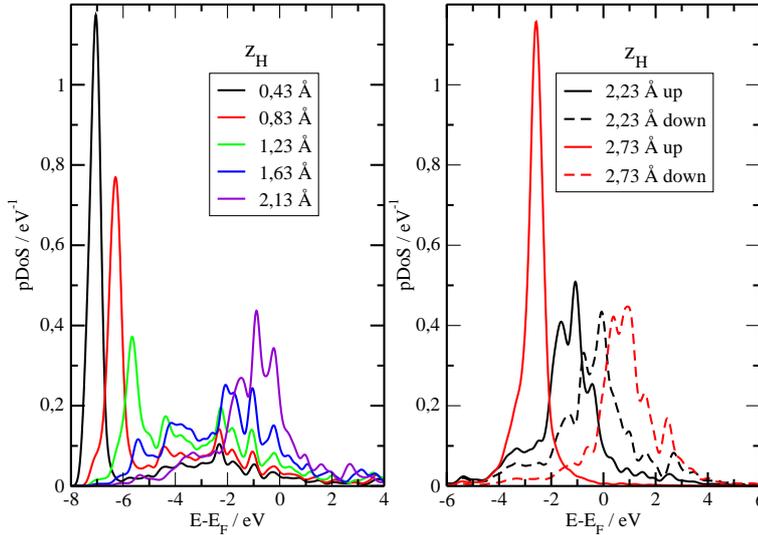
Las propiedades electrónicas del sistema juegan un papel fundamental en la actividad catalítica. Un enfoque interesante consiste en el análisis de las densidades de los estados electrónicos proyectados sobre los componentes del sistema (pDOS). Las pDoS relevantes para nuestro estudio son aquellas proyectadas sobre el orbital atómico 1s del hidrógeno y las bandas  $sp$  y  $d$  de los átomos superficiales de plata que participan en el proceso de adsorción. Estas densidades son obtenidas proyectando la densidad local de estados electrónicos:

$$n(\mathbf{r}, \varepsilon) = \sum_i^{\infty} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \tag{6.5}$$

donde  $\varepsilon_i$  es el autovalor correspondiente al orbital de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Esta densidad representa el número de estados electrónicos cuya energía se encuentra entre  $E$  y  $E + dE$ .

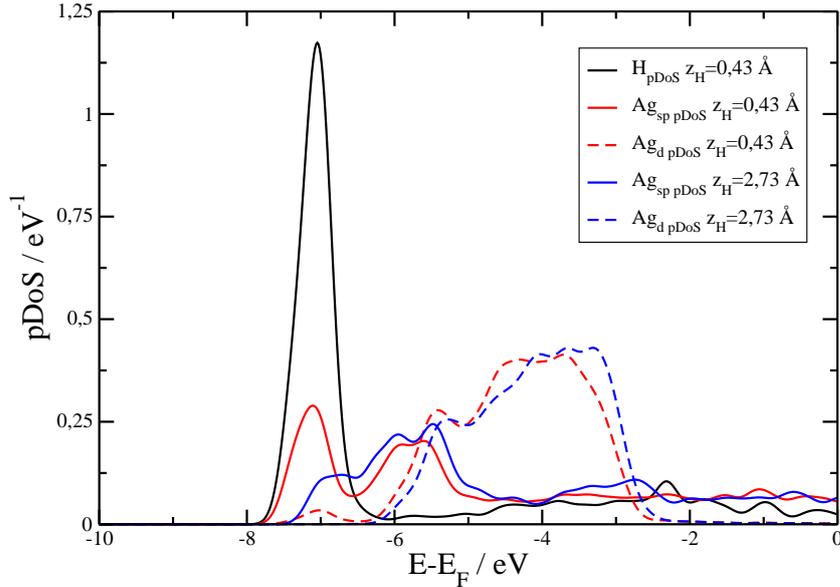
El análisis de las pDoS requiere separar el estudio en dos regiones: en la primera, cuando el hidrógeno se encuentra cerca de la superficie ( $z \leq 2,13 \text{ \AA}$ ) y la

polarización del *spin* es cero, en la segunda ( $z > 2,13 \text{ \AA}$ ) cuando la polarización es diferente de cero. Los resultados para  $\theta=0,25$  se muestran en la Figura 6.4. En el primer panel se observa que a medida que  $z$  disminuye desde  $2,13 \text{ \AA}$ , el máximo de la pDoS se desplaza hacia energías más negativas. La pDoS del orbital  $1s$  se ensancha por la interacción con la banda  $d$  de la Ag (por ejemplo la curva verde) y después se localiza para  $z$  más pequeños debido a que el solapamiento con la banda  $d$  decrece e interactúa en mayor medida con la banda  $sp$ . Cuando el átomo se encuentra cerca de la superficie ( $z$  es muy pequeño) la pDoS adquiere la forma de una lorentziana con su máximo desplazado hacia energías muy negativas. El comportamiento descrito a medida que  $z$  decrece corresponde a la localización del orbital atómico  $1s$  durante la adsorción. Este proceso muestra una transición entre el estado atómico ensanchado y el estado localizado como adsorbato. Como se verá más adelante, estos efectos de deslocalización se deben únicamente a una interacción con la superficie y no a una interacción secundaria entre los H. En la región donde el *spin* es diferente de cero se observa, para distancias lejanas a la superficie, que la pDOS correspondiente al *spin* – *up* se encuentra por debajo de la energía de Fermi (línea roja a trazos), mientras que la correspondiente al *spin* – *down* yace, mayormente, por encima (línea roja continua). Al acercarse a la superficie los dos orbitales se ensanchan debido a la interacción con el metal.



**Figura 6.4:** Densidades de estado para la reacción de Volmer, recubrimiento 0,25. a) pDoS del H a medida que  $z$  disminuye para  $z_H < 2,13 \text{ \AA}$ . b) pDoS del hidrógeno en la región con *spin*  $z > 2,13 \text{ \AA}$ .

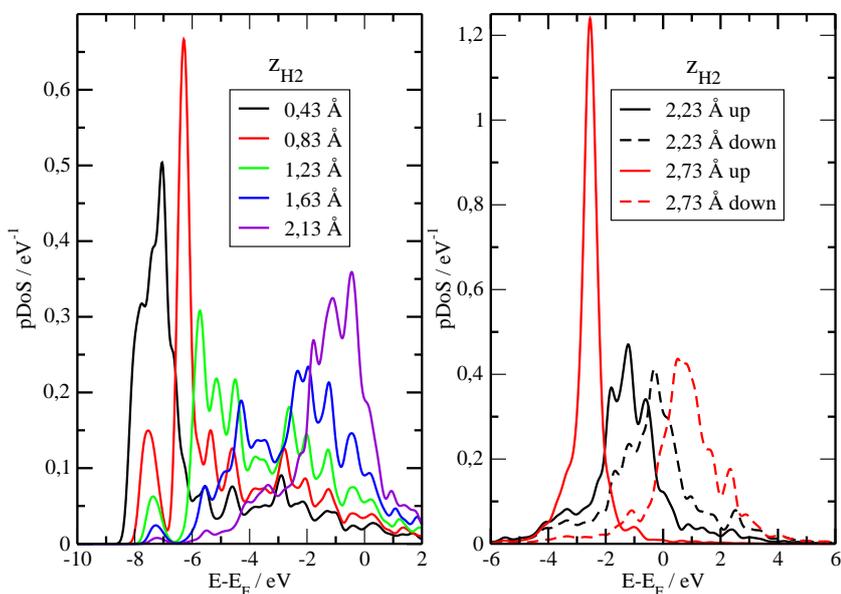
En la Figura 6.5 se muestra el efecto de deformación de las bandas metálicas debido a la interacción con el hidrógeno. Cuando el átomo está adsorbido en la superficie se observa un pico de las bandas en la región de energías del orbital  $1s$  del H, sin embargo, el mayor solapamiento se produce con la banda  $sp$ . Este efecto indica que es la banda  $sp$  la principal responsable del enlace.



**Figura 6.5:** Deformación de las bandas  $sp$  y  $d$  del metal a medida que interactúa con un H ( $\theta=0,25$ ). Se observa una mayor participación de la banda  $sp$  en el enlace con el orbital  $1s$

En el caso  $\theta=0,50$  el comportamiento es similar al detallado anteriormente. En la región  $z < 2,13 \text{ \AA}$ , donde el  $spin$  es cero, a medida que  $z$  disminuye la pDoS del átomo H2, Figura 6.6, muestra una localización y un corrimiento hacia energías más negativas. En la región donde el  $spin$  es diferente de cero, para distancias lejanas a la superficie se observa que las pDOS correspondientes al  $spin - up$  se encuentran por debajo de la energía de Fermi, mientras que para el  $spin - down$  las pDOS yacen, mayormente, por encima de  $E_F$  (línea roja continua).

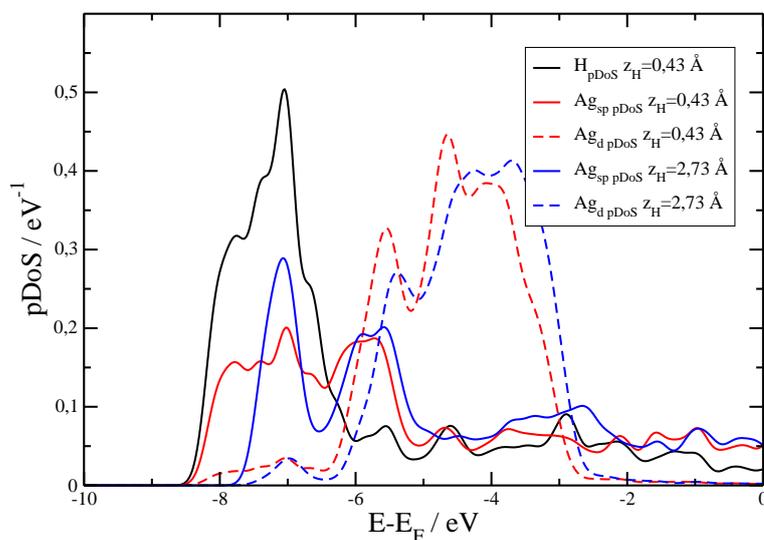
Cuando el segundo átomo se encuentra lejos de las superficies (valores grandes de  $z$  que corresponden a las líneas azules en la Figura 6.7), la superficie sólo interactúa con el átomo H1 que se encuentra adsorbido a una distancia de equilibrio de  $0,43 \text{ \AA}$ . En este caso las pDOS de las bandas  $sp$  y  $d$  son las correspondientes al caso  $\theta=0,25$ . A medida que  $z$  disminuye la interacción con la superficie aumenta y las bandas se deforman. En el caso de la banda  $sp$  el pico que se solapa con el orbital



**Figura 6.6:** Densidades de estado para la reacción de Volmer (recubrimiento 0,50). a) pDoS del H a medida que  $z$  disminuye para  $z_H < 2,13 \text{ \AA}$ . b) pDoS del hidrógeno en la región con  $spin\ z > 2,13 \text{ \AA}$ .

1s del H disminuye su altura pero se ensancha considerablemente, aumentando la interacción de la banda con el orbital (línea roja sólida). Un efecto similar se observa para la banda  $d$ .

El mecanismo de adsorción del hidrógeno presenta diferencias significativas para los diferentes recubrimientos. Para  $\theta=0,25$ , cuando el H se encuentra adsorbido sobre la superficie, la  $pDoS_H$  muestra un pico agudo (Fig. 6.4, panel izquierdo, línea negra). En cambio para  $\theta=0,50$  el pico de la  $pDoS_H$  del átomo H2) (para  $z_H = 0,43 \text{ \AA}$ ) ha disminuido de tamaño y se ha ensanchado (Fig. 6.6, panel izquierdo, línea negra). Este efecto de deslocalización del orbital del hidrógeno muestra una interacción indirecta entre los H adsorbidos a través de los estados electrónicos del sustrato metálico. Si bien la interacción con la banda  $sp$  crece notablemente y estabiliza la reacción, la interacción entre los hidrógenos aumenta la energía total del proceso y desestabiliza al sistema final.

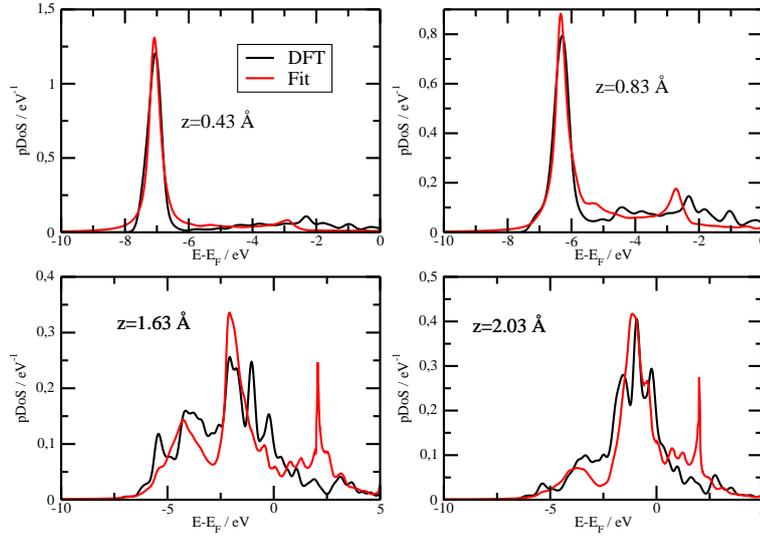


**Figura 6.7:** Deformación de las bandas  $sp$  y  $d$  a medida que la reacción transcurre ( $\theta=0,50$ ). Se observa una mayor participación de la banda  $sp$  en el enlace con el orbital  $1s$ .

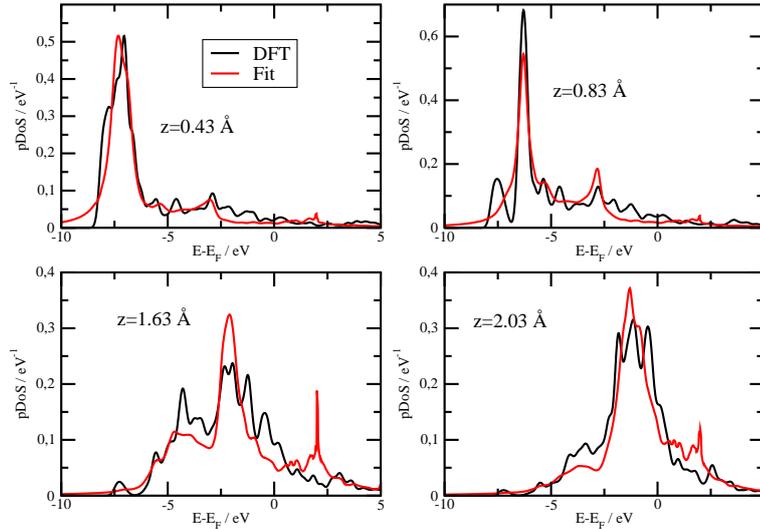
### 6.3.1. Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer

Las superficies de energía potencial para una reacción electroquímica requiere de dos variables que actúen como coordenadas de reacción. El Hamiltoniano modelo, planteado en las ecuaciones 2.1 y 2.2, permite calcular estas superficies utilizando la coordenada del solvente y la distancia del átomo de hidrógeno a la superficie del electrodo. Los parámetros necesarios para construir el Hamiltoniano son obtenidos al ajustar las densidades electrónicas del H, obtenidas en los cálculos computacionales, utilizando la ecuación 2.9. Los resultados de estos ajustes se muestran en las Figuras 6.8 y 6.9 para los recubrimientos de 0,25 y 0,50 respectivamente. En el caso  $\theta=0,25$  las constantes iniciales de ajuste, de acuerdo a la ecuación 2.16, fueron  $\alpha_{sp} = 0,5$ ,  $\alpha_d = 0,5$  y  $\Gamma_{sp0} = 0,2$  y  $\alpha_{sp} = 0,6$ ,  $\alpha_d = 0,3$  y  $\Gamma_{sp0} = 0,5$  para  $\theta=0,50$ .

Los parámetros obtenidos de las pDoS del H son: la constante de interacción con la banda  $sp$ ,  $|V_{sp}|^2$ , la constante de interacción con la banda  $d$ ,  $|V_d|^2$ , y la posición en la escala de energía del centro del orbital H interactuante  $\varepsilon$ . Estos parámetros se muestran en la Figura 6.10 a) y b). Como se observa, las posiciones en la escala de las energías del centro del orbital del H son muy similares para ambos recubrimientos, Fig. 6.10 a). En los dos recubrimientos la interacción con la banda  $sp$  es mayor con respecto a la banda  $d$ , Fig. 6.10 b). Para  $\theta = 0,25$  la interacción

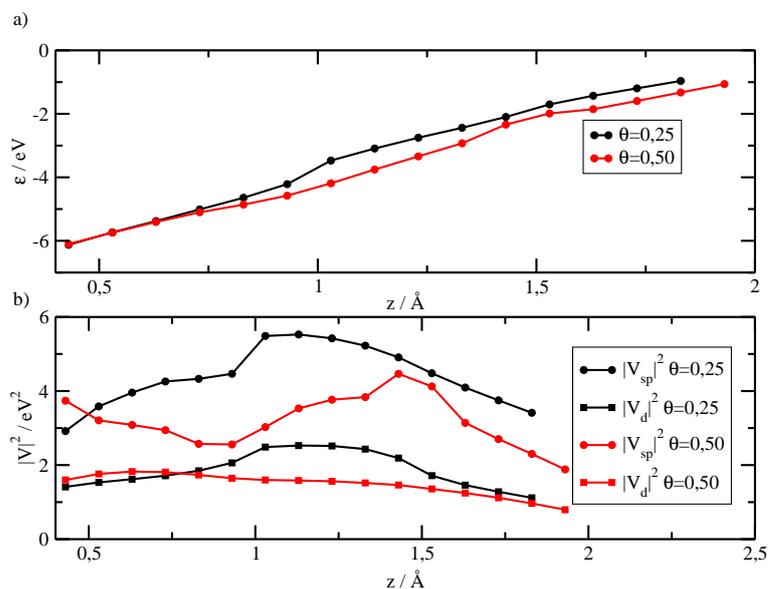


**Figura 6.8:** Resultados de los ajustes de la pDoS del H para diferentes distancias para  $\theta=0,25$ . En negro la densidad de estados obtenida con DFT y en rojo el resultado del ajuste.



**Figura 6.9:** Resultados de los ajustes de la pDoS del H para diferentes distancias para  $\theta=0,50$ . En negro la densidad de estados obtenida con DFT y en rojo el resultado del ajuste.

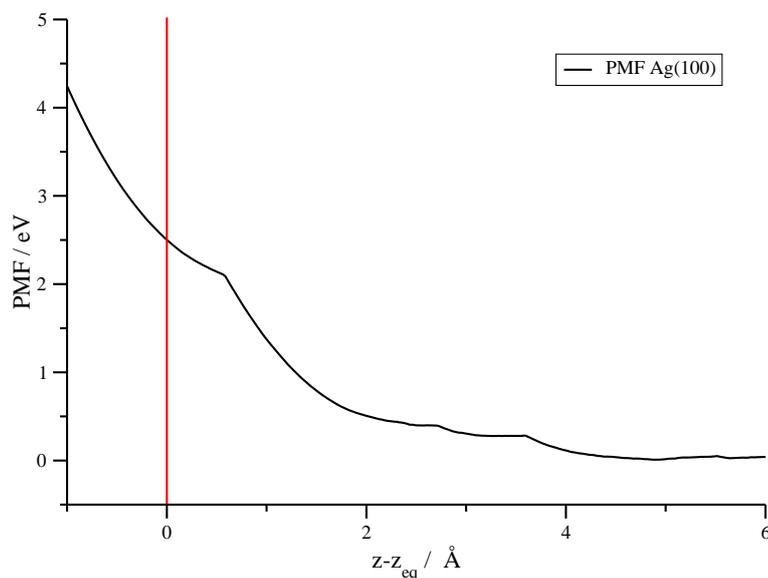
con la banda  $sp$  llega a un valor cercano a los 5,5 eV, el doble que la banda  $d$ . Este hecho concuerda con lo obtenido en las pDoS, Figuras 6.5 y 6.7, donde se observa un solapamiento mayor de la banda  $sp$  con el orbital  $1s$ .



**Figura 6.10:** Parámetros de ajuste obtenidos utilizando la ecuación 2.9 en función de la distancia: a) posición en escala de energía del centro del orbital de H para los dos recubrimientos, b) parámetros de interacción con las bandas  $sp$  y  $d$  para ambos recubrimientos.

De acuerdo a la ecuación 2.17 para obtener las superficies de energía potencial de las reacciones es necesario conocer el PMF para la superficie Ag(100). Los cálculos del PMF se muestran en la Figura 6.11. Como se observa, para distancias lejanas a la posición de equilibrio, el PMF tiende a cero y  $\lambda = 5,5$  eV. Para  $z = z_{eq}$  el valor del PMF es de 2,5 eV y por lo tanto  $\lambda = 4,25$  eV. La disminución del valor de  $\lambda$  representa la pérdida de la capa de solvatación, debido a la reorganización del solvente, a medida que el  $H^+$  se acerca a la superficie e interactúa con ella, como ocurre en las reacciones de esfera interna [25].

En la Figura 6.12 se muestran las superficies de energía potencial para los dos recubrimientos en función de la distancia (referida a la posición de adsorción  $z - z_{eq}$ ) y la coordenada del solvente  $q$ . Como en la teoría de Marcus, el uso de una coordenada de solvente única implica un promedio térmico sobre todos los grados de libertad del sistema, por lo que las superficies resultantes representan la energía libre de la reacción de Volmer. En la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre la superficie de plata, el estado inicial corresponde a un protón completamente solvatado. El estado final corresponde a un átomo de hidrógeno adsorbido en la superficie de plata, que interactúa debilmente con el solvente. Para que la reacción



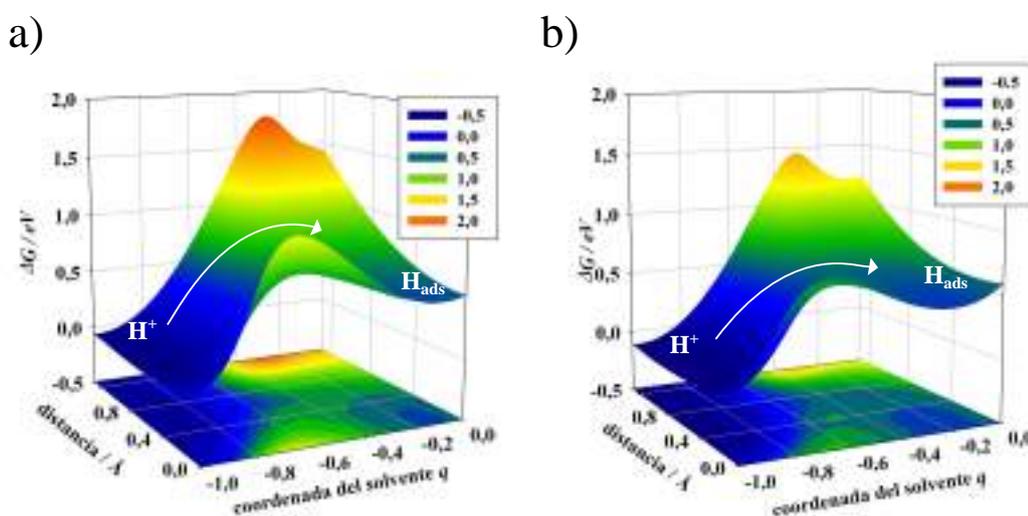
**Figura 6.11:** Potencial de fuerza media (PMF) del protón al acercarse a la superficie Ag(100).

pueda ocurrir la configuración del solvente debe fluctuar y adquirir una configuración intermedia adecuada tal que ocurra la transferencia electrónica y el protón se descargue. Como ya se ha mencionado, estas configuraciones son convenientemente descritas mediante la coordenada del solvente  $q$ . En la representación utilizada en el Hamiltoniano modelo, la coordenada del solvente se encuentra normalizada de tal manera que  $q = -1$  describe la situación de un solvente en equilibrio con un protón de carga  $e_0$ . Así, durante la adsorción del protón,  $q$  pasa de -1 a 0 a medida que el orbital  $1s$  del hidrógeno se ocupa.

Como se muestra en la Figura 6.12, para que ocurra la reacción de Volmer el protón debe atravesar una barrera energética,  $\Delta G_{act}$ . A grandes distancias, cuando  $q = -1$ , la energía libre corresponde a la especie cargada  $H^+$ . En ambos recubrimientos, alrededor de  $z - z_{eq} = 0,6 \text{ Å}$  y  $q = -1$ , la energía libre es cero ya que se tomó como referencia el potencial de equilibrio de la reacción global de la *her*. Cuando  $z = z_{eq}$  el mínimo de la energía corresponde se encuentra para  $q = 0$  para  $\theta = 0,25$  y  $q = -0,2$  para  $\theta = 0,50$ . Este desplazamiento a  $q \neq 0$  para el segundo caso podría deberse a una interacción con el segundo hidrógeno adsorbido que dificultaría la descarga de  $H^+$ . Esto indica que el electrón no se encuentra totalmente localizado en el hidrógeno sino compartido.

Las energías de activación obtenidas de las superficies de energía potencial son

$\Delta G_{act} = 0,62$  eV para  $\theta = 0,25$  y  $\Delta G_{act} = 0,60$  eV para  $\theta = 0,50$ . La presencia de un segundo hidrógeno adsorbido disminuye la energía de activación del proceso de adsorción, sin embargo los valores son similares. Las barreras de energía, para el proceso de desorción, son  $\sim 0,07$  eV y  $\sim 0,02$  eV respectivamente. En ambos recubrimientos, el punto de ensilladura de la superficie se encuentra alrededor de  $z - z_{eq} = 0,4$  Å y  $q = -0,5$ . De esta manera, al acercarse el  $H^+$  a la superficie, el orbital  $1s$  comienza a ocuparse, la carga del protón disminuye y las fluctuaciones del solvente permiten la pérdida de la capa de solvatación.



**Figura 6.12:** Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en la superficie Ag(100). a)  $\theta = 0,25$   $\Delta G_{act} = 0,62$  eV, b)  $\theta = 0,50$   $\Delta G_{act} = 0,60$  eV. La distancia se encuentra referida a la altura de adsorción del H,  $z_{eq} = 0,43$  Å. El potencial electroquímico corresponde al valor de equilibrio para la reacción global de la her.

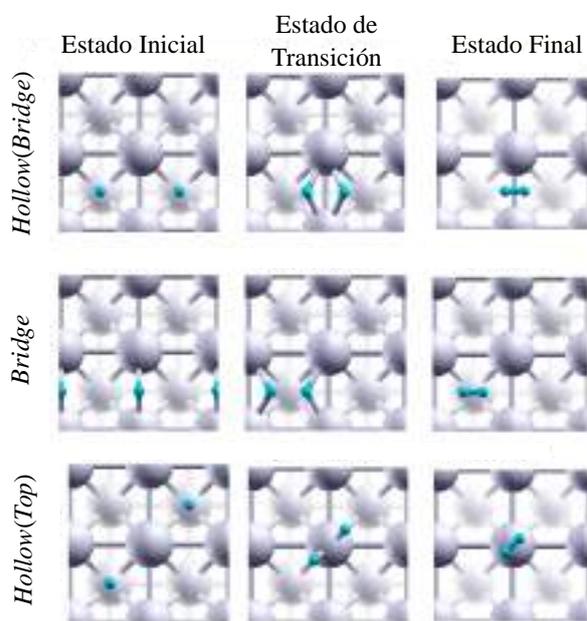
## 6.4. Reacción de Tafel

El estudio de la reacción de Tafel se llevó a cabo utilizando tres recubrimientos de hidrógeno 0,50, 0,75 y 1,00. En el caso de  $\theta=0,50$  los dos H presentes sobre la superficie son los que interactúan y forman la molécula de  $H_2$ . Para  $\theta=0,75$  un tercer H se encuentra adsorbido a la distancia de equilibrio ( $z_{eq} = 0,43$  Å) del H sobre la Ag(100) y para  $\theta=1,00$  dos H se encuentran adsorbidos, además de aquellos que reaccionan entre sí. En todos los casos la altura inicial de los H interactuantes,

sobre la superficie, es  $0,43 \text{ \AA}$  y la altura final es de  $\sim 3,75 \text{ \AA}$ .

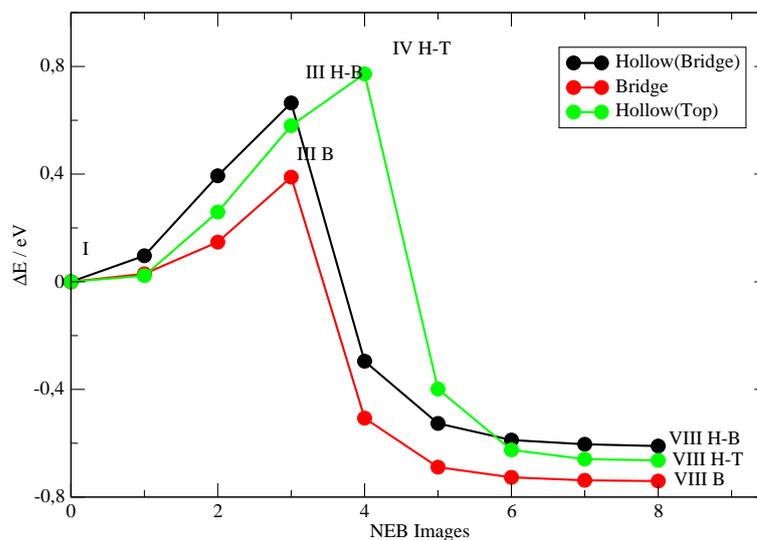
Para investigar el mecanismo de la reacción de Tafel se calcularon, para cada recubrimiento, diferentes geometrías iniciales y finales. Mediante el método de la banda elástica (NEB) [55] se obtuvieron los estados intermedios y de transición y la energía de activación de cada proceso. En la Figura 6.13 se observan las configuraciones iniciales y finales para el caso de recubrimiento  $0,50$ . Los caminos de reacción se designaron como:

- *Hollow(Bridge)*: inicialmente los átomos de H se encuentran adsorbidos en sitios hollow adyacentes y forman la molécula de  $H_2$  sobre el sitio bridge (parte superior de la Figura 6.13).
- *Bridge*: los átomos de H se encuentran sobre dos sitios bridge adyacentes y reaccionan sobre un sitio hollow (parte central de la Figura 6.13).
- *Hollow(Top)*: los átomos de H se encuentran inicialmente sobre sitios hollow en dirección diagonal reaccionan sobre un sitio top (parte inferior de la Figura 6.13).



**Figura 6.13:** Esquema de las configuraciones iniciales (primera columna), de transición (segunda columna) y finales (tercera columna) para el cálculo de las energías de activación para la reacción de Tafel con  $\theta=0,50$ .

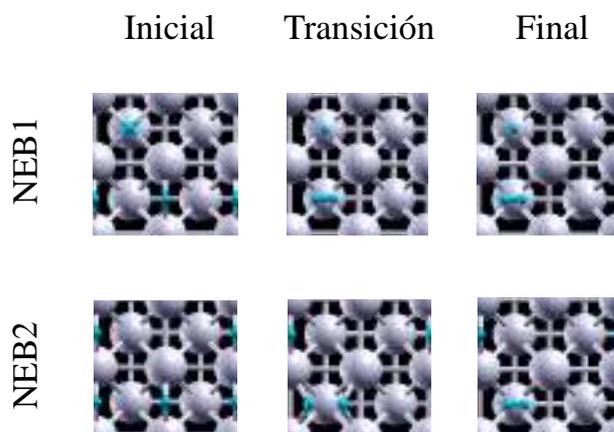
Los resultados de las diferentes configuraciones se muestran en la Figura 6.14. Como se puede observar, la trayectoria *Bridge* es la que presenta la menor energía de activación. En el sentido del principio de Arrhenius, este sería el mecanismo más probable para el desarrollo de la reacción de Tafel cuando  $\theta=0,50$ .



**Figura 6.14:** Energía del paso de reacción para Tafel,  $\theta=0,50$ , en función de las diferentes imágenes NEB, referida a la de la energía de la imagen inicial. La trayectoria *Bridge* (en rojo) presenta la barrera más baja y por lo tanto es el camino más probable.

Continuando con la investigación, se procedió a calcular las barreras de activación para el recubrimiento de 0,75. Utilizando como base el caso *Bridge* para  $\theta=0,50$ , por ser la trayectoria más probable, se construyeron las configuraciones iniciales y finales para  $\theta=0,75$ . En la Figura 6.15 se muestran los dos esquemas más estables estudiados: el proceso *Bridge* con un átomo de H adsorbido en el sitio *hollow* adyacente (NEB1) o en el sitio *bridge* adyacente (NEB2). En la Figura 6.16 se muestran las energías de los diferentes procesos. Como se puede observar el camino de reacción denominado NEB2 es el que presenta la menor barrera energética.

La Figura 6.17 muestra las cinco diferente configuraciones utilizadas para calcular la energía de activación de la reacción de Tafel cuando  $\theta = 1,00$ . Los resultados se muestran en la Figura 6.18 junto con la trayectoria llamada NEB2A-4H2x2, proceso con la barrera energética más baja. El camino de reacción NEB2A-4H2x2 corresponde al caso NEB2 ( $\theta=0,75$ ) con un cuarto hidrógeno en el sitio *bridge* diagonal. Las energías se muestran referidas con respecto a la energía de la imagen



**Figura 6.15:** Esquema de las configuraciones iniciales (primera columna), de transición (segunda columna) y finales (tercera columna) para el cálculo de las energías de activación para la reacción de Tafel con recubrimiento de 0,75.

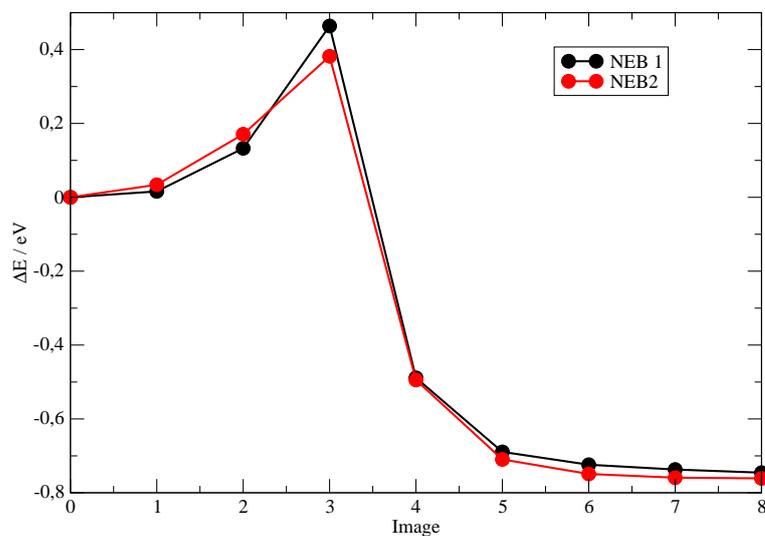
inicial de cada NEB.

En la Tabla 6.3 se observan las diferentes energías de activación para cada recubrimiento y sus diferentes trayectorias. La diferencia en las energías de activación, para los caminos más estables, entre los diferentes recubrimientos es del orden de 0,02 eV, disminuyendo la barrera de energía a medida que aumenta el recubrimiento.

**Tabla 6.3:** Energías de activación de la reacción de Tafel para los diferentes recubrimientos y configuraciones. Las menores energías de activación corresponden a las configuraciones más estables: *bridge*, NEB2 y NEB2A-4H2x2 respectivamente.

	$\theta = 0,50$		$\theta = 0,75$		$\theta = 1,00$
Hollow(Bridge)	$E_{act}=0,66$	NEB1	$E_{act}=0,46$	NEB1 2H2x1	$E_{act}=0,64$
Bridge	$E_{act}=0,39$	NEB2	$E_{act}=0,38$	NEB1 4H2x2	$E_{act}=0,61$
Hollow(Top)	$E_{act}=0,77$			NEB2 2H2x1	$E_{act}=0,42$
				NEB2A 4H2x2	$E_{act}=0,37$
				NEB2B 4H2x2	$E_{act}=0,62$

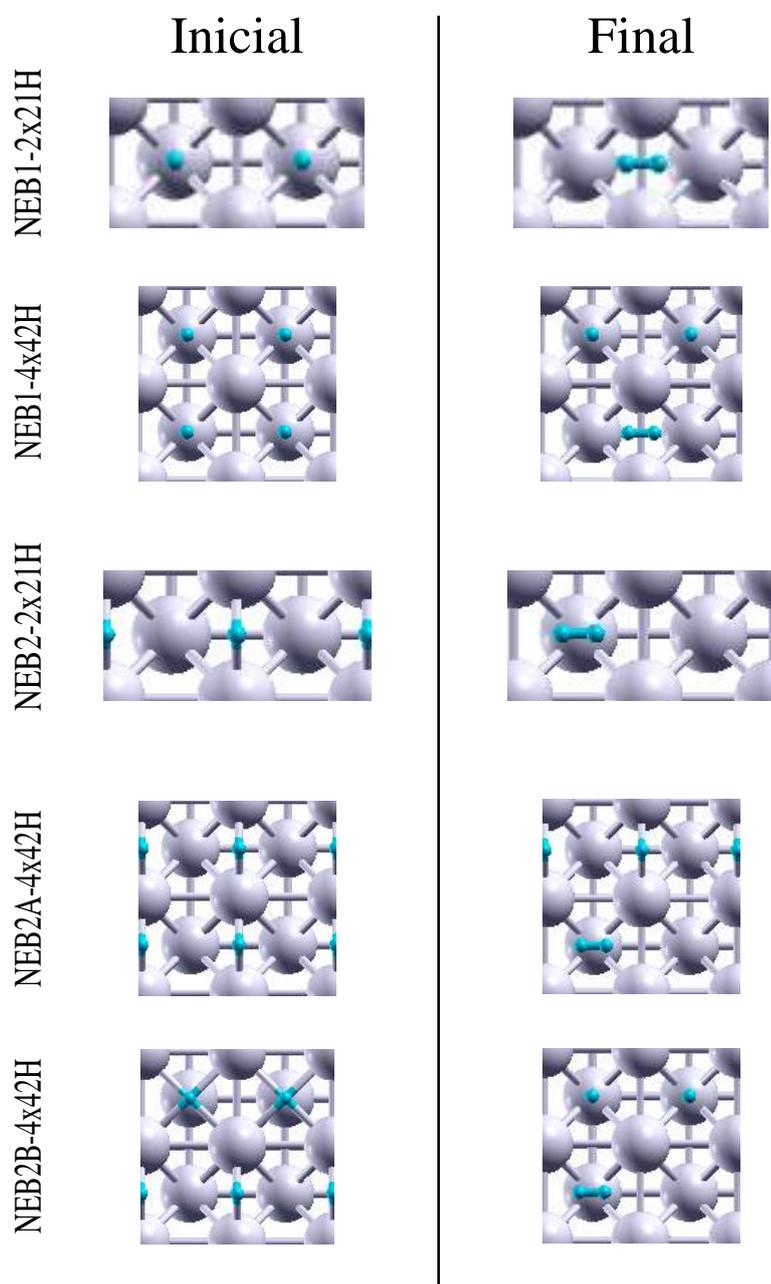
A medida que la reacción de Tafel ocurre, la posición del centro de masa de los hidrógenos interactuantes se modifica. El punto de mayor proximidad con la superficie se encuentra en el estado de transición. Posteriormente, y a medida que los átomos se acercan entre sí, se alejan de la superficie y finalmente la molécula es repelida. Este comportamiento se describe en la Figura 6.19 donde se muestra la posición del centro de masa de los dos H interactuantes respecto de la imagen NEB.



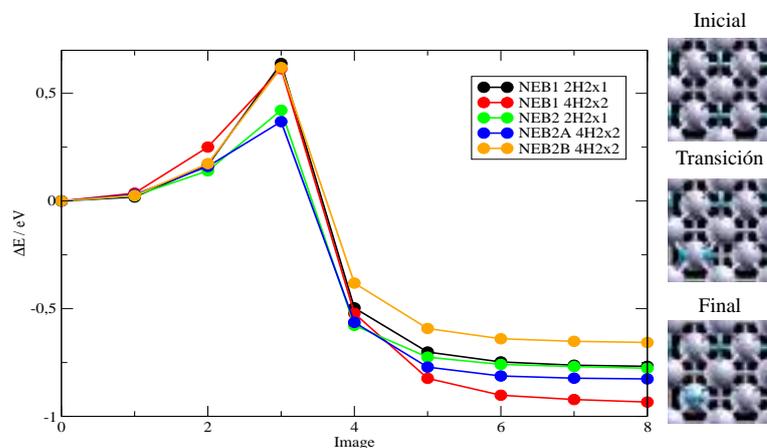
**Figura 6.16:** Energías del paso de reacción de Tafel para  $\theta=0,75$  en función de las imágenes NEB. Los valores de la energía se encuentran referidos a la imagen inicial.

En la Figura 6.20 se muestran los resultados de la pDoS para el camino de reacción de menor energía de activación correspondiente a  $\theta=0,50$ . Como se observa, la interacción entre el hidrógeno y la superficie de plata produce cambios significativos en la banda *sp*, en cambio, la banda *d* permanece prácticamente inalterada. Estos resultados ponen en evidencia el rol central que tiene la banda *sp* en este proceso de adsorción de H en la plata. Luego de la formación de la molécula, los estados finales de las bandas *sp* y *d* no muestran picos definidos en la zona del orbital de hidrógeno. Esto implica, que luego de la reacción de Tafel, la molécula de H<sub>2</sub> casi no interactúa con la superficie de Ag(100).

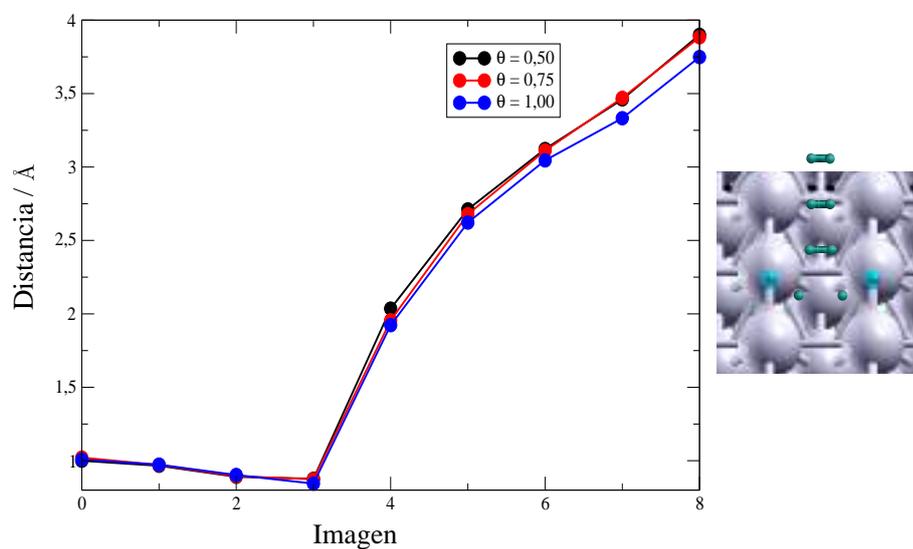
En los casos de recubrimiento 0,75 y 1,00 los comportamientos son similares. En las Fig. 6.21 y Fig. 6.22 se observa que la interacción de la banda *d* con el H es menor que con la banda *sp*. Al igual que para el caso de  $\theta=0,50$ , los H que participan en la reacción de Tafel cesan su interacción con la superficie metálica al formarse la molécula de H<sub>2</sub>.



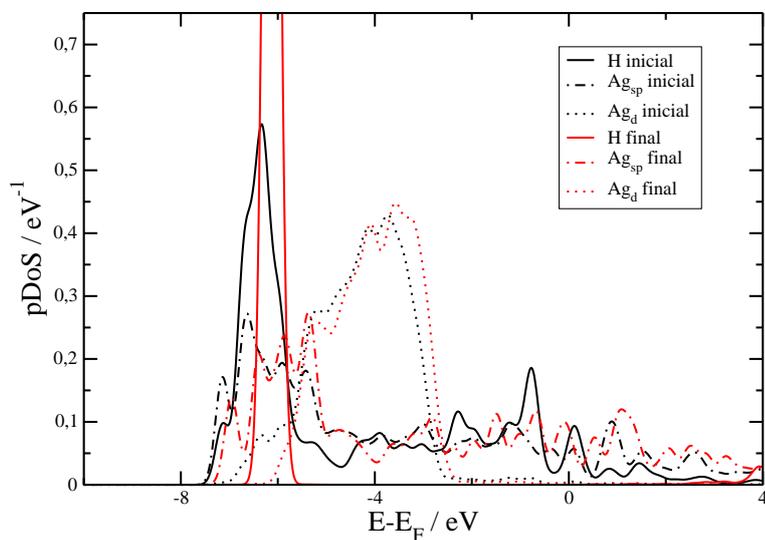
**Figura 6.17:** Configuraciones utilizadas para calcular la barrera de energía de activación de la reacción de Tafel para  $\theta=1,00$ .



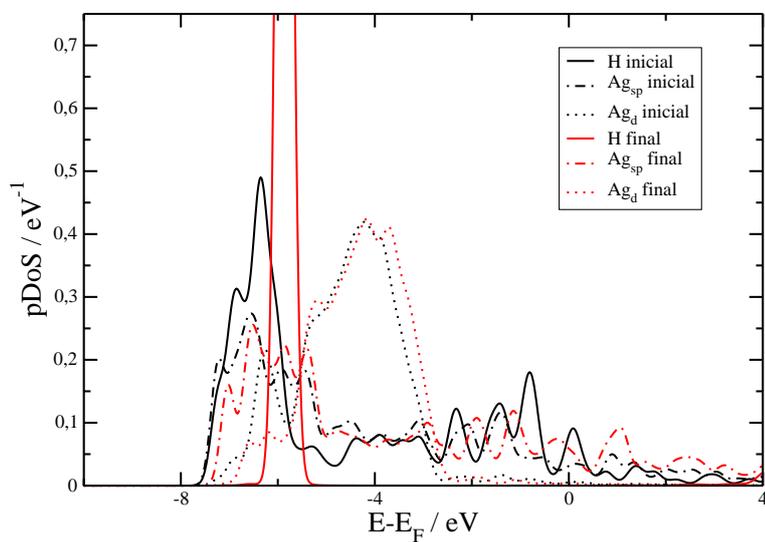
**Figura 6.18:** Energía, referida a la de la configuración inicial, en función de las diferentes imágenes NEB para el caso de recubrimiento 1,00. La trayectoria NEB2A 4H2x2 (en azul) presenta la barrera más baja. Un dibujo esquemático del camino de reacción más probable se muestra al costado derecho.



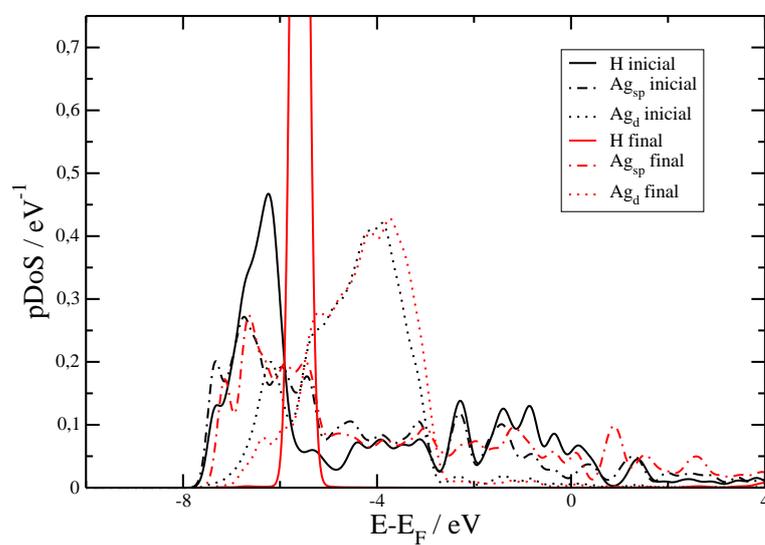
**Figura 6.19:** Distancia del centro de masa de los dos H interactuantes respecto a la superficie de  $Ag(100)$ .



**Figura 6.20:** Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas  $sp$  y  $d$  de la superficie Ag(100) para  $\theta=0,50$ . En negro las densidades de estados cuando la molécula está dissociada y en rojo los estados finales cuando la molécula está formada y lejos de la superficie.



**Figura 6.21:** Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas  $sp$  y  $d$  de la superficie Ag(100) para  $\theta=0,75$ . En negro las densidades de estados cuando la molécula está dissociada y en rojo los estados finales cuando la molécula está formada y lejos de la superficie.



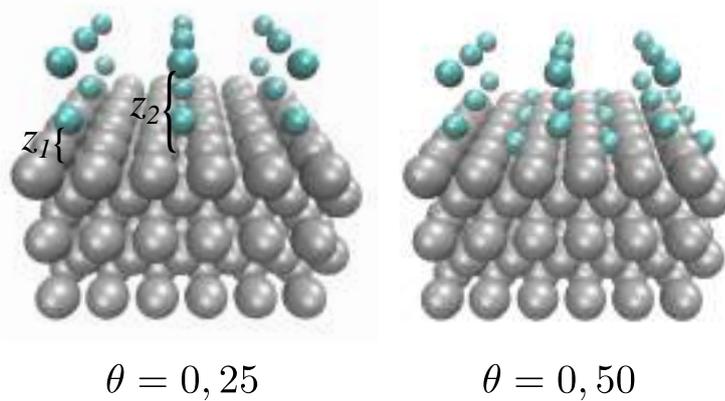
**Figura 6.22:** Densidades de estado proyectadas sobre el H y las bandas  $sp$  y  $d$  de la superficie Ag(100) para  $\theta=1,00$ . En negro las densidades de estados cuando la molécula está disociada y en rojo los estados finales cuando la molécula está formada y lejos de la superficie.

## 6.5. Reacción de Heyrovsky

Para estudiar la reacción de Heyrovsky se simuló el acercamiento de dos átomos de H sobre el sitio *hollow* de manera perpendicular, tal como se muestra en la Figura 6.23. Las distancias entre la superficie y los átomos H1 e H2 son llamadas  $z_1$  y  $z_2$ , respectivamente. Los cálculos fueron realizados de acuerdo al siguiente esquema:

- La superficie de Ag(100) permanece fija durante todos los cálculos.
- Se realizan sucesivos cálculos variando la posición del átomo H1 entre los valores  $0,43 \text{ \AA} \leq z_1 \leq 1,43 \text{ \AA}$ .
- Se coloca el segundo átomo H2 encima del átomo H1 de manera tal que  $1,03 \text{ \AA} \leq z_1 + z_2 \leq 3,43 \text{ \AA}$ .

Para simular el aumento en el recubrimiento un átomo de H fue colocado en la posición de equilibrio en el sitio *hollow* oblicuo al sitio de reacción, donde este actúa como espectador.



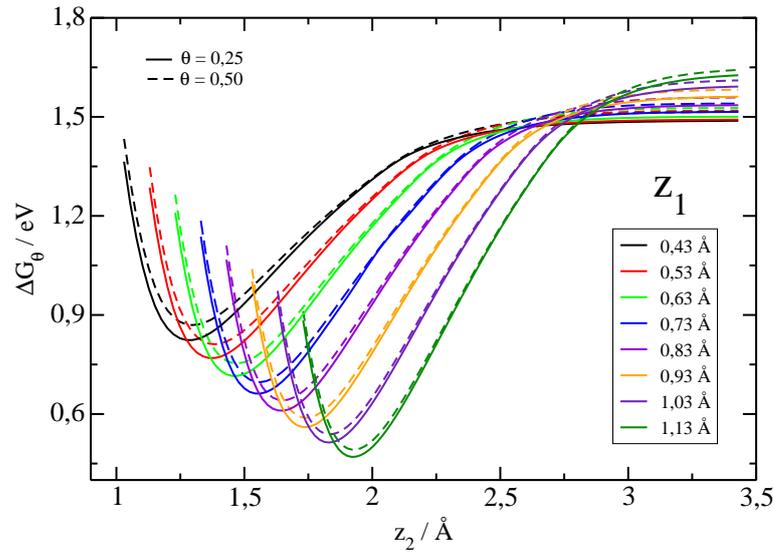
**Figura 6.23:** Esquema de las configuraciones para el cálculo de la reacción de Heyrovsky para los recubrimientos de 0,25 y 0,50. La distancia  $z_1$  varía entre  $0,43 \text{ \AA}$  y  $1,13 \text{ \AA}$  y  $1,03 \text{ \AA} \leq z_1 + z_2 \leq 3,43 \text{ \AA}$ .

La energía libre de adsorción para cada recubrimiento fue calculada mediante las ecuaciones 6.6 y 6.7 respectivamente.

$$\Delta G_{0,25}(z_1, z_2) = \frac{E_{DFT}(z_1, z_2) - E(\text{Ag}(100)) - E_{H_2}}{2} + 0,2 \text{ eV}, \quad (6.6)$$

$$\Delta G_{0,50}(z_1, z_2) = \frac{E_{DFT}(z_1, z_2) - E(\text{Ag}(100) + H)_{z_{eq}} - E_{H_2}}{2} + 0,2 \text{ eV}, \quad (6.7)$$

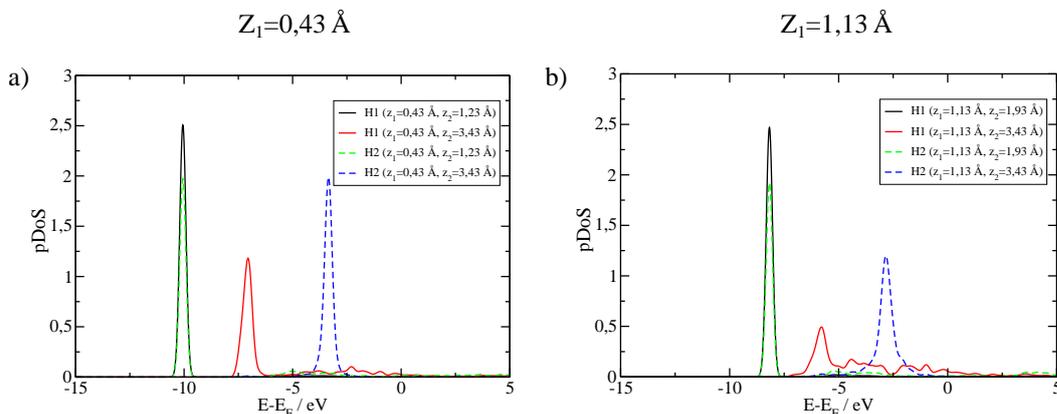
donde todos los términos conservan el significado original de la ecuación 6.2. Los resultados se muestran en la Figura 6.24. A medida que  $z_1$  disminuye la posición del mínimo de la energía  $z_2^{eq}$  (posición de equilibrio de H<sub>2</sub>) disminuye, manteniendo la distancia relativa un valor constante alrededor de 0,8 Å, distancia de equilibrio de la molécula de H<sub>2</sub>. A su vez, se observa que la diferencia entre las curvas de energía, variando el recubrimiento y manteniendo constante  $z_1$ , es menor a 0,05 eV.



**Figura 6.24:** Energía libre para los dos recubrimientos en función de  $z_2$ ,  $\theta = 0,25$  línea sólida y  $\theta = 0,50$  línea de guiones. Se observa que a medida que  $z_1$  disminuye, el mínimo en la energía se desplaza hacia valores de  $z_2$  menores.

En la Figura 6.25 se muestran las pDoS de los átomos H1 y H2 para el caso  $\theta = 0,25$ . Para  $z_1 = 0,43$  Å y  $z_2 = 1,23$  Å (panel izquierdo) la distancia interatómica entre H1 y H2 es cercana a la posición de equilibrio de la molécula de H<sub>2</sub> (0,80 Å). En este caso, se observa la formación de dos estados electrónicos, correspondientes al H<sub>2</sub>, centrados en la misma energía, línea negra que corresponde a H1 y verde punteada a H2. El pico de la pDoS correspondiente a H2 es menor que el pico de H1, mostrando un fenómeno de apantallamiento. Este efecto ya fue registrado anteriormente en trabajos de Santos et al [60] y su significado en términos de estados cuánticos interactuantes ha sido explicado en un artículo en colaboración con el Dr. H. M. Pastawski [66]. Cuando  $z_2 = 3,43$  Å, la molécula de H<sub>2</sub> está dissociada y sólo H1 interactúa con la superficie. El máximo de la pDOS de H1 (línea roja en la Fig. 6.25 a) se posiciona en energías similares que el pico del H en el caso de Volmer

con recubrimiento  $\theta=0,25$  (Figura 6.4), pero más positivas respecto de la pDOS de la molécula formada. Esto indica que la interacción del átomo H1 aislado, con la superficie, es menos estable que la interacción de la molécula de H<sub>2</sub> con la superficie.



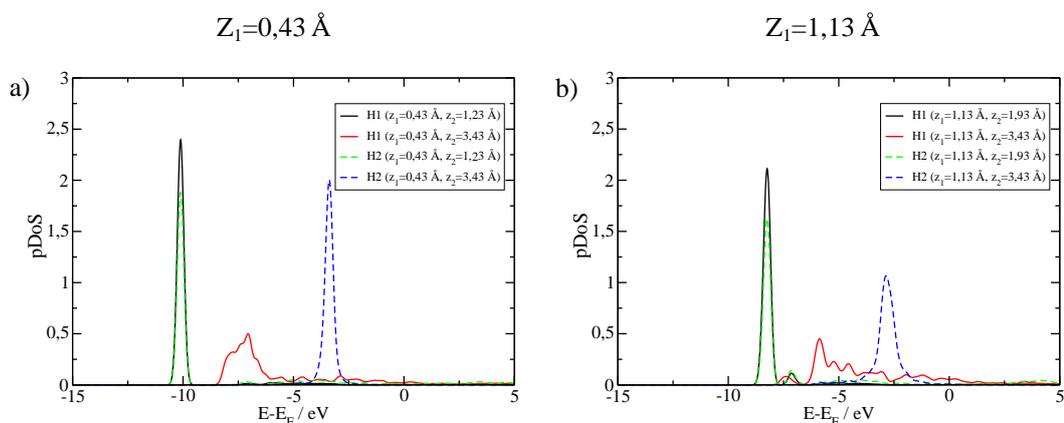
**Figura 6.25:** Densidad de estados para H1 y H2,  $\theta=0,25$ . a) H1 se encuentra a la altura  $z_1 = 0,43 \text{ \AA}$ , b) a la altura  $z_1 = 1,13 \text{ \AA}$ . Se observa la formación de la molécula de H<sub>2</sub> (líneas negra y verde), y los efectos de interacción entre H1 y H2 y con la superficie de plata.

Cuando  $z_1 = 1,13 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 1,93 \text{ \AA}$  (Figura 6.25 b), la distancia interatómica es de  $0,80 \text{ \AA}$ . Comparando con la Figura 6.25 a, las energías de los estados moleculares se encuentran desplazados hacia los valores más positivos (líneas negra y verde). En consecuencia, la energética de la molécula hace más estable al sistema cerca de la superficie. Este efecto ya fue observado [60], para el caso de la reacción de Heyrovsky en superficies de Ag(111). En dicho trabajo se muestra que, luego de la formación de la molécula a  $\sim 2,00 \text{ \AA}$ , su energía se estabiliza a medida que la distancia disminuye. Cuando  $z_1 = 1,13 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 3,43 \text{ \AA}$  (Fig. 6.25 b), la molécula está disociada. En este caso la pDOS del átomo H1 muestra una pronunciada deslocalización, esto se debe a que H1 se encuentra en un estado de transición entre un átomo aislado y un adsorbato sobre la superficie de plata. En el caso de H2 se observa que el pico es menos alto y más ancho (línea azul punteada) debido a la cercanía de H1, produciendo un efecto de deslocalización. Este efecto disminuye a medida que  $z_1$  se reduce, decreciendo el apantallamiento.

En la Figura 6.26 se muestran las densidades de estado de H1 y H2 para el caso de  $\theta=0,50$ . Si bien los comportamientos son similares al caso de  $\theta=0,25$ , se observa un efecto de deslocalización pronunciado de los estados electrónicos de H1

para  $z_1 = 1,13 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 3,43 \text{ \AA}$  (Fig.6.26 b, panel derecho). Este efecto se debe a la presencia del tercer átomo de H adsorbido, que produce un efecto de deslocalización similar al registrado para la reacción de Volmer. A su vez, H2 muestra un notable apantallamiento (línea azul) debido a la presencia de H1 que disminuye a medida que  $z_1$  disminuye. Cuando  $z_1 = 0,43 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 3,43 \text{ \AA}$ , Fig. a), el pico de H1 (línea roja) muestra el mismo comportamientamiento que el H adsorbido para Volmer  $\theta = 0,50$ . Como en el caso anterior, la energía de los estados moleculares es menor mientras más cerca de la superficie se encuentra la molécula de  $H_2$ .

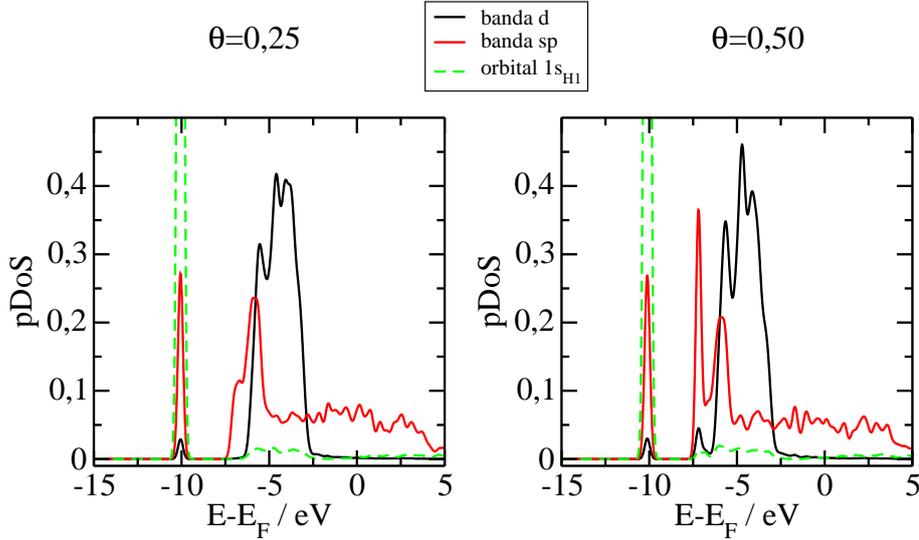
Un efecto cuántico notable es la localización de los orbitales de los átomos H1 y H2 cuando los estados moleculares están formados, es decir cuando la distancia interatómica es de alrededor de  $0,80 \text{ \AA}$ . En este caso, el pico de la pDoS de H1 se agudiza y pierde el caracter deslocalizado que había adquirido debido a la presencia de H3 (Figuras 6.26 a y b). Este fenómeno puede ser explicado en términos del efecto Zenon Cuántico [109], el cual establece que la interacción entre dos entidades cuánticas con una tercera puede cesar cuando la interacción entre las dos primeras aumente hasta un valor crítico.



**Figura 6.26:** Densidad de estados para H1 y H2 ( $\theta=0,50$ ). a) H1 se encuentra a la altura  $z_1 = 0,43 \text{ \AA}$ , b) a la altura  $z_1 = 1,13 \text{ \AA}$ . Se observa la formación de la molécula de  $H_2$  (líneas negra y verde), y los efectos de interacción entre H1 y H2 y con la superficie de plata.

Las pDoS de las bandas muestran comportamientos similares a los registrados en las reacciones de Volmer y Tafel. La Figura 6.27 muestra las bandas  $d$  en línea negra,  $sp$  en línea roja y el orbital  $1s$  del H1 en línea verde cuando  $z_1 = 0,43 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 1,23 \text{ \AA}$ . Para energías alrededor de  $-10 \text{ eV}$  se observa el pico del orbital

enlazante o *bonding* de la molécula de H<sub>2</sub> el cual interactúa en mayor medida con la banda *sp*. El orbital antienlazante de la molécula se encuentra alrededor de -5 eV. La interacción de este orbital es en su totalidad con la banda *d*.



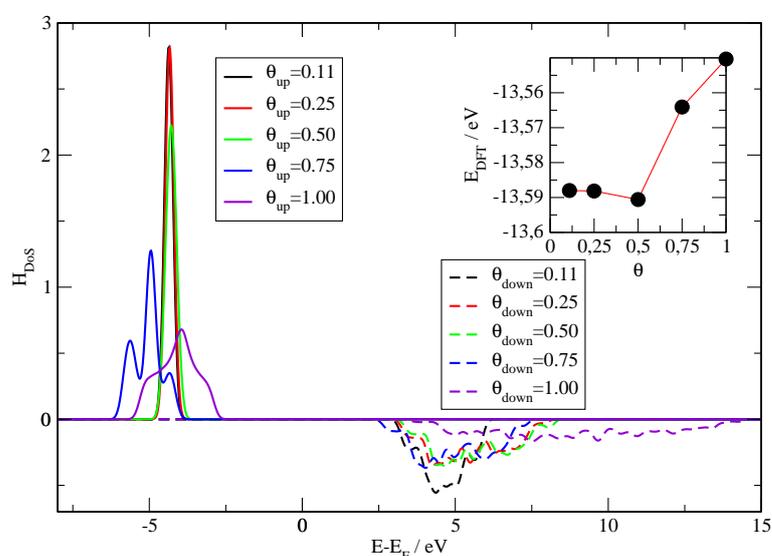
**Figura 6.27:** Densidades de estado proyectadas sobre las bandas *d* en línea negra, *sp* en línea roja y el orbital *1s* del H1 en línea verde cuando  $z_1 = 0,43 \text{ \AA}$  y  $z_2 = 1,23 \text{ \AA}$ . Se observan dos estados moleculares, uno enlazante a -10 eV y otro antienlazante alrededor de -5 eV.

## 6.6. Efecto de las interacciones entre átomos de hidrógeno cercanos

Para determinar los efectos de las interacciones indirectas entre los átomos de hidrógeno, a través de la superficie de Ag(100), se simularon diferentes recubrimientos ficticios. Dichos sistemas fueron creados solamente con los átomos de H, dispuestos de igual manera que sobre la superficie de plata, pero eliminando esta última de los cálculos. Los recubrimientos simulados fueron 0,11, 0,25, 0,50, 0,75 y 1,00. Para el recubrimiento 0,11 se utilizó una celda (3×3) y para el resto una celda (2×2).

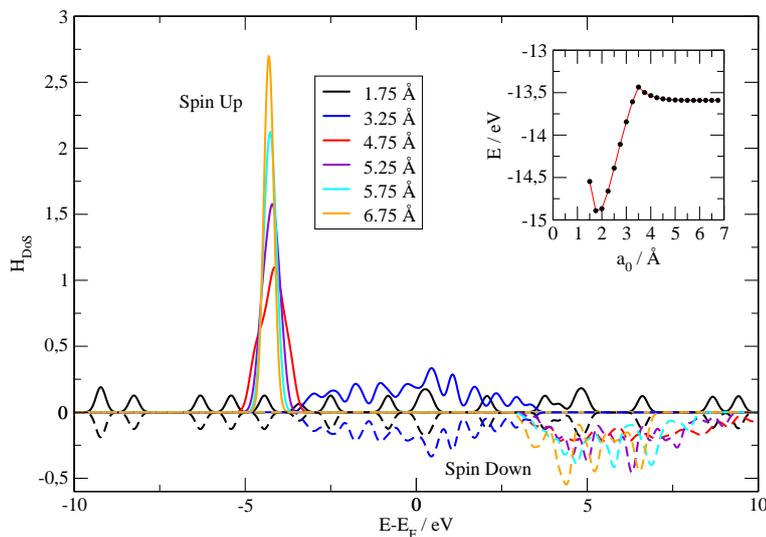
En la Figura 6.28 se muestran los resultados de la pDoS para ambos *spins*. A partir de  $\theta=0,75$  la interacción entre los H vecinos modifica sustancialmente la localización de los orbitales atómicos. En el recuadro de la figura se detalla

la energía por hidrógeno para cada configuración, mostrando un mínimo para el recubrimiento de 0,50. En todos los recubrimientos la pDoS del *spin down* se halla por encima del nivel de Fermi, con lo cual estos estados están desocupados. Comparando los efectos de deslocalización del orbital de hidrógeno ocupado, con el ensanchamiento de las pDoS para Volmer correspondiente a recubrimientos  $\theta=0,25$  y  $\theta=0,50$  (Figuras 6.4 y 6.6), cuando H está lejos de la superficie, se puede apreciar que la deslocalización del orbital 1s en la reacción de Volmer se debe puramente a efectos de interacción con la superficie.



**Figura 6.28:** Densidades de estados proyectadas sobre un átomo de H en ausencia de la superficie de Ag cuando las distancias entre átomos vecinos se corresponden a los recubrimientos superficiales dados en la figura. A partir de  $\theta=0,75$  el efecto de los H vecinos modifica el ancho del pico produciendo una deslocalización. En el *inset* se observa un mínimo de la energía para  $\theta=0,50$ .

Por último, se estudió la energía de un átomo de H en una caja vacía de volumen  $7 \times b^2 \text{ \AA}^3$ , donde  $b = a_0/\sqrt{2}$  con  $1,5 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 6,75 \text{ \AA}$ . En este caso, la Figura 6.29 muestra que la deslocalización ocurre cuando  $a_0=3,75 \text{ \AA}$ . A su vez, para  $a_0 \leq 3,50 \text{ \AA}$  los estados con *spin down* comienzan a estar ocupados. En el recuadro se muestra la energía en función del parámetro de red. Se observa que para  $a_0=1,75 \text{ \AA}$  presenta un mínimo y para  $a_0=3,50 \text{ \AA}$  un máximo. Luego de este valor la energía adopta el valor del átomo de H aislado.



**Figura 6.29:** Densidad de estados proyectadas sobre un H sobre en una celda  $(1 \times 1)$ , en ausencia de la superficie de Ag, de parámetro de red variable. En el recuadro se muestra la energía en función de  $a_0$ .

## 6.7. Conclusiones

Los resultados obtenidos para las diferentes reacciones muestran que un aumento del recubrimiento sobre la superficie de Ag(100) no modifica de manera significativa la energética de los procesos. Sin embargo, las interacciones indirectas de los H adsorbidos sí modifican los mecanismos de adsorción. Este efecto es visible a través de los cambios registrados en las densidades de estados electrónicos. Sin embargo, los resultados obtenidos sobre las interacciones entre átomos de hidrógeno cercanos, en ausencia de la plata, muestran que las modificaciones ocurridas son indirectas a través de la superficie.

Los estudios llevados a cabo muestran que la banda  $sp$  es en mayor medida responsable de los mecanismos de adsorción del hidrógeno y su participación es fundamental en las tres reacciones estudiadas. En particular, la reacción de Heyrovsky se encuentra estabilizada por la banda  $sp$  mientras que la banda  $d$  interactúa en mayor medida con el orbital antienlazante.

Para Volmer la interacción con la superficie lleva a que la polarización del  $spin$  sea cero incluso a grandes distancias  $z \sim 2,00 \text{ \AA}$ . Las pDoS del hidrógeno registran cambios por las presencias de otros hidrógenos. A medida que el segundo hidrógeno se adsorbe el pico de interacción de la banda  $sp$  se ensancha y por lo tanto la interacción aumenta. A su vez, el orbital  $1s$  de los hidrógenos adsorbidos

en el caso  $\theta = 0,50$  muestran una deslocalización más pronunciada que en el caso de  $\theta = 0,25$ . Este efecto se debe a las interacciones indirectas entre los hidrógenos mediante la superficie. Para el caso de las reacciones de Heyrovsky y Tafel aumentos en el recubrimiento llevan a efectos similares.

En el caso de la reacción de Tafel, de todos los mecanismos propuestos los más estables energéticamente son aquellos en los que los átomos se encuentran sobre los sitios *bridge* y reaccionan sobre los sitios *hollow*.

El átomo más lejano a la superficie en la reacción de Heyrovsky presenta un efecto de apantallamiento debido a la presencia del primer átomo de hidrógeno. Este efecto se revela en la disminución del máximo de la pDoS correspondiente al orbital  $1s$ . A medida que la distancia de la molécula a la superficie disminuye los picos de las densidades de estados de los orbitales moleculares se desplazan hacia regiones más negativas de la energía y por lo tanto la molécula es más estable mientras más cerca de la superficie se encuentra.

Los cambios en la energía de activación de la reacción Volmer son de  $0,02$  eV, sin mostrar variaciones significativas debido al recubrimiento. Para la reacción de Tafel la energía libre de activación calculada con el método NEB varía considerablemente de acuerdo a los sitios de reacción. Sin embargo, para las configuraciones más estables la diferencia por el recubrimiento es  $\Delta\Delta G_{act} = 0,02$  eV. De acuerdo a los cálculos realizados, la reacción de Volmer es un proceso que requiere una mayor energía de activación y por lo tanto es más lento. La diferencia general de la energía libre de activación para las dos reacciones es de  $0,2$  eV. De esta manera, el paso elemental de Volmer sería la etapa determinante de un mecanismo de reacción Volmer-Tafel. Estos resultados teóricos coinciden con los mecanismos propuestos para la *her* en el capítulo 5 en el cual se halló que Volmer es la etapa determinante de la velocidad de reacción. Sin embargo, para poder determinar de manera teórica si el mecanismo de reacción es Volmer -Tafel o Volmer-Heyrovsky es necesario continuar con la investigación y extender los cálculos de superficies de energía potencial a la reacción de Heyrovsky. En virtud de la ecuación 5.4, debido a que Tafel no es una reacción que dependa del potencial, es razonable esperar que para sobre potenciales altos la barrera de activación de la reacción de Heyrovsky sea mucho menor y por lo tanto su velocidad sea mucho mayor.

## CAPÍTULO 7

---

### Estudio de la *her* sobre electrodos de Ag(11*n*): resultados experimentales

---

#### 7.1. Introducción

La reactividad de las superficies escalonadas para ciertas reacciones, de particular interés en electrocatálisis, ha sido ampliamente investigada. Estos estudios incluyen moléculas orgánicas pequeñas, tales como CO [110] y la oxidación del ácido fórmico [33], la reducción de NO y N<sub>2</sub>O [111, 112] y la oxidación del etanol [113], por mencionar algunos ejemplos. En algunos casos se encontró que los parámetros cinéticos siguen una relación lineal con la densidad de escalones [114].

Para realizar los estudios experimentales de la *her* en superficies escalonadas de plata, se recurrió a la utilización de pulsos potencioestáticos así como a la técnica de voltametría cíclica. Los pulsos potencioestáticos son un método útil para medir la cinética de los procesos investigados ya que los transitorios de corriente pueden ser estudiados a corto tiempo sin la limitación de la interferencia de fenómenos de transporte de masa. Por lo tanto, los electrodos de plata en los que la baja velocidad de la *her* facilita los estudios experimentales resultan un sistema ideal para estudiar el efecto de la densidad de escalones sobre la cinética de la *her* mediante la técnica de pulsos de potencial.

Los resultados de este capítulo fueron publicados en la revista *Electrochemistry*

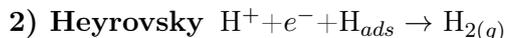
## 7.2. Diseño experimental

Los electrodos de trabajo estudiados fueron superficies vecinales de plata monocristalina. Las superficies Ag(11n) fueron provistas por Mateck, con una incerteza en la orientación menor a 1°. Estos cristales presentan escalones de orientación (111) y terrazas (100). Los electrodos utilizados fueron Ag(115), Ag(119) y Ag(117) de superficie 0,13 cm<sup>2</sup>. Los resultados fueron comparados con los resultados obtenidos previamente para la superficie basal Ag(100). El tratamiento previo a la medición experimental, realizado para eliminar los depósitos de óxido, fue idéntico al descrito anteriormente para Ag(100) [37, 116]. Las medidas fueron realizadas en 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suprapure de la marca Merk, a 298 K utilizando un Autolab modelo AUT 84233 controlado mediante el software NOVA 1.6.

La rutina de medición empleada para obtener los datos fue la desarrollada en el capítulo 5, Figura 5.1 [85]. Inicialmente, el electrodo es mantenido en un estado estacionario a  $E_{plt}$ , en la región de la doble capa por 15 segundos. Posteriormente, la corriente fue registrada, utilizando la técnica de transitorios de corriente, mediante un cambio del valor del potencial  $E_{trans}$  hacia la región donde ocurre la her.

## 7.3. Resultados experimentales

En el capítulo 5 se demostró que el mecanismo de reacción de la her, en superficies de plata, ocurre a través de los pasos elementales



Este mecanismo de reacción no considera la reacción de Tafel ( $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_{2(g)}$ ) debido a que no es un proceso relevante en la región de altos sobrepotenciales en la cual se trabajó. A su vez, la forma característica de los transitorios de corriente experimentales obtenidos corresponde a un mecanismo Volmer-Heyrovsky, siendo Volmer el paso determinante de la velocidad global de reacción. Sin embargo, ambas reacciones presentan constantes de velocidad del mismo orden de magnitud.

El modelo utilizado en el capítulo 5 no contempla diferencias de energía para los diferentes sitios de reacción sobre la superficie plana. Este modelo es convalidado

**Tabla 7.1:** Valores de  $L_{11n}$  y  $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$  para Ag(115), Ag(119) y Ag(11 17).

	$L_{11n}(10^{-8}\text{cm})$	$L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$
115	7,50	1
119	13,16	0,57
11 17	24,64	0,30

por los resultados teóricos obtenidos para la energía de adsorción en el capítulo 6 en los diferentes sitios de la superficie, en los cuales se mostró que el sitio *hollow* es el sitio preferencial de adsorción del hidrógeno. Sin embargo, en las superficies escalonadas la presencia de escalones y terrazas interrumpe la simetría plana y genera sitios con diferentes energías de adsorción, como se verá más adelante en el capítulo 8. De esta manera, al utilizar el modelo desarrollado para la *her* en la superficie plana Ag(100) es necesario tener en cuenta que ahora las velocidades de reacción representan los promedios de las velocidades de los diferentes sitios y que la información que aportan es global, debiendo recurrirse a un estudio teórico más detallado, como en el capítulo 8, para entender completamente el comportamiento de estas superficies.

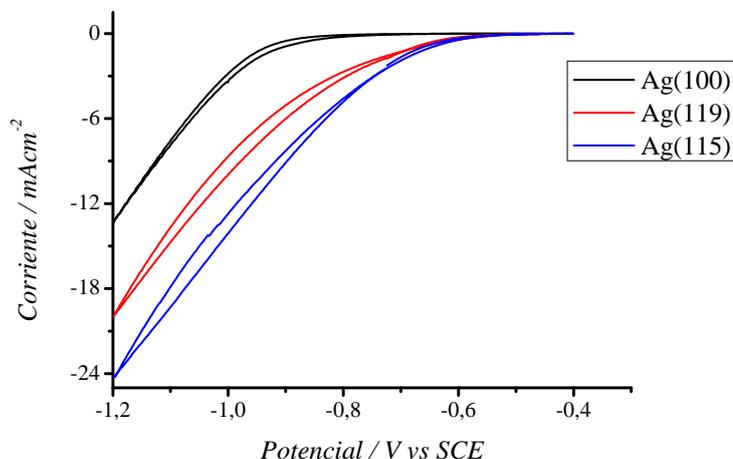
Las superficies escalonadas presentan una actividad para la *her* mayor que la superficie plana Ag(100). Este hecho se ve reflejado en las curvas voltamétricas mostradas en la Figura 7.1. Las curvas fueron obtenidas en una solución de 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50 mV/s. A medida que el largo de las terrazas disminuye y aumenta la densidad de escalones se observa que la densidad de corriente registrada aumenta, siguiendo la tendencia  $\text{Ag}(115) > \text{Ag}(119) > \text{Ag}(100)$  (líneas azul, roja y negra respectivamente).

La distancia media entre escalones en las superficies (11n)  $L$  es:

$$L_{11n} = \frac{a_{\perp}}{2} \sqrt{2 + n^2}, \quad (7.1)$$

donde  $a_{\perp}$  es la distancia entre filas de átomos empaquetados densamente en la dirección [110] (para Ag(100)  $a_{\perp} = 0,2889$  nm). Utilizando la ecuación 7.1 se obtiene que la densidad media de escalones decrece a medida que  $n$  se incrementa. En la tabla 7.1 se muestran los valores de  $L_{11n}$  y de  $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$ .

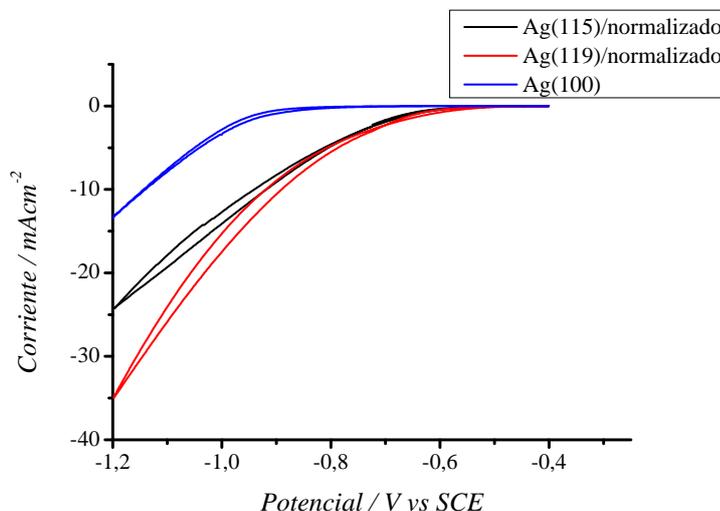
Una suposición plausible es plantear una relación lineal entre la densidad de escalones y el incremento de la densidad de corriente [114], de manera tal que  $j_{11n} \propto L_{11n}^{-1}$ . En la Figura 7.2 se muestra que al normalizar los voltagramas por  $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$ ,



**Figura 7.1:** Voltamogramas obtenidos en una solución de 0,05 M  $H_2SO_4$   $dE/dt=50$  mV/s. En negro Ag(100), rojo Ag(119) y azul Ag(115). Se observa que a medida que aumenta la densidad de escalones,  $n$  disminuye, la actividad de la superficie aumenta.

densidad de escalones proporcional a la superficie Ag(115), la tendencia de las curvas se modifica. Por lo tanto, la densidad de corriente no sería directamente proporcional a  $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$ . De esta manera, la densidad de escalones, por sí sola, no explicaría completamente el aumento de la actividad catalítica de las superficies escalonadas.

El estudio detallado de las constantes cinéticas fue realizado utilizando la técnica de pulsos potencioestáticos. Cuatro conjuntos de transitorios de corriente fueron registrados en una solución de 0,05 M  $H_2SO_4$  para las superficies Ag(100), Ag(115), Ag(119) y Ag(11 17), Figura 7.3. Como se puede observar, a medida que el tiempo aumenta también lo hace el valor de la corriente estacionaria. Este hecho indicaría que la reacción de Volmer es el paso determinante de la velocidad de reacción global y la recombinación electroquímica (Heyrovsky) es el paso más veloz [85, 19]. La razón de estos resultados se debe a que inicialmente sólo la adsorción de protones tiene lugar sobre la superficie. De esta manera, el recubrimiento de hidrógeno aumenta y sólo después la recombinación electroquímica comienza. Como ambas reacciones implican transferencia de carga, la corriente aumenta y se vuelve constante para tiempos largos, cuando el equilibrio entre las dos reacciones es alcanzado. En contraste, la recombinación química no implica transferencia de carga, de modo que si Tafel fuese el segundo paso de reacción, la corriente caería a medida que el



**Figura 7.2:** Voltagramas obtenidos en una solución de 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dE/dt=50 mV/s normalizados por  $L_{11n}^{-1}/L_{115}^{-1}$ . En negro Ag(115), rojo Ag(119) y azul Ag(100). Se observa que la densidad de corriente no es lineal con la densidad de escalones.

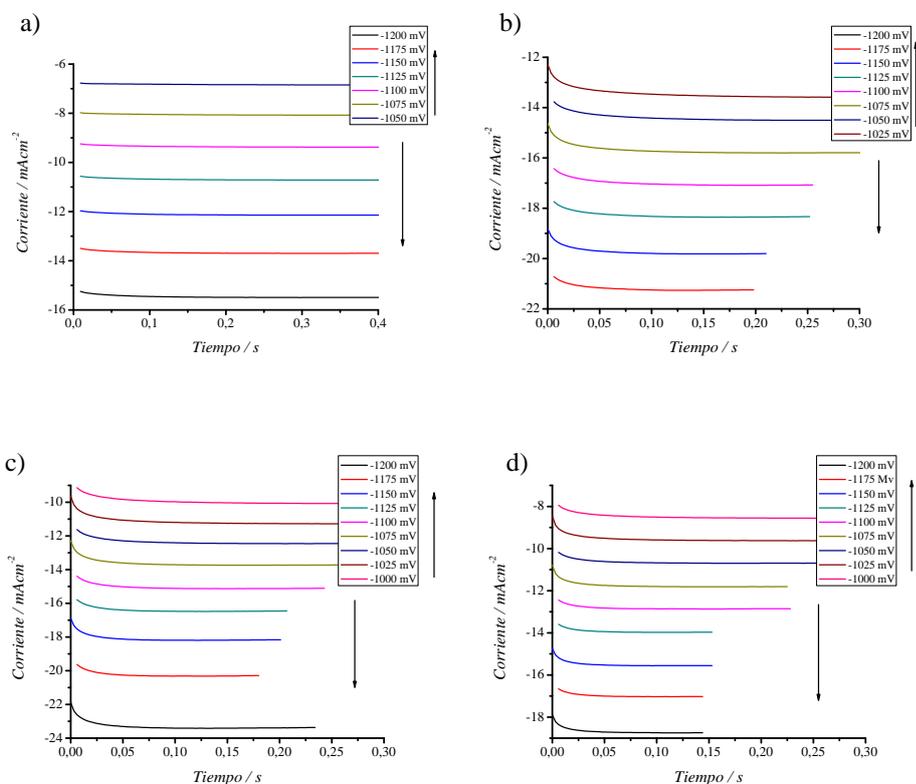
recubrimiento aumentara.

En la Figura 7.4 se muestran los transitorios de corriente para  $E_{trans}=-1,125$  V. Como se puede observar, las corrientes estacionarias siguen la misma tendencia que los voltagramas  $j_{115} > j_{119} > j_{1117} > j_{100}$ .

Para analizar las contribuciones de Volmer y Heyrovsky a la corriente en las superficies escalonadas, se utilizó el procedimiento desarrollado por Gerischer y Mehl [19] junto con el análisis sobre los aniones del capítulo 5. La expresión general de la densidad de corriente, para la *her*, cuando se aplica un pulso potencioestático es:

$$j(t) = Fk_V(\eta, C_{H^+})[1 - \Theta_H(t) - \Theta_A(t)] + nk_H(\eta, C_{H^+})\Theta_H(t). \quad (7.2)$$

La velocidad de la reacción de Volmer, cuya constante es  $k_V$ , es proporcional a la densidad de sitios vacantes en la superficie (primer término)  $(1 - \Theta_H - \Theta_A)$ , mientras que la velocidad de la reacción de Heyrovsky, constante  $k_H$ , es proporcional al recubrimiento de hidrógeno  $\Theta_H$ . Como ya se ha mencionado, la rutina de medición de los transitorios de corriente sigue el esquema desarrollado en el capítulo 5 para la superficie Ag(100). Los aniones específicamente adsorbidos en el potencial de *plateau*  $E_{plt}$ , más positivo que el potencial de carga cero, se desorben para el potencial, más negativo,  $E_{trans}$ . De esta manera, el recubrimiento de aniones  $\Theta_A$

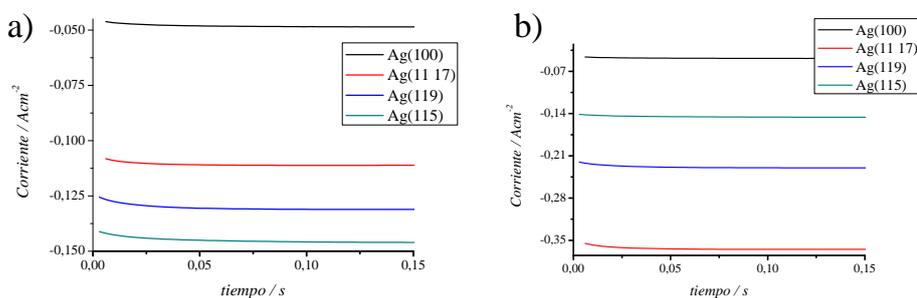


**Figura 7.3:** Transitorios de corriente en 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para las diferentes superficies Ag(11n). a) Ag(100), b) Ag(115), c) Ag(119) y d) Ag(1117).

decae a cero cuando el estado estacionario es alcanzado.

La contribución a la corriente de la reacción de Tafel, en superficies de plata, ya ha sido analizada. La velocidad de esta reacción depende cuadráticamente de  $\Theta_H$  y su constante cinética  $k_T$  no depende del sobrepotencial. El proceso de recombinación química de  $H_{ads}$  no contribuye directamente a la corriente pero modifica el término del recubrimiento de hidrógeno, modificando la expresión general de la corriente. En la región de potencial en la que se desarrolló el estudio,  $k_T$  es mucho menor que  $k_V$  y  $k_H$ . A su vez, la forma que adquieren los transitorios de corriente, en las superficies Ag(11n) es típica del mecanismo Volmer-Heyrovsky [19]. Por lo tanto, sólo es necesario considerar los pasos elementales de Volmer y Heyrovsky para una adecuada descripción de la *her* en superficies escalonadas Ag(11n). El hecho que la reacción de Tafel no juegue un rol importante a sobrepotenciales altos fue predicho en trabajos teóricos [117] y establecido a través de resultados experimentales [85, 19].

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores para el mecanismo de reac-



**Figura 7.4:** a) Transitorios de corriente obtenidos en una solución de 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para las diferentes superficies Ag(11n) y Ag(100) a  $E=-1,125$  V vs SCE. b) Los mismos transitorios luego de la normalización por la densidad de escalones. Se observa que la tendencia no es lineal con  $L^{-1}$ .

ción, suponiendo una isoterma de Langmuir, descartando las contribuciones de las reacciones inversas (y los efectos por transporte de masa para las escalas temporales de nuestro experimento) e introduciendo la adsorción de los aniones se obtiene el recubrimiento en función del tiempo,  $\Theta_H(t)$ :

$$\Theta_H(t) = \Theta_H^\infty(1 - e^{-\lambda_{VH}t}) + \frac{\Theta_A^0 k_V}{k_V + k_H + k_D}(e^{-\lambda_{VH}t} - e^{-\lambda_A t}). \quad (7.3)$$

donde

$$\lambda_{VH} = nF \frac{k_V + k_H}{Q_H^0} \text{ y } \Theta_H^\infty = \frac{k_V}{k_V + k_H}. \quad (7.4)$$

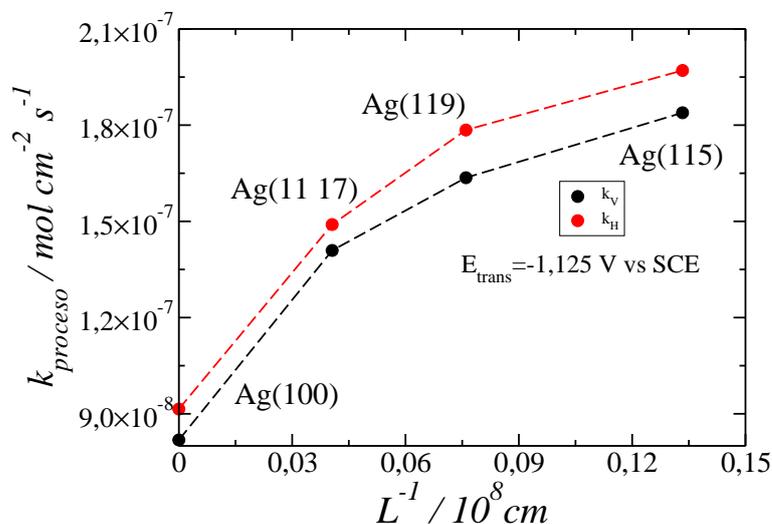
Por lo tanto, la expresión completa para la corriente nos queda:

$$j(t) = nF k_V (1 - \Theta_A(t)) + nF (k_H - k_V) \Theta_H(t). \quad (7.5)$$

Este es el modelo utilizado en el capítulo 5 para describir la *her* en la superficie basal Ag(100) y que extendemos, en principio, al cálculo de las constantes cinéticas  $k_V$  y  $k_H$  en las superficies escalonadas. El uso de una isoterma de Langmuir está justificado debido a que las interacciones de los hidrógenos adsorbidos son muy débiles.

En la Figura 7.5 se muestran las constantes cinéticas, en función de la densidad de escalones, para las diferentes superficies. Como se puede observar ambas constantes aumentan con la densidad de escalones. La interpretación más simple es que las reacciones electroquímicas son más rápidas en los escalones que en las terrazas.

Si continuamos con la suposición de que para cada sitio sobre la superficie existe



**Figura 7.5:** Constantes cinéticas de Volmer y Heyrovsky en función de la densidad de escalones, obtenidas mediante el ajuste de las curvas de la Figura 7.4 a) utilizando la ecuación 7.5.

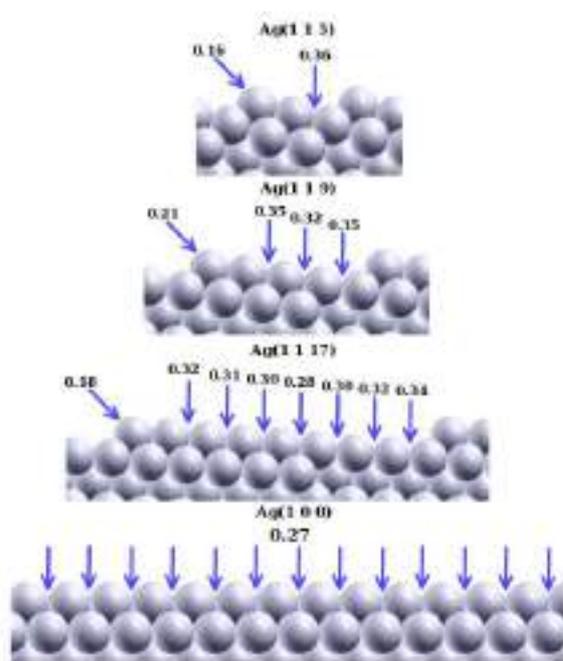
una constante cinética de reacción específica, entonces la densidad de corriente debería aumentar de manera lineal con la densidad de escalones. Sin embargo, el comportamiento mostrado por las superficies  $Ag(11n)$  contradice esta suposición. La pendiente decrece a medida que aumenta la densidad de escalones. Por lo que, los sitios en las terrazas o los sitios en los escalones serían menos activos a medida que el largo de las terrazas se acorta.

Un comportamiento similarmente complejo fue observado por Kajiwara *et al.* [36], quienes encontraron que para superficies escalonadas de Pt, el valor de la corriente de intercambio  $j_0$  para la *her*/HOR crece linealmente con la densidad de escalones solamente con  $9 \leq n \leq \infty$ . Sin embargo, los valores para  $j_0$  para las series  $(n-1)(111) - (110)$ ,  $n(100) - (111)$  y  $n(100) - (110)$  se vuelve constante para aquellas superficies con  $n \leq 9$ , mientras que las superficies de la serie  $n(111) - (110)$  mantienen la tendencia lineal con  $L^{-1}$ .

La dependencia no lineal de la corriente con  $L^{-1}$  puede comprenderse mediante el análisis de los resultados teóricos obtenidos por Juárez y Santos [117]. En dicho trabajo se calcularon las energías de adsorción del hidrógeno en diversos sitios de las terrazas y escalones. Se encontró que los sitios en los escalones son los que presentan una energía de adsorción menor que la superficie  $Ag(100)$ . Si bien los sitios centrales de las terrazas también mostraron mínimos apreciables para la energía de adsorción, estos fueron mayores que los valores de la energía en la superficie plana. Estos

resultados muestran un gradiente continuo sobre las terrazas. Este comportamiento se repite incluso para la superficie  $Ag(1117)$ , cuyas grandes terrazas harían suponer que su energética superficial es similar a la superficie  $Ag(100)$ . Utilizando el principio de Sabatier [29] es posible asociar estas tendencias a un comportamiento no lineal de la corriente en las superficies escalonadas.

La Figura 7.6 muestra las energías de adsorción para los sitios *hollow* de las terrazas para las diferentes superficies escalonadas en comparación con  $Ag(100)$ . Se observa que, en promedio, la diferencia de energía entre sitios *hollow* es de alrededor de  $0,1\sim 0,2$  eV, modificando sustancialmente la energética de adsorción. La Figura 7.6 fue tomada en un trabajo que combinó los estudios teóricos de la referencia [117] con los resultados experimentales descritos en este capítulo [115].



**Figura 7.6:** Energía de adsorción del hidrógeno en las superficies vecinales y plana de  $Ag(11n)$  para los diferentes sitios *hollow* de las terrazas y *bridge* de los escalones. Las energías están en eV. Figura tomada del artículo de Ruderman *et al* [115].

## 7.4. Conclusiones

En superficies escalonadas de plata la velocidad de las reacciones de Volmer y Heyorovsky es mayor en los escalones que en las terrazas. Sin embargo, estas velocidades no aumentan de manera lineal con la densidad de escalones. Como se mencionó previamente, las velocidades obtenidas representan un promedio sobre todos los sitios activos de las superficies y por lo tanto la correcta interpretación de los resultados requiere separar las contribuciones por sitio. En este sentido, la Figura 7.6 muestra un estudio de las energías de adsorción del hidrógeno en diferentes superficies escalonadas. Se observa que la parte superior de los escalones presenta un sitio cuya energía de adsorción (0,16-0,21 eV) es menor que  $E_{ads}$  en la superficie Ag(100) ( $\sim 0,33$  eV). Los átomos de Ag en los sitios *bridge* de los escalones poseen un bajo número de coordinación y son más favorables para la adsorción del hidrógeno, independientemente del largo de la terraza. En cambio, las energías de adsorción en las terrazas dependen del largo de la terraza y de la posición en ella. En este sentido, los sitios centrales son los más favorables. Estos efectos muestran que existe un fenómeno de interacción entre los escalones: a medida que  $L^{-1}$  aumenta, la adsorción de los átomos de H sobre las terrazas se vuelve menos favorable. Este esquema energético explicaría la dependencia no lineal de la densidad de corriente con  $L^{-1}$ . A medida que  $L^{-1}$  crece, aumenta la densidad de sitios *bridge* con energías de adsorción entre 0,16-0,21 eV a la vez que aumenta la densidad de sitios en las terrazas con altas energías y por lo tanto menos favorables para la adsorción. De acuerdo al principio de Sabatier [29], el aumento de la energía de adsorción para los sitios de las terrazas disminuiría su actividad catalítica y provocaría la tendencia no lineal de la corriente.

---

### Estudio de la *her* sobre electrodos de Ag(115): resultados teóricos

---

#### 8.1. Introducción

La interacción del hidrógeno con superficies metálicas es de fundamental interés para los estudios teóricos. Como ya se ha mencionado, el hidrógeno es un prototipo de un adsorbato simple. Sin embargo, los fenómenos involucrados en las interacciones del hidrógeno con los sustratos metálicos no son simples y muestran una fuerte dependencia con la morfología de la superficie, orientación cristalográfica, recubrimiento superficial, etc.

Átomos adsorbidos en vacancias superficiales, islas y escalones, con bajo número de coordinación, muestran comportamientos diferentes al ser comparados con las superficies planas, siendo usualmente más activos. Los estudios experimentales realizados en el capítulo 7 muestran una clara tendencia de la corriente a aumentar, a medida que crece la densidad de escalones. Sin embargo esta tendencia no es lineal y esconde complejos efectos de interacción entre los escalones.

Juárez y Santos [117], mediante cálculos computacionales de estructura electrónica, investigaron las propiedades de la serie de superficies escalonadas Ag(11*n*). En particular, los estudios fueron enfocados en los cambios inducidos por la presencia de los escalones y la adsorción de hidrógeno en la función trabajo.

En este capítulo se desarrolla el estudio, específico, de la interacción entre el hidrógeno y la superficie Ag(115). Esta superficie presenta la mayor densidad de escalones entre los electrodos estudiados en el capítulo 7 y los resultados obtenidos pueden ser extrapolados a aquellas superficies con densidades menores. Los estudios de la energía libre de adsorción fueron realizados mediante cálculos computacionales de estructura electrónica (DFT). Las superficies de energía potencial fueron investigadas mediante el modelo de transferencia electrónica propuesto en el capítulo 2.

## 8.2. Reacción de Volmer

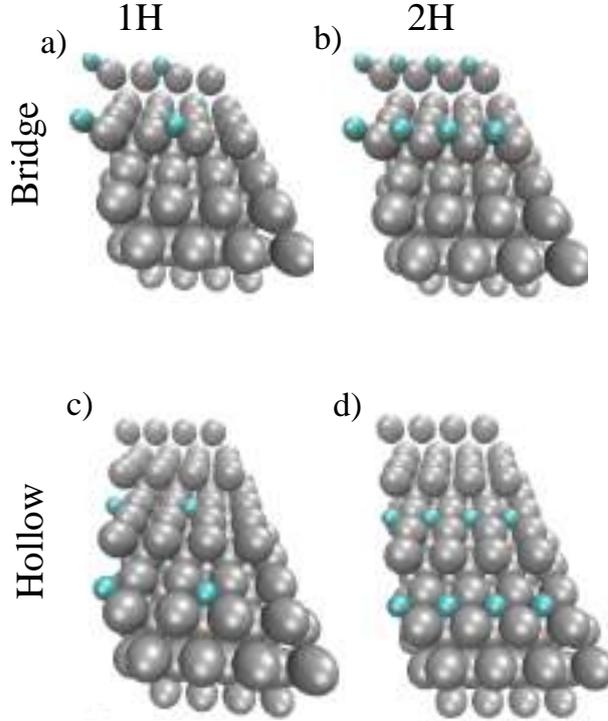
En la superficie escalonada Ag(115), la presencia de los escalones ocasiona una ruptura de la simetría. Los sitios superficiales, no equivalentes, poseen distintas energías de adsorción. A su vez, los mecanismos de interacción con el H se modifican para cada sitio. Para la superficie Ag(115), las energías de adsorción del hidrógeno más bajas se registran en los sitios *bridge* en el borde de la terraza y los sitios *hollow* colindantes al borde del escalón [117]. Las disposiciones geométricas de los átomos de hidrógeno en cada uno de estos sitio de adsorción se muestran en la Figura 8.1.

Los estudios fueron realizados utilizando el código JACAPO, de la manera descrita en el capítulo 6. Los diferentes grados de recubrimiento fueron simulados variando la cantidad de átomos de H presentes sobre una celda. Se utilizó una celda  $2 \times 1$  una celda unidad de Ag(115). De esta manera, los recubrimientos para uno y dos H son  $1/6$  ( $\theta = 0,17$ ) y  $1/3$  ( $\theta = 0,33$ ) respectivamente. Los cálculos fueron realizados utilizando una grilla de  $6 \times 5 \times 1$  puntos k uniformemente distribuidos.

La energía libre de adsorción se calculó utilizando las energías obtenidas mediante cálculos de estructura electrónica y la ecuación 8.1:

$$\Delta G_{\theta}(z) = E(\text{Ag}(115) + n\text{H})(z) - E(\text{Ag}(115) + (n-1)\text{H})_{eq} - E_{\text{H}_2}/2 + 0,2 \text{ eV}, \quad (8.1)$$

donde  $E(\text{Ag}(115) + n\text{H})(z)$  es la energía total de la superficie Ag(115) con  $n$  átomos de hidrógeno a la altura  $z$ ,  $E(\text{Ag}(115) + (n-1)\text{H})_{eq}$  es la energía del slab de plata con  $n-1$  hidrógenos adsorbidos en la posición de equilibrio y  $E_{\text{H}_2}$  es la energía de una molécula de hidrógeno. Para los diferentes recubrimientos simulados, la ecuación 8.1 fue utilizada con  $n = 1$  y  $n = 2$ . Las energías libres de adsorción se



**Figura 8.1:** Posiciones de equilibrio de los hidrógenos sobre la superficie Ag(115): a) y b) sitios *bridge* en el borde del escalón, c) y d) sitio *hollow* en la terraza de la superficie Ag(115).

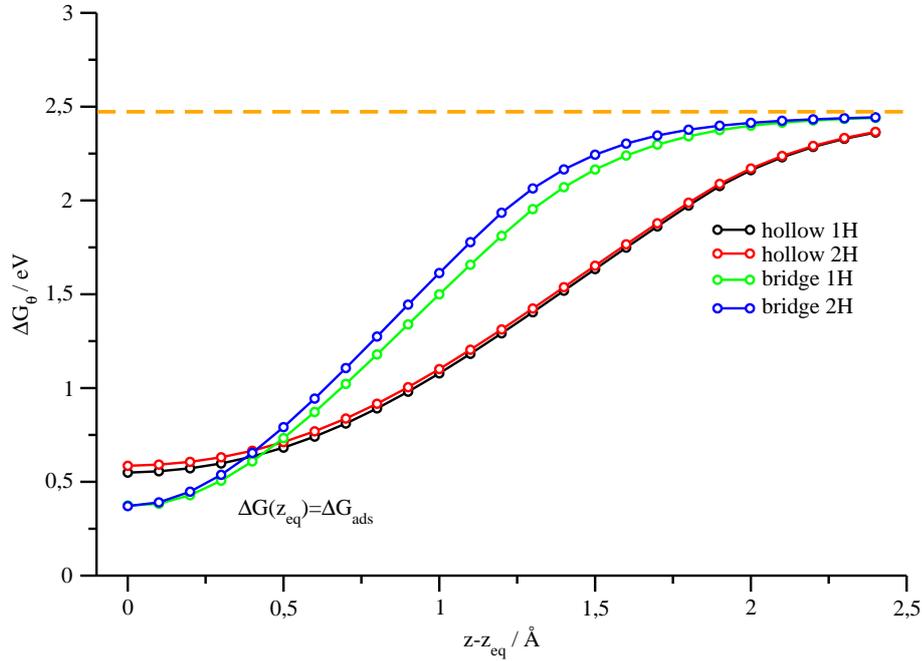
detallan en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1:** Energía libre de adsorción en los sitios *hollow* y *bridge* para  $\theta = 0,25$  y  $\theta = 0,50$ .

$\theta$	$\Delta G_{ads}$ (eV)	
	<i>bridge</i>	<i>hollow</i>
0,25	0,37	0,55
0,50	0,37	0,59

En la Figura 8.2 se muestra  $\Delta G_{\theta}(z)$  para los sitios *hollow* y *bridge* con diferentes recubrimientos. La altura  $z$  se encuentra referida a la altura de equilibrio,  $z_{eq}$ , de adsorción del H para cada sitio:  $z_{eq}^{bridge} = 1,02 \text{ \AA}$  y  $z_{eq}^{hollow} = 0,23 \text{ \AA}$ , medida desde el centro del átomo de plata superficial más cercano. Para los diferentes recubrimientos calculados,  $\Delta G_{\theta}(z)$  no se modifica de manera sustancial, sufriendo sólo leves cambios. Cuando  $z - z_{eq} < 0,5 \text{ \AA}$  el proceso más estable es la adsorción

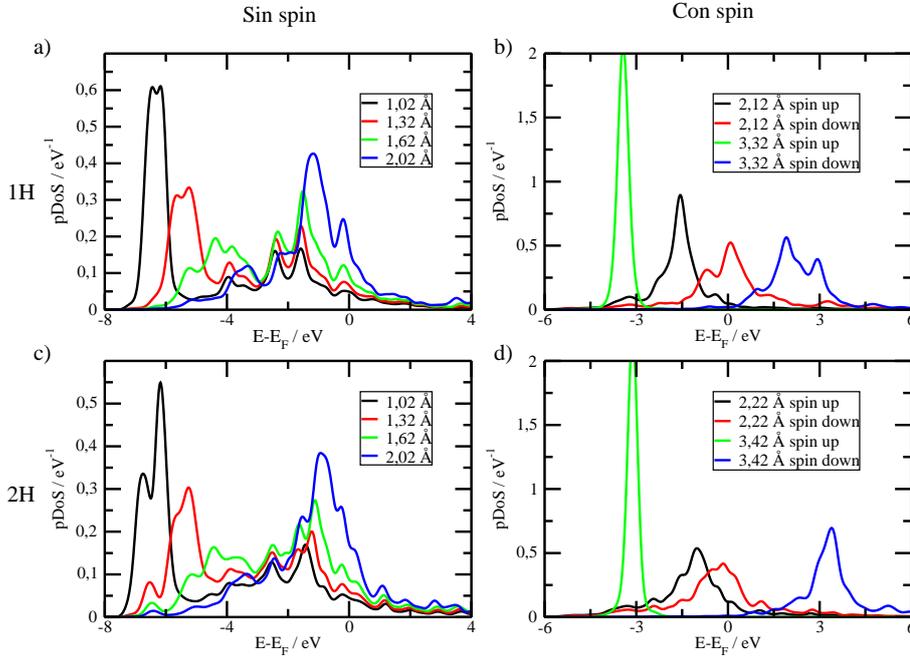
en el sitio *bridge* del borde del escalón. Como ya se ha mencionado, la ruptura de la simetría de la superficie plana modifica la energética. Esto significa que en el borde de la terraza el número de coordinación de los átomos de plata disminuye, disminuyendo la energía de adsorción del hidrógeno. Con respecto al sitio *hollow*, la energía de adsorción del sitio *bridge* es menor por una diferencia de  $\sim 0,2$  eV. A medida que  $z \rightarrow \infty$   $\Delta G_\theta(z) \rightarrow BE(H) = 2,46$  eV (línea naranja), valor de la energía del enlace H-H, ecuación 6.3, pag. 60.



**Figura 8.2:** Energías libres de reacción para los sitios *hollow* y *bridge* utilizando la ecuación 8.1. Las alturas están referidas a las posiciones de equilibrio sobre cada sitio:  $z_{eq}^{bridge} = 1,02$  Å y  $z_{eq}^{hollow} = 0,23$  Å.

La Figura 8.3 muestra las pDoS proyectada en el hidrógeno cuando la adsorción ocurre en el sitio *bridge*. Las Figuras 8.3 a) y c) muestran las pDoS para las distancias en la que la polarización del *spin* es cero. Para los dos recubrimientos, a medida que el hidrógeno se acerca a la superficie, la energía del orbital disminuye y el pico comienza a ensancharse. Este efecto se debe a la deslocalización producida por la interacción con la banda *d* de la superficie de plata. En la posición de equilibrio, el orbital vuelve a localizarse (línea negra). En el caso  $\theta = 0,33$ , la presencia de un segundo hidrógeno sobre la superficie (Figs.8.3 c) y d)) modifica el mecanismo de adsorción levemente al ensanchar los picos de las pDoS. Este

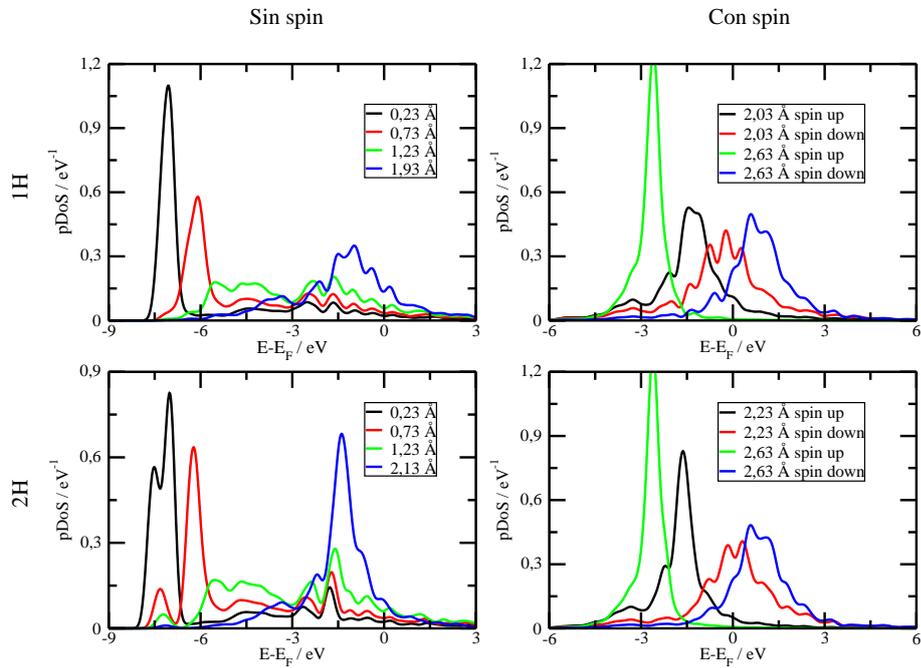
efecto de ensanchamiento es producto de la interacción entre los H, mediada por la superficie de Ag(115), llevando a una mayor deslocalización de los orbitales  $H_{1s}$ . A distancias intermedias ( $z \sim 2,12 \text{ \AA}$ ), en donde el *spin* es diferente de cero, se observa que, alrededor del nivel de Fermi, la pDoS de los orbitales *up* y *down* se solapa casi completamente, quedando los dos orbitales parcialmente ocupados. Este comportamiento se registra para los dos recubrimientos. Para distancias mayores, el orbital con *spin up* se desplaza hacia energías más negativas que  $E_F$  ocupandose completamente mientras que el orbital con *spin down* se desocupa (líneas verde y azul de la segunda columna).



**Figura 8.3:** Densidad de estados electrónicos proyectada sobre el hidrógeno, a diferentes distancias, cuando reacciona sobre el sitio *bridge* para los dos recubrimientos.

La Figura 8.4 muestra las pDoS proyectada sobre el hidrógeno mientras reacciona sobre el sitio *hollow*. En la región donde el *spin* es cero, se observa la creciente localización del orbital  $H_{1s}$  a medida que la altura disminuye. En el caso  $\theta = 0,33$ , el segundo hidrógeno, adsorbido a la distancia de equilibrio, modifica la densidad de estados del hidrógeno que reacciona, generando un efecto de interacción indirecta a través del metal. Esto se ve reflejado en el pico secundario para distancias cercanas a la superficie. La presencia de un segundo hidrógeno adsorbido modifica

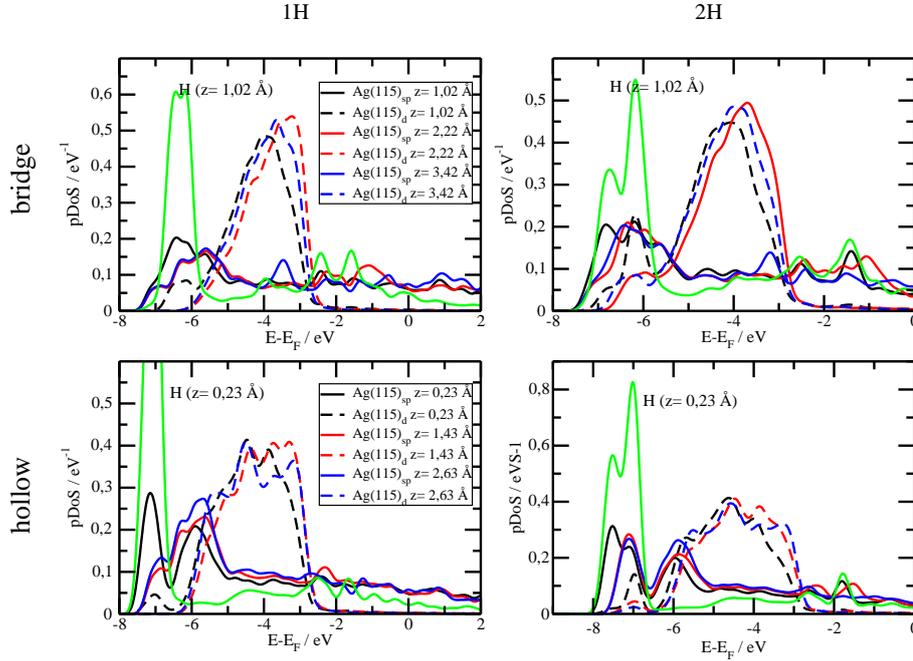
la dependencia del *spin* con la altura. De esta manera, el *spin* es igual a cero en la región  $z \leq 1,93 \text{ \AA}$ , para  $\theta = 0,17$  mientras que para  $\theta = 0,33$  el *spin* aparece recién para  $z \geq 2,23 \text{ \AA}$ . El comportamiento de los orbitales  $1s_{up}$  y  $1s_{down}$  es similar para los dos recubrimientos. Para distancias cercanas a la superficie ( $z \sim 2,13 \text{ \AA}$ ) las pDOS de los orbitales con diferente *spin* se solapan casi completamente, separándose sólo a distancias lejanas a la superficie ( $z = 2,63 \text{ \AA}$ ). En ambos casos el orbital  $1s_{up}$  yace casi completamente bajo el nivel de Fermi, siendo su ocupación cercana a la unidad.



**Figura 8.4:** Densidad de estados electrónicos proyectada sobre el hidrógeno a diferentes distancias para el sitio *hollow*.

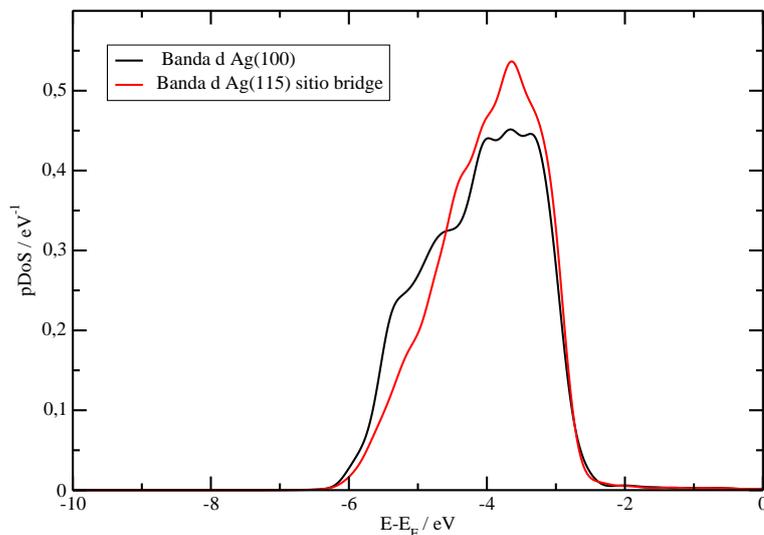
Las densidades de estados proyectadas sobre las bandas *sp* y *d* se muestran en la Figura 8.5. Como se observa, la interacción entre las bandas y el hidrógeno que reacciona se modifica debido a la presencia de un segundo hidrógeno adsorbido. Este fenómeno se registra para la reacción de Volmer en los dos sitios investigados. En el caso de la banda *sp* la diferencia en el recubrimiento origina, para  $\Theta = 0,33$ , un doble pico en la región de energías que coinciden con el orbital  $H_{1s}$ .

En la Figura 8.5 se observa que la pDoS proyectada sobre la banda *d*, para el sitio *bridge*, muestra una diferencia notable con la banda *d* de la superficie plana, Figuras 6.5 y 6.7 líneas rojas de guiones. En la región de energías correspondiente



**Figura 8.5:** Densidades de estados electrónicos proyectadas sobre las bandas  $sp$  (líneas sólidas) y  $d$  (guiones) a medida que la interacción con el hidrógeno (línea verde) aumenta.

al hidrógeno adsorbido, la banda  $d$  del sitio *bridge* presenta un máximo local de alrededor  $0,1 - 0,2 \text{ eV}^{-1}$ . En cambio, para la superficie Ag(100) este máximo local no supera los  $0,03 \text{ eV}^{-1}$ . Esta diferencia en la interacción entre la banda  $d$  y el hidrógeno puede ser entendida a través de la Figura 8.6. En dicha figura se muestran las bandas  $d$  para ambas superficies, proyectadas en los sitios de reacción. Como se observa, la banda correspondiente a la superficie escalonada, más reactiva (capítulo 7), supera en altura a la banda de la superficie Ag(100) en  $0,1 \text{ eV}^{-1}$ . De esta manera, de acuerdo al modelo desarrollado por Anderson y Newns de bandas  $d$  elípticas [61, 62], la superficie Ag(115) favorece la adsorción del hidrógeno y por lo tanto presenta una interacción mayor con esta banda.



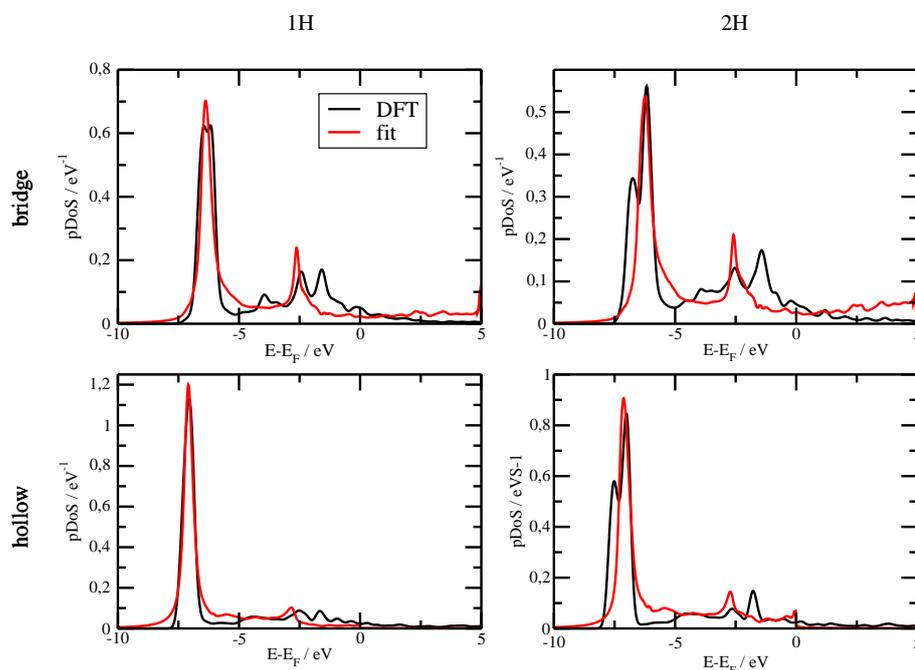
**Figura 8.6:** Comparación entre las bandas *d* de la superficie Ag(100) (línea negra) y la superficie Ag(115) (línea roja) proyectadas en los sitios de reacción. Se observa que la altura de la banda es mayor para la superficie escalonada, favoreciendo la adsorción del H, según el modelo de Anderson y Newns.

### 8.3. Superficies de energía potencial de la reacción de Volmer

En la Figura 8.7 se muestran los resultados de los ajustes de la densidad de estados del hidrógeno, utilizando la ecuación 2.9, para  $z = z_{eq}$ . En todos los casos las constantes iniciales de ajuste utilizadas fueron las mismas:  $\alpha_{sp} = 0,4$ ,  $\alpha_d = 0,4$  y  $\Gamma_{sp0} = 0,2$ .

En la Figura 8.8 se observan las posiciones en escala de energías de los orbitales  $1s$  de hidrógeno  $\varepsilon_a$ , obtenidas mediante los ajustes. La altura se encuentra referida a la posición de equilibrio de cada sitio, para la cual el átomo de H se encuentra adsorbido. Como se observa, a medida que el átomo de hidrógeno se aleja de la superficie, el valor de la energía del orbital se incrementa. Estos resultados concuerdan con los resultados previos obtenidos para la energía libre de adsorción, Figura 8.2.

Los parámetros de interacción del H con las bandas en el sitio *bridge* se muestran en la Figura 8.9. En todo el intervalo de distancias la interacción con la banda *sp* (líneas con círculos) supera la interacción con la banda *d*, (líneas con cuadrados). Este hecho reproduce los resultados obtenidos de los estudios de la superficie plana

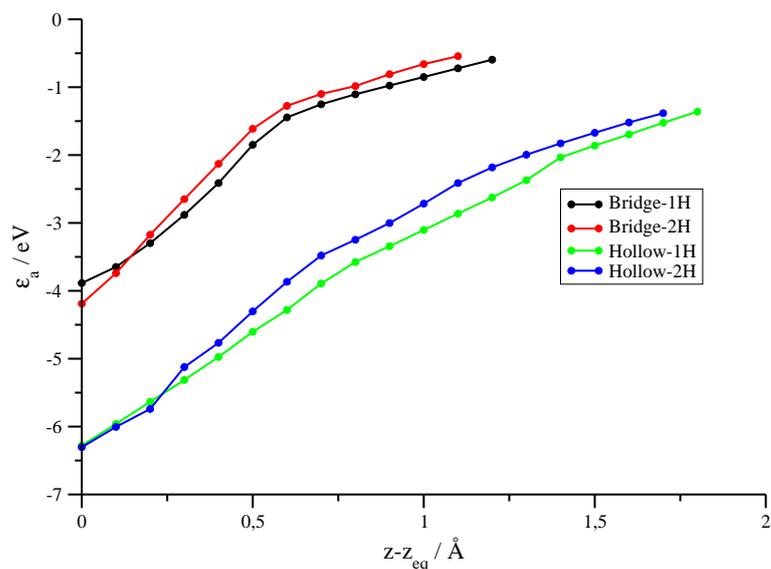


**Figura 8.7:** Ajustes de las densidades de estados electrónicos (líneas negras) para diferentes alturas, utilizando la ecuación 2.9 (líneas rojas).

Ag(100). A medida que el hidrógeno se acerca a la superficie, la interacción con la banda  $d$  aumenta de manera monótona, mientras que para la banda  $sp$ , en el caso con dos H, la interacción alcanza un máximo alrededor de  $z - z_{eq} = 0,4 \text{ \AA}$ .

La Figura 8.10 muestra los parámetros de la interacción del H con las bandas en el sitio *hollow*. En este caso la interacción con la banda  $d$  (líneas con cuadrados) supera, en casi todo el intervalo de alturas, la interacción con la banda  $sp$  (líneas con círculos). Sin embargo, en comparación con el sitio *bridge* las interacciones son más débiles.

Los PMF para los sitios *bridge* en el escalón y *hollow* en la terraza se muestran en la Figura 8.11. Para  $z = z_{eq}$  el valor del PMF es 1,53 eV y 2,85 eV respectivamente. De acuerdo a la ecuación 2.17, la disminución de  $\lambda$  sobre la superficie es mayor en el sitio *hollow*. Este hecho pone de relieve las diferencias geométricas de cada sitio, es decir, para que el protón entre en contacto con la superficie y se adsorba en la terraza debe perder gran parte de su capa de solvatación, debido a los efectos estéricos por la proximidad de los escalones. En cambio, para el sitio *bridge* esta pérdida es menor debido a su ubicación en la superficie. De esta manera, la pérdida energética del protón al adsorberse en el sitio *hollow* es mayor que en el

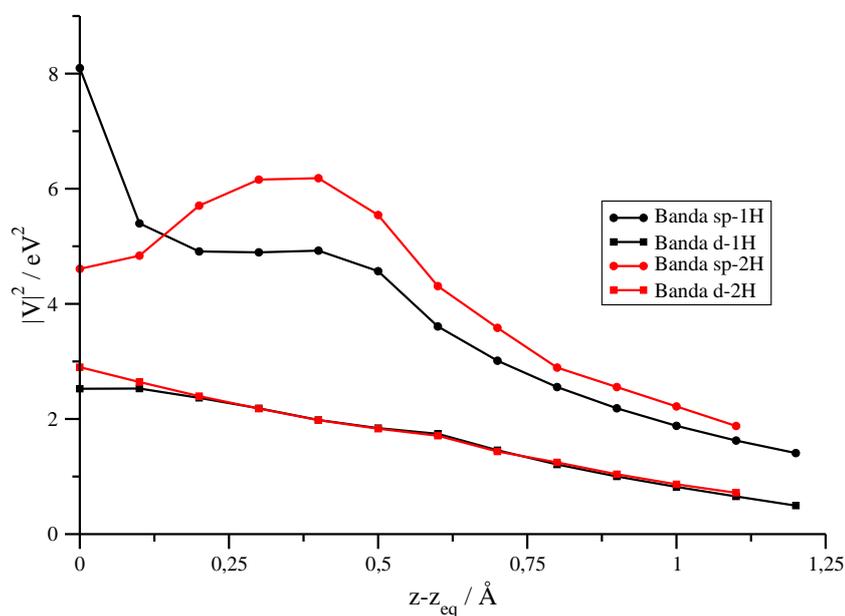


**Figura 8.8:** Posición en escala de energía del centro del orbital 1s del hidrógeno en función de la altura. Se puede observar que a medida que  $z$  aumenta la energía del orbital se incrementa, de acuerdo a los resultados obtenidos para la energía libre de adsorción.

sitio *bridge*, haciendo que la reacción de Volmer sea menos probable energéticamente en el sitio *hollow*. En el recuadro de la Figura 8.11 se esquematiza el efecto del escalón sobre la capa de solvatación (en verde).

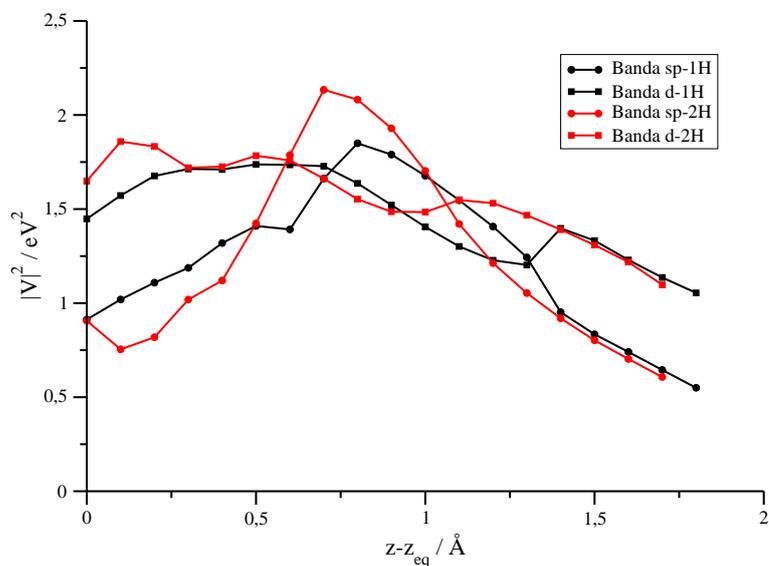
La Figura 8.12 muestra las superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en el sitio *bridge*. Los valores de la energía de activación son  $\Delta G_{act} = 0,37$  eV  $\theta = 0,17$  y  $\Delta G_{act} = 0,40$  eV  $\theta = 0,33$ . Inicialmente el protón se encuentra en un estado de equilibrio a una distancia  $z - z_{eq} = 0,4$  Å y  $q = -1$ , para ambos recubrimientos. A medida que las fluctuaciones del solvente posibilitan la reacción, la ocupación del orbital 1s se modifica. El punto de transición del camino de reacción se encuentra alrededor de  $z - z_{eq} = 0,4$ ,  $q = -0,5$  para  $\theta = 0,17$  y  $z - z_{eq} = 0,4$ ,  $q = -0,6$  para  $\theta = 0,33$ . Para  $\theta = 0,17$  y  $\theta = 0,33$ , cuando  $z = z_{eq}$  el mínimo de la energía se ubica en  $q = -0,2$ ; las barreras de energía para las reacciones reversas son 0 eV y 0,03 eV respectivamente.

Las superficies de energía libre de la reacción de Volmer para el sitio *hollow* se muestran en la Figura 8.13. El valor de la energía de activación es  $\Delta G_{act} = 1,05$  eV para los dos recubrimientos. En ambos casos, el punto de transición se ubica en  $z - z_{eq} = 0,6$  Å y  $q = -0,5$ . A su vez, el estado final corresponde al hidrógeno adsorbido para  $z = z_{eq}$  y  $q = 0$ . La adsorción del hidrógeno en el sitio *hollow* es el

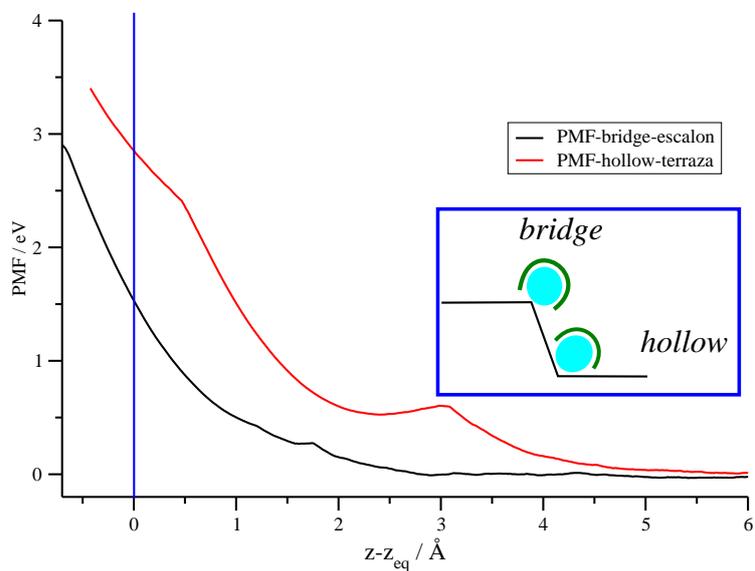


**Figura 8.9:** Parámetros de interacción de las bandas con el hidrógeno para el sitio *bridge*. Líneas negras caso con un H y líneas rojas con dos H.

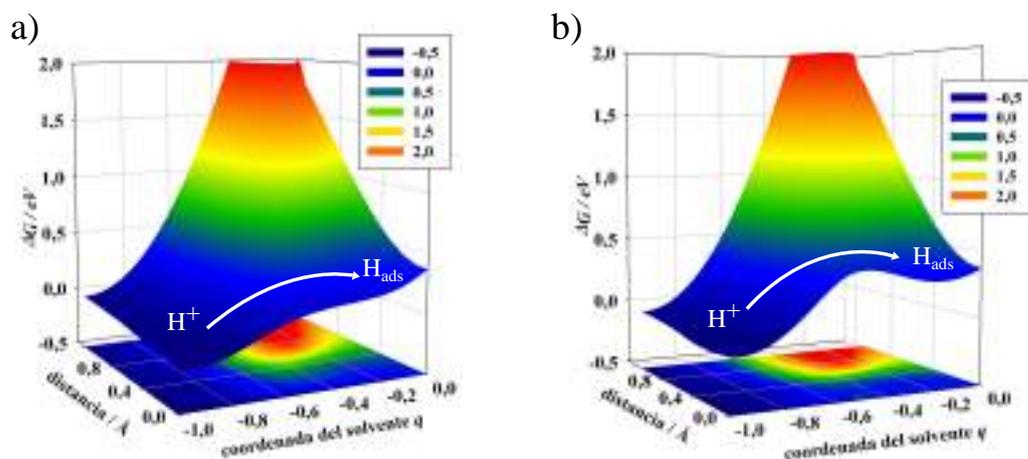
único caso en que el orbital  $1s$  se encuentra totalmente ocupado por el el electrón. Las barreras de energía para la reacción inversa son 0,50 eV y 0,46 eV para  $\theta = 0,17$  y  $\theta = 0,33$  respectivamente.



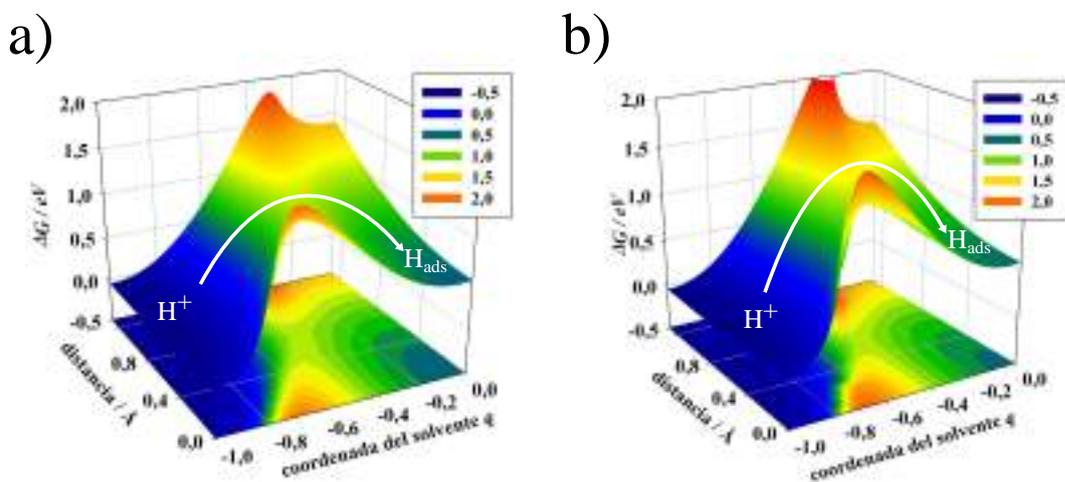
**Figura 8.10:** Parámetros de interacción de las bandas con el hidrógeno para el sitio *hollow*. Líneas negras caso con un H y líneas rojas con dos H.



**Figura 8.11:** PMF para los sitios *bridge* en el escalón y *hollow* en la terraza. La reducción de la energía de solvatación del protón es mayor para el sitio *hollow* debido a los efectos geométricos de la superficie. En el recuadro se esquematiza la pérdida de la capa de solvatación para cada sitio.



**Figura 8.12:** Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en el sitio *bridge* Ag(115). a) caso con un hidrógeno sobre la superficie, b) caso con dos hidrógenos sobre la superficie. La distancia se encuentra referida a la posición de equilibrio del átomo de hidrógeno,  $z_{eq}$ .



**Figura 8.13:** Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer en el sitio *bridge* Ag(115). a) caso con un hidrógeno sobre la superficie, b) caso con dos hidrógenos sobre la superficie. La distancia se encuentra referida a la posición de equilibrio del átomo de hidrógeno,  $z_{eq}$ .

## 8.4. Conclusiones

La diferencia en la energía libre de adsorción  $\Delta G_{ads}$  entre los sitios *hollow* y *bridge* es de  $\sim 0,2$  eV. Sin embargo, la diferencia en los valores  $\Delta G_{act}$  son de una magnitud considerable, alrededor de 0,65 eV. Dos factores claves vuelven la reacción de Volmer más costosa energéticamente en el sitio *hollow*. En primer lugar, la interacción entre el hidrógeno y la superficie es más intensa sobre el sitio *bridge*. Los átomos de plata del borde del escalón se encuentran menos coordinados que en la terraza y por lo tanto son más reactivos e interactúan fuertemente con el H. Este hecho se ve reflejado en la superposición de las pDoS del orbital 1s con las bandas *sp* y *d* para  $z = z_{eq}$ . En particular, para  $\theta = 0,33$  la interacción con las bandas *sp* y *d* alcanzan la misma intensidad, si bien el área solapada es mayor para la banda *sp*. De esta manera, la interacción con la banda *d* en el sitio *bridge* de la superficie escalonada supera la interacción con la misma banda en el caso de la superficie plana. En segundo lugar, el comportamiento del PMF en los diferentes sitios de la superficie escalonada muestra que el costo energético de la reacción de Volmer debido a la pérdida de la capa de solvatación es mayor en el sitio *hollow*. De esta manera, la variación en  $\Delta G_{act}$  de la reacción de Volmer se ve justificada por la diferencia de los mecanismos en los sitios superficiales.

$\Delta G_{ads} = 0,37$  eV en el sitio *bridge* mientras que para el sitio *hollow*  $\Delta G_{ads} = 0,55$  eV y  $\Delta G_{ads} = 0,53$  eV en la superficie plana. Por si solos los valores  $\Delta G_{ads}$  no explican las tendencias no lineales encontradas para la corriente en los experimentos electroquímicos del capítulo 7 ya publicados [85]. La diferencia de  $\Delta G_{ads}$  entre la superficie Ag(100) y el sitio *hollow* es despreciable (0,02 eV con un hidrógeno y 0,01 eV con dos hidrógenos sobre la superficie). Estos resultados indicarían que a medida que la densidad de escalones  $L_{11n}^{-1}$  aumenta, la reactividad de la superficie debería crecer de manera lineal con  $L_{11n}^{-1}$  debido al incremento lineal de sitios *bridge* y *hollow*. Sin embargo, esto no sucede debido a que las diferencias en las energías de activación son notables, siguiendo la tendencia  $\Delta G_{act}^{bridge} < \Delta G_{act}^{Ag(100)} < \Delta G_{act}^{hollow}$  ( $\Delta G_{act}^{bridge} = 0,37$  eV,  $\Delta G_{act}^{Ag(100)} = 0,60$  eV y  $\Delta G_{act}^{hollow} = 1,05$  eV). Esta diferencia se origina en las intensidades de las interacciones de los H con la superficies, en el caso del sitio *hollow* los valores de  $|V|^2$  se mantienen siempre por debajo de 2,5 eV mientras que para el sitio *bridge* y la Ag(100) están por debajo de 6-7 eV. A su vez, los efectos del PMF cerca de la superficie muestran que el costo energético por la pérdida de la capa de solvatación es menor en la superficie plana que en el sitio *hollow*. De esta manera, las energías de activación de la reacción de

Volmer muestran las diferencias marcadas anteriormente en la superficie escalonada justificando claramente la dependencia no lineal de la corriente con la densidad de escalones.



---

### Estudio de la influencia de lo aniones en la electrodeposición de Rh sobre Ag policristalina

---

#### 9.1. Introducción

Pletcher y Urbina estudiaron el efecto de los aniones cloruros [118] y sulfato [119] en la electrodeposición de Rh sobre carbono vítreo y cobre. En ambos medios, la deposición de Rh ocurre a sobrepotenciales altos. En carbono vítreo, el proceso de electrodeposición de Rh es muy sensible a la forma en la cual se prepara la superficie. Schulz *et al.* [120] mostraron que la formación de depósitos de Rh en estas superficies involucra un proceso con una transición 2D-3D en su mecanismo de nucleación. Inicialmente, a tiempos cortos, el mecanismo de crecimiento es progresivo con nucleación 2D. En el caso de potenciales más catódicos, para tiempos mayores, evoluciona a un mecanismo de crecimiento instantáneo con nucleación 2D. En ambos casos estos procesos de nucleación 2D son seguidos de un proceso 3D cuyo crecimiento a tiempos largos se encuentra controlado por difusión.

En este capítulo se discutirán los efectos de los aniones cloruros y sulfatos en la estabilización de nanoestructuras de Rh sobre una superficie de Ag policristalina, estos resultados fueron publicados en la revista *Electrochimica Acta* [121]. El objetivo es determinar qué tipos de mecanismos de crecimiento son los que ocurren ante la presencia de los diferentes aniones en el ambiente electroquímico; cuáles son las

fuerzas impulsoras que determinan la formación de monocapas atómicas o estructuras 3D. El conocimiento cabal de estos procesos es de fundamental importancia para el diseño de nuevos electrocatalizadores que involucren superficies bimetálicas de Rh-Ag.

## 9.2. Diseño experimental

El electrodo de trabajo fue un alambre de plata policristalina, provisto por la empresa Mateck, con un área de  $0,314 \text{ cm}^2$  y un grado de pureza de 99,999%. Previamente a cada experimento el electrodo fue pulido químicamente en soluciones de KCN y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luego tratado con llama de  $\text{H}_2$ , procedimiento explicado anteriormente en el capítulo 5. Para reutilizar los electrodos, los depósitos de Rh fueron removidos mediante el siguiente procedimiento:

1. pulido electroquímico, ciclando el electrodo en una solución de 0,1 M de  $\text{CrO}_3$
2. inmersión corta ( $\sim 1 \text{ s}$ ) en ácido nítrico
3. cuidadoso enjuague en agua Milli-Q.

Para estudiar el efecto de la presencia de los aniones en el proceso de deposición de Rh las soluciones fueron preparadas con diferentes sales:

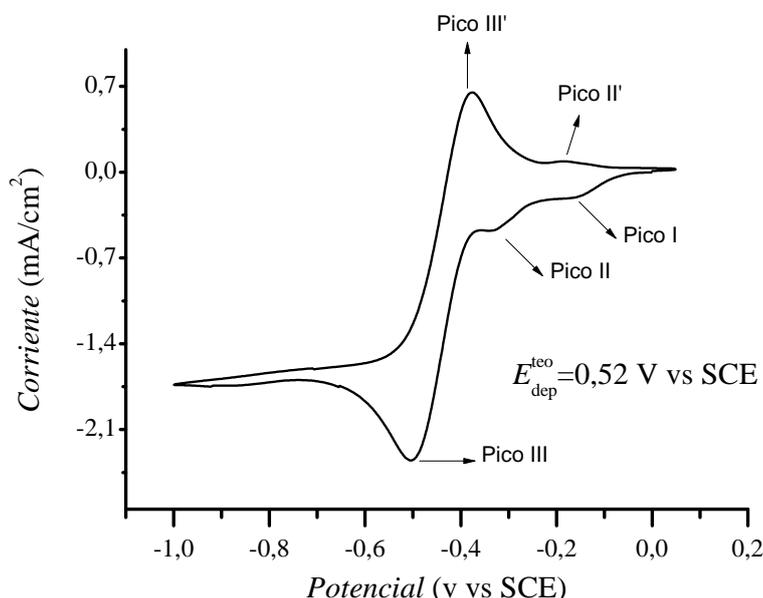
- 5 m  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  + 0,5 M NaCl, para estudiar el efecto de los aniones cloruros
- 2,5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para estudiar el efecto de los aniones sulfatos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad supra-pure y las soluciones fueron preparadas con agua Milli-Q de  $18,2 \text{ M}\Omega$  de resistividad. Antes de cada experimento las soluciones fueron purgadas de  $\text{O}_2$  mediante un flujo de  $\text{N}_2$ .

Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente (298 K) en una celda electroquímica convencional utilizando un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. El equipo utilizado fue un AUTOLAB modelos 84233 controlado por el software NOVA 1,6.

### 9.3. Respuesta electroquímica en electrolito conteniendo aniones sulfatos

La Figura 9.1 muestra una voltametría cíclica de un electrodo de plata policristalina en una solución de 2.5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido ( $\nu$ ) de 20 mV/s. El voltagrama muestra tres picos en el sentido negativo del barrido a -0,155 V (*I*), -0,330 V (*II*) y -0,500 V (*III*) y dos picos en el sentido positivo a -0,185 V (*II'*) y -0,375 V (*III'*).

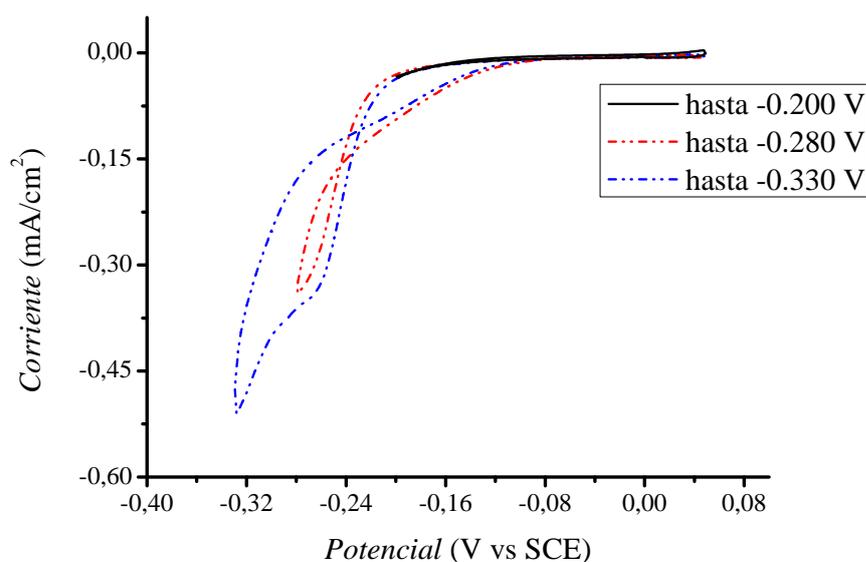


**Figura 9.1:** Voltametría cíclica de un electrodo de plata policristalina obtenido en una solución de 2.5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Velocidad de barrido 20 mV/s.

Modificando el límite negativo del barrido de potencial ( $E_n$ ) en la región donde el pico *I* está localizado, aparece un lazo de nucleación bien definido [122], Figura 9.2. Un comportamiento similar fue observado por Pletcher y Urbina [119] para la deposición de Rh sobre carbono vítreo en un medio con aniones sulfato. Sin embargo, este pico se encuentra localizado a potenciales más bajos ( $E_p = -0,44$  V). Este lazo de nucleación característico también fue obtenido por Ardib *et al.* [83] para la deposición de Rh sobre Au(100) y en electrodos policristalinos de Au.

La presencia de un lazo de nucleación indica un proceso de deposición de Rh. Luego de producirse el proceso del pico *I*, al invertirse el barrido de potencial la

corriente aumenta debido a la presencia de los depósitos recientes de Rh. Por lo tanto, el pico  $I$  puede ser asignado a un proceso de nucleación y crecimiento de nuevos depósitos de Rh. Este hecho se verá confirmado más adelante mediante experimentos cronoamperométricos.

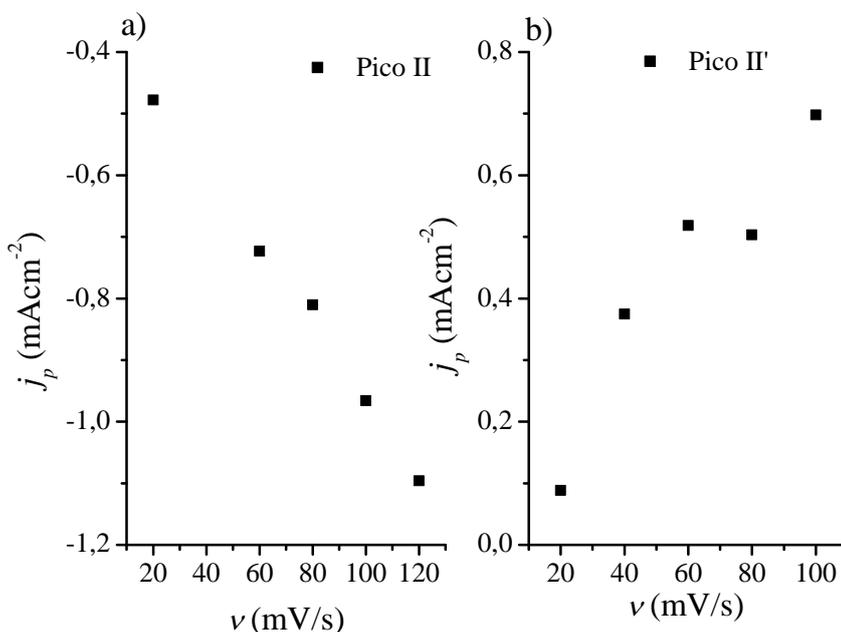


**Figura 9.2:** Barrido de potencial a 20 mV/s modificando el límite negativo del potencial,  $E_n$ . Se observa la aparición del lazo de nucleación característico de un proceso de electrodeposición. A su vez, se puede observar que si  $E_n < E_{II}$  el pico  $II'$  no aparece, indicando que  $II$  y  $II'$  están relacionados.

El potencial teórico de electrodeposición para la cupla  $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$ , calculado con la Ecuación de Nerst [123] en las condiciones experimentales de este trabajo, es mucho mayor (0,52 V vs SCE) que el potencial del pico  $I$ ,  $E_I = -0,155$  V, indicando que el proceso sobre el sustrato Ag ocurre a sobrepotenciales muy altos. Sin embargo, este sobrepotencial es menor que el observado en el caso de la electrodeposición de Rh sobre un sustrato de carbono vítreo [119]. De todas maneras, el Rh no puede ser removido simplemente aumentando el potencial. Esto se debe a la formación de una película de óxido pasivante sobre los depósitos [124], haciendo que el proceso de deposición sea irreversible. De esta manera, la rutina de limpieza fue diseñada con el objetivo de recuperar los electrodos de trabajo y reducir los costos del estudio.

Las Figuras 9.3 a) y b) muestran la dependencia de la corriente de pico ( $j_p$ ) con

la velocidad de barrido ( $\nu$ ) para los picos  $II$  y  $II'$ . Como se observa, la dependencia es lineal  $j_p \propto \nu$ , indicando que los procesos, en ambos picos, ocurren bajo control de transferencia de carga. A su vez, de los resultados mostrados en la Figura 9.2, surge la relación mutua explícita entre los picos  $II$  y  $II'$ . A medida que el límite negativo del barrido del potencial  $E_n$  se vuelve más positivo, la respuesta del pico  $II$  desaparece y lo mismo sucede con el pico  $II'$ .

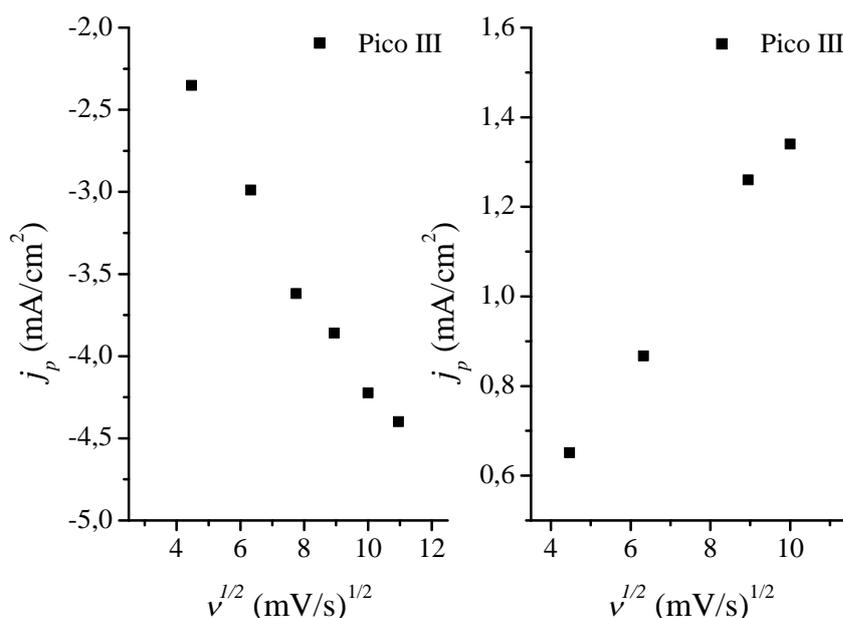


**Figura 9.3:** Dependencia de la densidad de corriente de pico,  $j_p$  con la velocidad de barrido  $\nu$ . Como se puede observar la dependencia es lineal para los dos picos  $II$  y  $II'$ , indicando que dichos procesos ocurren bajo control de transporte de carga.

Las condiciones de interrelación y control de carga de los procesos de los picos  $II$  y  $II'$  podrían estar relacionadas con un mecanismo de adsorción/desorción UPD (de las siglas en inglés del proceso de deposición espontánea de un metal sobre otro a potenciales más positivos que el potencial de equilibrio) de hidrógeno ( $H_{UPD}$ ) en la nueva fase de Rh. Pletcher y Urbina [118, 119] también observaron este proceso de deposición UPD de hidrógeno en los depósitos de Rh sobre carbono vítreo. Sin embargo, se ha observado que el proceso de adsorción/desorción de  $H_{UPD}$  sobre electrodos de Rh monocristalinos presenta cierto grado de irreversibilidad [125], la cual en nuestro estudio es mucho más pronunciada. Este efecto puede deberse a una oxidación parcial e irreversible del Rh a pH altos. Esta irreversibilidad usualmente

está relacionada con una competencia de los hidrógenos adsorbidos con los aniones adsorbidos [126]. Inclusive, el crecimiento 3D de Rh puede producir nanoestructuras con orientaciones de índices altos [127], lo cual daría lugar a un proceso de adsorción complejo.

La Figura 9.4 muestra la dependencia de  $j_p$  con  $\nu$  para los picos *III* y *III'*, en este caso  $j_p \propto \nu^{1/2}$ . Este comportamiento es el usual para un proceso ocurriendo bajo control de transporte de masa. Durante el desarrollo de los experimentos se observó, en la región del potencial del pico *III*, la formación de pequeñas burbujas. Esto sugiere que este proceso está relacionado con la reacción global de desprendimiento de hidrógeno. Por lo tanto los picos *III/III'* pueden ser asignados a la reacción  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ . Estas suposiciones concuerdan con los resultados obtenidos para los depósitos de Rh sobre carbono vítreo [118, 119, 120].

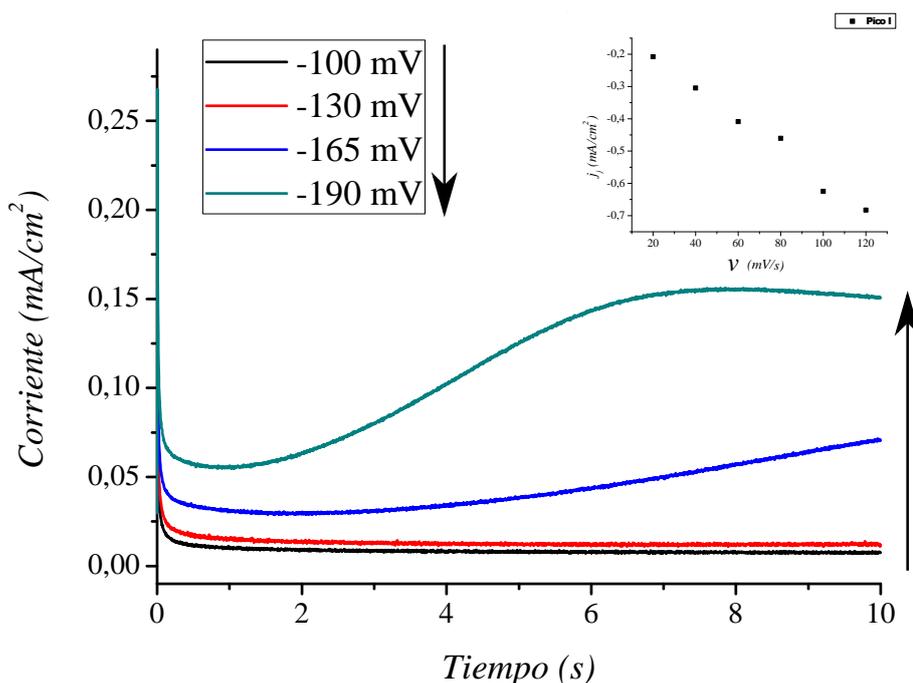


**Figura 9.4:** Dependencia de la densidad de corriente de pico  $j_p \propto \nu^{1/2}$  para los picos *III* y *III'*. Este comportamiento es indicativo de que dichos procesos ocurren bajo control de transferencia de masa.

Continuando con los estudios, se procedió a obtener la respuesta cronoamperométrica, dentro de las regiones de los picos *I*, *II* y *III*, mediante la aplicación de escalones de potencial desde 0 V hasta el potencial a estudiar.

La Figura 9.5 muestra la respuesta cronoamperométrica obtenida en la región

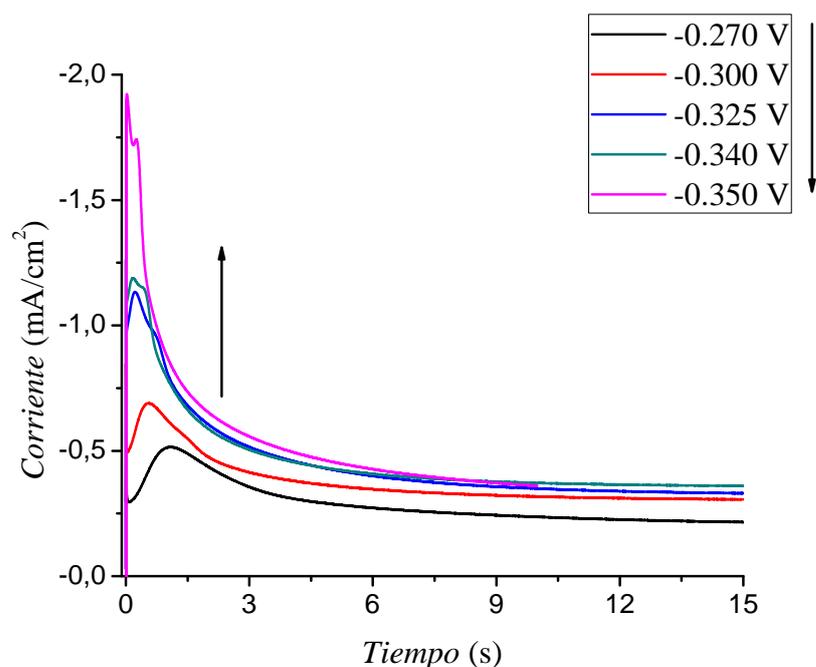
del pico I ( $-0,190 \text{ V} \leq E_{trans} \leq -0,100 \text{ V}$ ). Las curvas correspondientes a los transitorios de corriente muestran la forma característica de un proceso controlado por transferencia de carga. Similares resultados se encontraron en el depósito de Pb sobre carbono vítreo mediante un mecanismo que involucra un crecimiento 3D progresivo [128]. Este mecanismo concuerda con la dependencia lineal encontrada para la  $j_p$  del pico I con  $\nu$ , inset Figura 9.5.



**Figura 9.5:** Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico I en una solución conteniendo 2.5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El potencial inicial fue 0 V vs SCE.

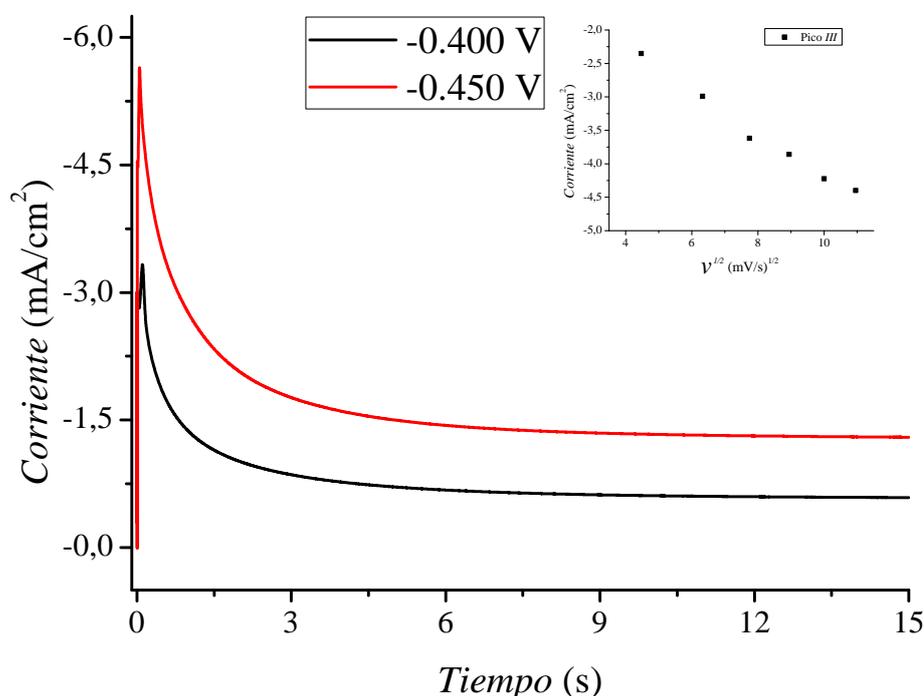
La respuesta cronoamperométrica, alrededor del pico II  $-0,350 \text{ V} \leq E_{trans} \leq -0,270 \text{ V}$ , se muestra en la Figura 9.6. El proceso de deposición iniciado en el pico I continúa, a potenciales más positivos que  $E_{II} = -0,330 \text{ V}$ , como un crecimiento 3D. Este hecho se evidencia en la forma de campana invertida, seguida de una cola larga, que evidencian las curvas registradas. A potenciales más negativos que  $E_{II}$ , la respuesta evoluciona hacia un mecanismo más complejo donde se observa la aparición de un segundo proceso de deposición. Este tipo de deposiciones acopladas fue observada por Palomar-Pardavé [129] y Schulz *et al* [120] para la deposición de Rh sobre electrodos activados de carbono vítreo desde una solución conteniendo 5 m  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  + 0,5 M NaCl. Después de alcanzar el máximo de corriente, cada

transitorio decae a un valor estacionario siguiendo la Ecuación de Cottrell para procesos controlados por difusión. Este comportamiento se ajusta a los resultados obtenidos para la dependencia  $j_p \propto \nu^{1/2}$ .



**Figura 9.6:** Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico *II* en una solución conteniendo 2,5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El potencial inicial fue 0 V vs SCE.

En la región de potencial alrededor del pico *III* la respuesta muestra el decaimiento hiperbólico típico, encontrado en otros trabajos [118]. Como se observa en la Figura 9.7 este proceso, a altos sobrepotenciales, está controlado por difusión planar semi-infinita, obteniéndose un decaimiento de las curvas, a tiempos largos, correspondientes a un régimen de Cottrell. Estos resultados concuerdan, a su vez, con la dependencia lineal de  $j_p$  con  $\nu^{1/2}$  encontrada para el pico *III*, ver recuadro Figura 9.7.

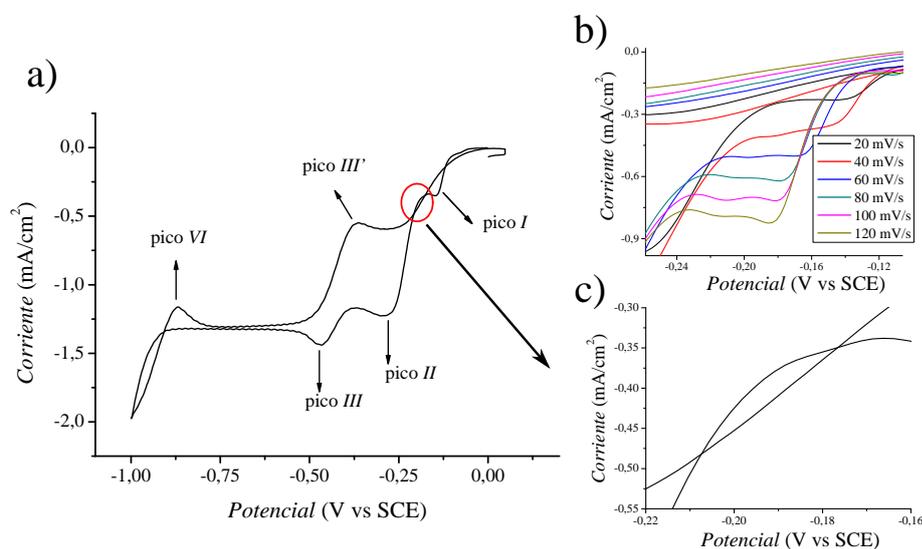


**Figura 9.7:** Familia de curvas de transitorios de corriente obtenida a potenciales alrededor del pico *III* en una solución conteniendo 2,5 m  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El potencial inicial fue 0 V. En el recuadro se observa la dependencia lineal de  $j_p$  con  $\nu$  para el pico *III*.

## 9.4. Respuesta electroquímica en electrolito conteniendo aniones cloruros

La Figura 9.8 a) muestra el primer ciclo voltamétrico para la deposición de Rh utilizando una solución conteniendo 5 m  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  + 0,5 M  $\text{NaCl}$ ,  $\nu=20$  mV/s. En el primer ciclo del barrido negativo del potencial aparece el pico *I* a  $E_I=-0,150$  V. Al investigar la dependencia de  $j_p$  con la velocidad de barrido se encontró que, al aumentar  $\nu$ , el pico *I* se separa en dos picos. Esto implica la coexistencia de dos procesos cuyas  $j_p$  dependen de manera diferente de  $\nu$ , Figura 9.8 b). El primer proceso que aparece es atribuible a la deposición de una nueva capa de Rh. El potencial de equilibrio para la deposición de Rh, calculado con la Ecuación de Nerst, es  $E_{eq}=0,190$  V. Dado que el pico *I* aparece a potenciales mucho más negativos que  $E_{eq}$ , la deposición UPD es descartada como explicación para este proceso. Durante un segundo barrido de potencial, el Rh comienza a depositarse a potenciales más cercanos al potencial de equilibrio calculado para la cupla  $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$ . Esto sucede

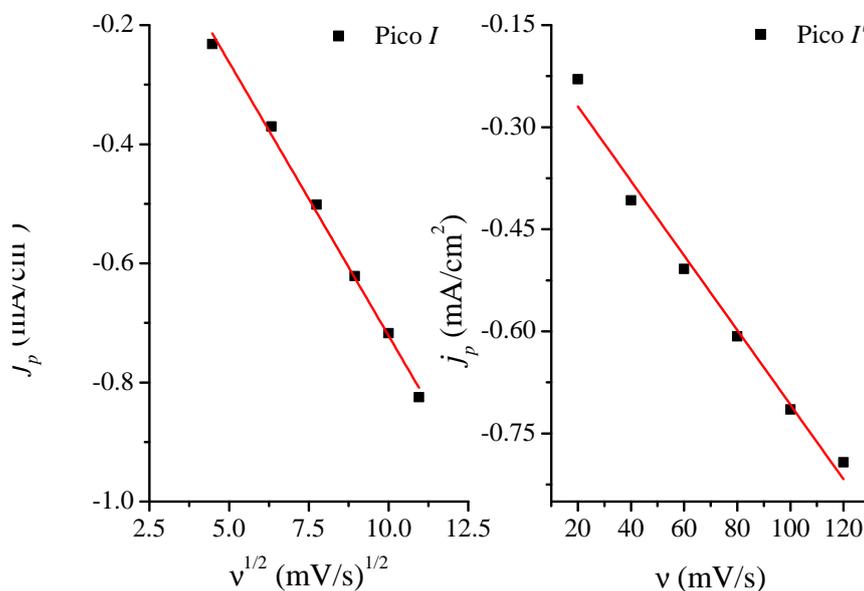
ya que el sobrepotencial para depositar Rh sobre Rh es menor que el requerido para depositar Rh sobre Ag.



**Figura 9.8:** a) Voltograma cíclico de Ag policristalina obtenido utilizando una solución de 5 mM  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  + 0,5 M NaCl,  $\nu=20$  mV/s. b) Separación del pico I a medida que  $\nu$  aumenta, c) lazo de nucleación.

El segundo proceso, evidente a velocidades de barrido mayores, puede ser asignado a la deposición UPD de hidrógeno en los depósitos recientes de Rh. La deposición de Rh es un proceso controlado por difusión, y por lo tanto  $j_p$  depende linealmente de  $\nu^{1/2}$ . En cambio la deposición UPD de H es un proceso que ocurre bajo control de transferencia de carga y  $j_p$  depende linealmente de  $\nu$ , Figuras 9.9 a) y b). Esta diferencia en la dependencia con  $\nu$  permite separar los dos picos al variar la velocidad de barrido. El proceso de adsorción UPD de hidrógeno en superficies policristalinas de Rh fue ampliamente estudiado en el trabajo de Łosiewicz *et al* [130] y las referencias en él.

En la Figura 9.8 c) se observa un lazo de nucleación en la región del potencial entre -0,175 V y -0,200 V. Como ya se ha explicado, este lazo se debe a que la corriente en el sentido anódico del barrido es mayor a la corriente que en el sentido catódico. El potencial de cruce es  $E_c=-0,200$  V. De acuerdo a Fletcher *et al* [122], si el proceso de deposición es controlado por transferencia de carga, el valor de  $E_c$  debería corresponder con el potencial de equilibrio de la cupla metálica. Sin embargo, en nuestro caso este potencial no puede ser directamente asociado con el potencial de equilibrio de la cupla redox debido a la irreversibilidad de la deposición de Rh [122]

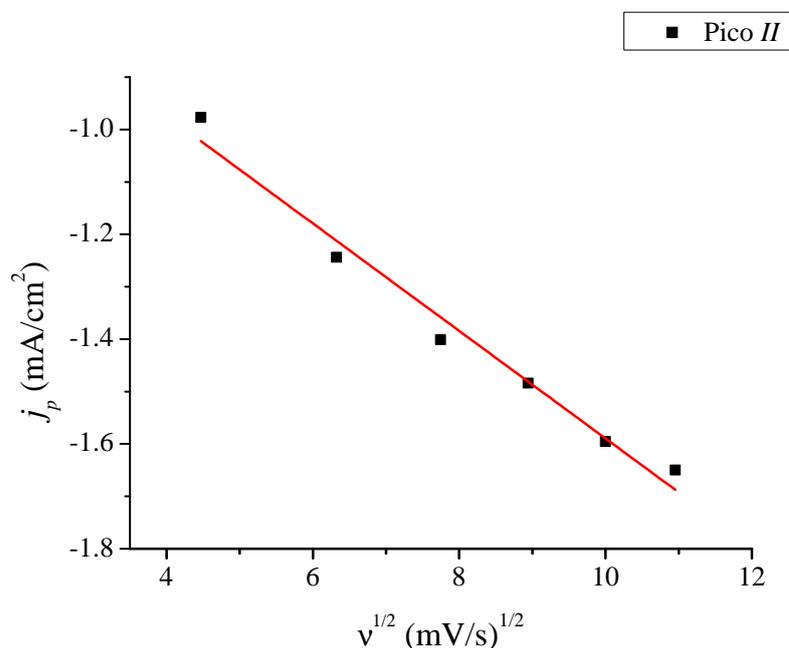


**Figura 9.9:** Diferencia en la dependencia con  $\nu$  de las corriente de pico de los procesos involucrados en el pico I. a) Deposición de Rh controlada por transferencia de masa, dependencia lineal con  $\nu^{1/2}$ . b) Deposición UPD de H controlada por transferencia de carga, dependencia lineal con  $\nu$ .

y a la presencia de diferentes complejos iónicos de la forma  $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  siendo la especie dominante  $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  [119].

A  $E_{II} = -0,300$  V el pico II alcanza su máximo. Dicho pico presenta un aumento pronunciado de la corriente, este comportamiento es característico de un mecanismo de nucleación 3D seguido de un rápido crecimiento de la nueva fase de Rh, bajo control difusional de masa [80]. A medida que la nueva fase se deposita, la energía de adsorción del Rh sobre el sustrato  $\Psi_{\text{Rh}^{3+}/\text{Ag}}$  comienza a modificarse:  $\Psi_{\text{Rh}^{3+}/\text{Ag}} \rightarrow \Psi_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}}$ . Por lo tanto, la velocidad de deposición de Rh se acelera, generando la forma observada del pico II. En la Figura 9.10 se observa que la dependencia de la corriente del pico II es  $j_p^{II} \propto \nu^{1/2}$ , tendencia asociada con un mecanismo de deposición y crecimiento de Rh controlado por transporte de masa. Los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica, son confirmados por los resultados obtenidos en los experimentos cronoamperométricos detallados más adelante.

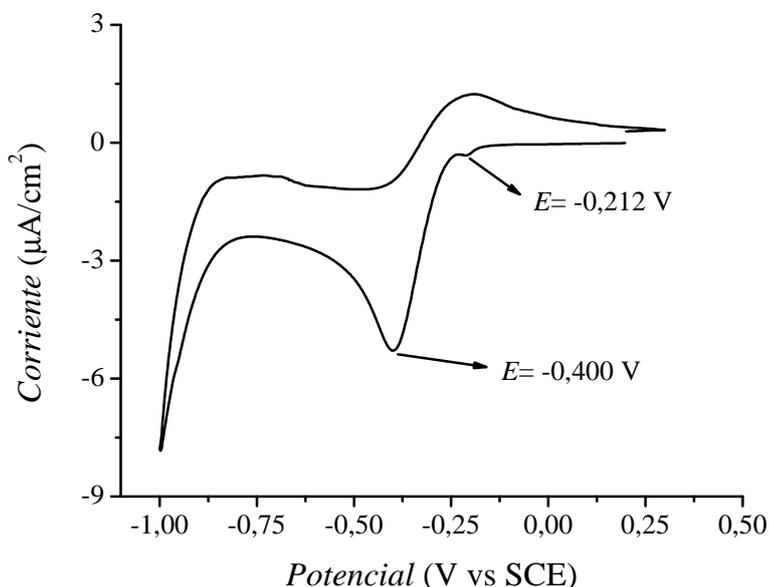
De acuerdo a Pletcher y Urbina [119], después de la deposición de rodio, comienza la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Al igual que en el sistema



**Figura 9.10:** Dependencia lineal con  $\nu^{1/2}$  para la corriente del pico *II*, correspondiente a un proceso controlado por transferencia de masa. Esta tendencia estaría asociada a un mecanismo de deposición y crecimiento de Rh.

utilizando la sal con aniones sulfatos, esta reacción transcurre en dos etapas. La primera ocurre en el pico *III* a  $E_{III} = -0,450 \text{ V}$ , mientras que la segunda se manifiesta en el incremento de la corriente observado para  $E = -0,900 \text{ V}$ . El voltograma mostrado en la Figura 9.11 corresponde a un electrodo de Rh(111) en una solución 0,5 M NaCl a una velocidad de barrido  $\nu = 20 \text{ mV/s}$ , en ausencia de sales de rodio. Por lo tanto, los incrementos registrados en la corriente se deben solamente a la *her*. Si bien los potenciales de los procesos en la Figura 9.11 están ligeramente corridos con respecto aquellos de la Figura 9.8 a), los resultados obtenidos muestran que las respuestas registradas en los procesos del pico *III* y el incremento de la corriente a  $E = -0,900 \text{ V}$  están relacionadas directamente con la *her* sobre los nuevos depósitos de Rh. A su vez, se observa un pequeño pico a  $E = -0,212 \text{ V}$  correspondiente al proceso de adsorción UPD de hidrógeno.

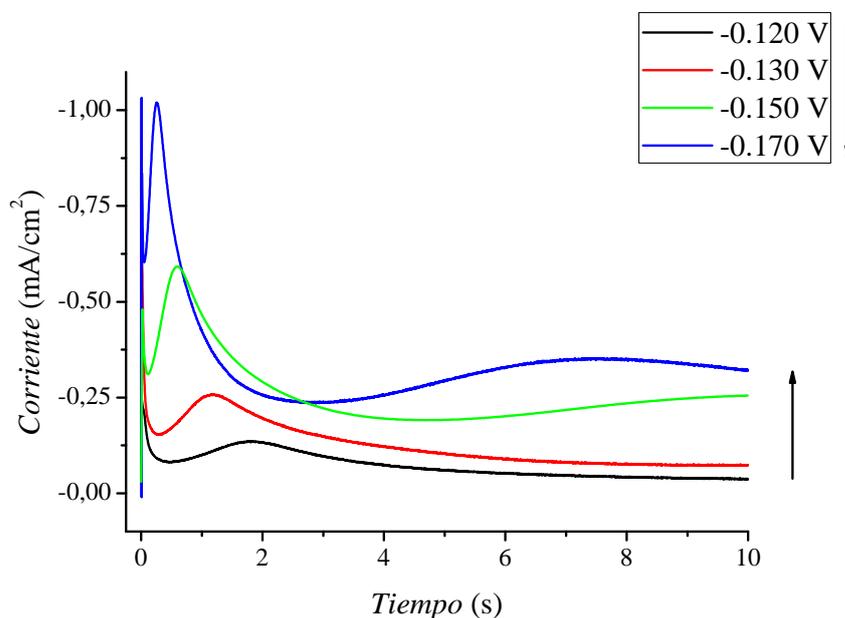
Continuando con el análisis del proceso de electrodeposición de Rh, se procedió a analizar la respuesta cronoamperométrica del sistema alrededor del pico *I*. Para ellos se registró una familia de transitorios de corriente, Figura 9.12, obtenidos desde un potencial inicial de 0 V hasta potenciales alrededor de  $E_I$ ,  $-0,170 \text{ V} \leq E_{trans} \leq$



**Figura 9.11:** Voltametría cíclica obtenida para un electrodo de Rh(111) en una solución 0,5 M NaCl en ausencia de sales de rodio a  $\nu = 20$  mV/s.

-0,120 V. Después del decaimiento ocasionado por el cargado de la doble capa, se produce un incremento en la corriente hasta llegar a un valor máximo. Se observa que los transitorios de corriente, alrededor del máximo, adquieren una forma de parábola invertida, característica de un proceso de deposición 2D. En los casos  $E_{trans} = -0,120$  V y -0,130 V, luego del máximo, la corriente disminuye hasta llegar a un valor constante, lo cual indica que el régimen de difusión de Cottrell ha sido alcanzado. Este decaimiento concuerda con la dependencia encontrada  $j_p \propto \nu^{1/2}$ , (Figura 9.9 a). Para las curvas a -0,150 V y -0,170 V, luego del máximo 2D, se observa el comienzo de un proceso 3D con su forma de campana. Este hecho es un indicativo de la existencia de una transición de un mecanismo de crecimiento 2D hacia uno 3D.

La Figura 9.13 muestra un conjunto de transitorios de corriente, registrados a potenciales en la región del pico II,  $-350 \text{ V} \leq E_{trans} \leq -240 \text{ V}$ . Después del decaimiento del cargado de la doble capa se registra un incremento de la corriente, que alcanza un pico máximo de forma de campana. A medida que el sobrepotencial aumenta, el pico se desplaza a tiempos cada vez menores. Este comportamiento corresponde a un crecimiento de una fase 3D de Rh. A tiempos largos todas las



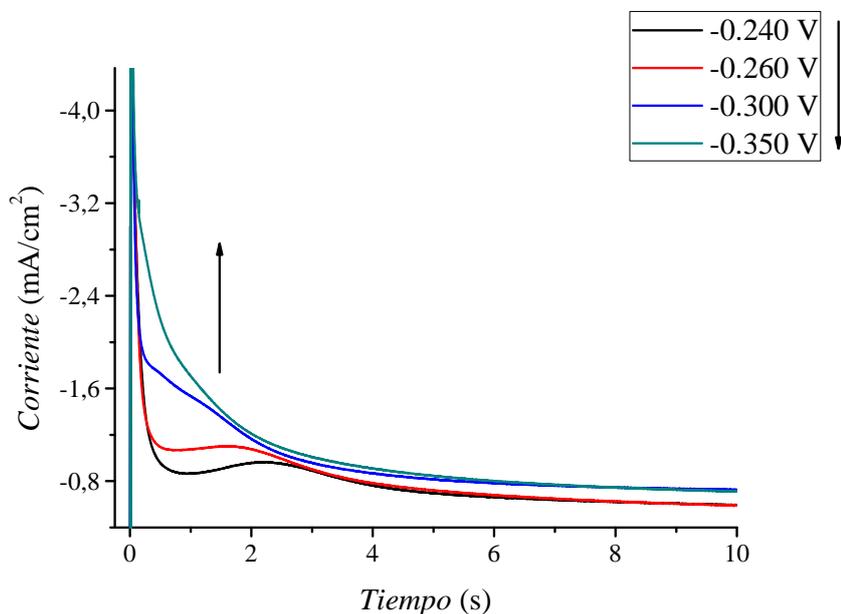
**Figura 9.12:** Familia de transitorios de corriente obtenidos en el intervalo de potencial de -0,170 V a -0,120 V en una solución de 5 m Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> + 0,5 M NaCl. El potencial inicial fue 0 V.

curvas decaen a un valor constante, comportamiento correspondiente un proceso de deposición limitado por la difusión de la especie electroactiva [101]. Después de que la corriente pasa por un valor máximo, cuando las zonas de difusión individual de los núcleos colapsan, esta decae a un valor constante correspondiente con el proceso de difusión lineal semi-planar de los iones de Rh. En esta región la corriente sigue el comportamiento  $t^{1/2}$  usual de un regimen de Cottrell.

El tipo de crecimiento de la nueva fase de Rh puede ser estudiado a través de gráficos adimensionales de la densidad de corriente versus el tiempo, normalizados por el valor máximo de la corriente ( $j_{max}$ ) y el valor del tiempo correspondiente ( $t_{max}$ ). En el caso de la primera familia de curvas, cuyo mecanismo de nucleación es 2D, las curvas teóricas adoptan las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)_{2D-inst} = \frac{t}{t_{max}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{t^2 - t_{max}^2}{t_{max}^2}\right), \quad (9.1)$$

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)_{2D-prog} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{t^3 - t_{max}^3}{t_{max}^3}\right). \quad (9.2)$$



**Figura 9.13:** Familia de transitorios de corriente obtenidos en el intervalo de potencial de -0,350 V a -0,240V en una solución de 5 m Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> + 0,5 M NaCl. El potencial inicial fue 0 V.

Las Ecuaciones 9.1 y 9.2 [131] describen el comportamiento para los casos de nucleación 2D donde el crecimiento de la nueva fase de rodio es instantáneo o progresivo, respectivamente. Los valores de  $j_{max}$  y  $t_{max}$  para las curvas teóricas se obtienen de las curvas experimentales correspondientes.

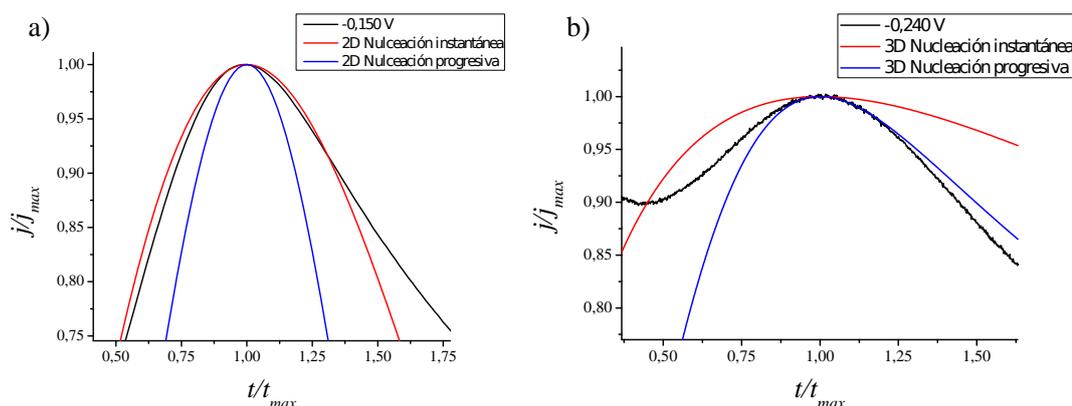
En forma similar al crecimiento 2D, las Ecuaciones 9.3 y 9.4, propuestas por Sharifker y Hills [132], describen los diferentes mecanismos de nucleación para el caso de crecimiento 3D:

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)_{3D-inst}^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2, \quad (9.3)$$

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)_{3D-prog}^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2. \quad (9.4)$$

Las Figuras 9.14 a) y b) muestran las comparaciones de las curvas de corriente adimensionales para los potenciales -0,150 V y -0,240 V. Para el caso del crecimiento 2D, alrededor de la región del pico  $I$ , el máximo de la curva experimental se

asemeja a la curva teórica que describe un mecanismo de nucleación instantáneo. En cambio, para el caso de crecimiento 3D, el mecanismo de nucleación es progresivo. Estos resultados se reproducen para todos los transitorios de corriente en las regiones del pico *I* y del pico *II*. En este último caso, a tiempos cortos durante las primeras etapas del transitorio, el solapamiento del proceso de deposición con el cargado de la doble capa, dificultan el ajuste de las curvas. Sin embargo, el ajuste es muy bueno en las zonas relevantes alrededor del máximo a tiempos mayores.



**Figura 9.14:** Comparación entre las curvas adimensionales experimentales y teóricas para a) transitorio dentro de la región de potencial del pico *I* y Ecuaciones 9.1 y 9.2 y b) transitorio dentro de la región de potencial del pico *II* y Ecuaciones 9.3 y 9.4. Las curvas experimentales, obtenidas para escalones de potencial a -0,150 V y -0,240 V, se muestran en negro.

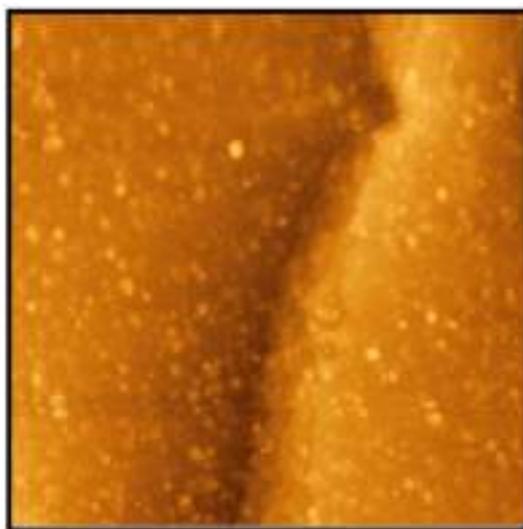
Los parámetros que caracterizan a los diferentes mecanismos de deposición y crecimiento pueden ser obtenidos mediante el ajuste de las curvas experimentales. Para los procesos de nucleación 2D, la respuesta de la corriente puede ser descrita de la siguiente manera [131, 133]:

$$j(t) = \frac{\pi z F M h N_0 k^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right), \quad (9.5)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $z$  el número de electrones involucrados en la reacción de deposición ( $z = 3$  para la cupla redox  $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$ ).  $M$  y  $\rho$  son la masa atómica y la densidad del rodio respectivamente,  $h$  la altura de la monocapa,  $N_0$  la densidad de sitios activos para la deposición y  $k$  la constante de velocidad de crecimiento lateral 2D.

En la Tabla 9.1 se muestran los resultados del ajuste de los transitorios de corriente en la región del pico *I* utilizando la Ecuación 9.5. Los valores obtenidos

de  $h$  se acercan razonablemente al valor de la altura para depósitos de hasta dos monocapas de Rh. Estos valores también concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente en un estudio realizado por Mohamad Al-Shakran, Ludwig A. Kibler y Timo Jacob, mediante STM *in situ*. En este estudio se utilizó una solución  $5 \mu\text{M RhCl}_3 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y una superficie Ag(100). En la Figura 9.15 se observa una imagen de la superficie, mantenida a  $-0,2 \text{ V vs SCE}$ , de un área de  $223 \times 223 \text{ nm}^2$ . Este potencial es muy cercano a  $E_I$ , donde ocurre la deposición 2D. Los puntos más claros sobre la superficie corresponden a islas de Rh de una monocapa de altura, las cuales finalmente evolucionan a bicapas de Rh. Las islas presentan alturas alrededor de los  $16 \text{ nm}$  a  $25 \text{ nm}$ .



**Figura 9.15:** Imagen STM *in situ* de una superficie Ag(100) en una solución de una solución  $5 \mu\text{M RhCl}_3 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  a  $-0,2 \text{ V vs SCE}$ . Se observa la formación de islas de Rh de una altura entre  $0,16 \text{ nm}$  y  $0,25 \text{ nm}$ . Estos resultados fueron obtenidos por Mohamad Al-Shakran *et al.*

En la región del pico *II*, donde el depósito de Rh ocurre mediante un mecanismo de crecimiento 3D, las curvas de corriente fueron ajustadas mediante las ecuaciones propuestas por Heerman y Tarallo [134] para un crecimiento 3D progresivo:

$$j(t) = \frac{zFDc}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{\Phi}{\Theta} \left( 1 - \exp[-\alpha N_0(\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta] \right) \quad (9.6)$$

**Tabla 9.1:** Resultados obtenidos del ajuste de las curvas potencioestáticas en la región del pico I (  $-0,170 \text{ V} \leq E \leq -0,120 \text{ V}$  ) utilizando la Ecuación 9.5.

$E_{trans}$ (V vs SCE)	$N_0 k^2$ ( $\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$ )	$h$ ( Å )
-0,120	3,28	2,26
-0,130	7,74	2,85
-0,150	29,5	3,40
-0,170	162	2,50

donde:

$$\Phi = -\frac{e^{-At}}{\sqrt{At}} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda, \quad (9.7)$$

$$\Theta = 1 - \frac{1 - e^{-At}}{At}, \quad (9.8)$$

$$\alpha = \frac{2\pi\sqrt{2MDc}}{\sqrt{\rho}}. \quad (9.9)$$

Aquí  $D$  es el coeficiente de difusión del Rh,  $c$  es la concentración del ión metálico en el seno de la solución y  $A$  es la constante de velocidad de nucleación. La función  $\Phi$  está directamente relacionada con una integral de Dawson y refleja la retardación de la corriente por nucleación lenta. La función  $\Theta$  tiene en cuenta la retardación en el crecimiento del recubrimiento superficial resultante del retardamiento de la corriente.

La tabla 9.2 muestra los resultados obtenidos para los parámetros del mecanismo de nucleación 3D, en la región del pico II, obtenidos utilizando las ecuaciones 9.6 a 9.9. El valor obtenido para la densidad de sitios activos fue de alrededor de  $N_0 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . El coeficiente de difusión obtenido fue  $D = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ambos valores concuerdan en gran medida con los resultados obtenidos en trabajos con sistemas similares [80, 120, 125, 128].

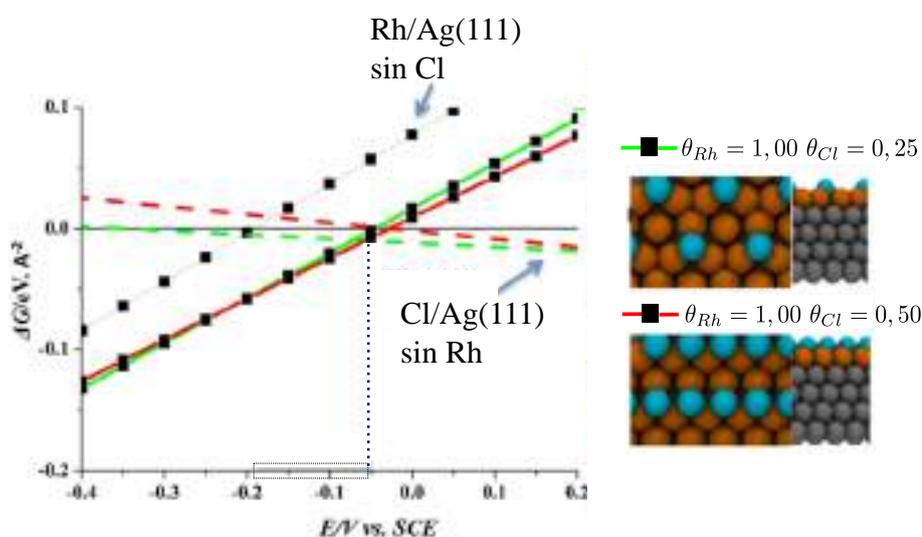
Para completar estos estudios se procedió a investigar el rol de estabilización de los aniones  $\text{Cl}^-$ , en el proceso de deposición, mediante cálculos teóricos con DFT. Dicho trabajo fue realizado en la Universidad de Ulm [121]. En este estudio, el sustrato de Ag fue modelado como una superficie Ag(111).

La estabilidad de las capas depositadas de Rh sobre Ag dependen de su geometría y de factores electrónicos, así como de especies estabilizantes presentes en el ambiente electroquímico (por ejemplo los aniones). De esta manera, se realizaron

**Tabla 9.2:** Resultados obtenidos del ajuste de las curvas potencioestáticas en la región del pico II ( $-0,350 \text{ V} \leq E \leq -0,240 \text{ V}$ ) utilizando las Ecuaciones 9.6 a 9.9.

$E_{trans}$ (V vs SCE)	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$N_0$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
-0,240	$9,25 \times 10^{-3}$	$7,91 \times 10^{12}$
-0,260	$1,32 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{12}$
-0,300	$4,75 \times 10^{-1}$	$1,59 \times 10^{11}$
-0,350	1,08	$4,9 \times 10^{11}$

estudios sobre la co-adsorción de Rh y Cl sobre una superficie de Ag(111). Los resultados para las estructuras más favorables, en función del potencial, se muestran en la Figura 9.16.



**Figura 9.16:** Cálculos teóricos sobre la estabilidad de estructuras de Rh/Cl sobre electrodos de Ag(111). Figura extraída del trabajo [121].

La región de potenciales recuadrada es aquella donde se registró experimentalmente la deposición de Rh. Según los resultados mostrados en esta región, las estructuras más estables son aquellas compuestas de Rh y Cl. La línea punteada marca el comienzo de la región de estabilidad de las estructuras Rh/Cl. De acuerdo a estos resultados, el proceso de deposición de Rh sobre Ag en presencia de los aniones cloruro ocurre a un potencial 200 mV más positivo que el proceso de deposición en ausencia de aniones. Esto es un claro indicador de la estabilización de los depósitos de Rh por la presencia de cloruro tal como se observó experimentalmente.

## 9.5. Conclusiones

En este trabajo se encontró que la electrodeposición de Rh sobre Ag policristalina es un proceso que ocurre a sobrepotenciales mayores que los valores teóricos predichos por la ecuación de Nerst para la cupla  $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$ . El mecanismo de deposición depende fuertemente del tipo de anión presente en el electrolito. Para el sistema con aniones cloruros, el potencial de deposición es menor que en un medio sulfuroso. Estos resultados son similares a los encontrados por Pletcher y Urbina [118, 119] en carbono vítreo. Sin embargo, el sobrepotencial de deposición del rodio sobre Ag es menor que sobre carbono vítreo.

La presencia de diferentes aniones en la solución modifica el mecanismo de deposición de manera notable. En el sistema con aniones cloruros, el crecimiento de una fase 2D en el intervalo de potenciales  $-0,2 \text{ V} \leq E \leq -0,1 \text{ V}$  permite pensar en posibles aplicaciones tecnológicas para este sistema. Una superficie Ag/Rh (mono-bicapa) posee propiedades electrónicas diferentes a una superficie de plata o de rodio. Estas estructuras superficiales fueron caracterizadas a través del análisis del comportamiento de las curvas de transitorios de corriente, llegando a predecir depósitos de hasta dos monocapas de Rh de altura. Estos resultados fueron corroborados por los estudios realizados mediante STM sobre superficies Ag(100) por Mohamad Al-Shakran *et al.*

Para el sistema con aniones cloruros, cuando el sobrepotencial aumenta ocurre una transición 2D-3D en el mecanismo de deposición. En el caso de la solución conteniendo aniones sulfatos, sólo se detectaron crecimientos 3D, pero estos fueron imposibles de analizar debido a un solapamiento de dos procesos.

Las diferencias entre los mecanismos de electrodeposición también fueron estudiadas teóricamente, mediante simulaciones con DFT. Los resultados obtenidos indican que la deposición de Rh sobre Ag es estabilizada en presencia de aniones cloruros posibilitando la formación de fases bidimensionales de complejos Rh/Cl. Estos resultados combinados con el trabajo presentado en este capítulo fueron publicados en un artículo [121].

## CAPÍTULO 10

---

### Conclusiones

---

El objetivo de esta tesis fue investigar las propiedades catalíticas para la *her* de la superficie de plata plana Ag(100) y la serie de superficies escalonadas Ag(115), Ag(119) y Ag(11 17). En primera instancia los estudios fueron realizados utilizando métodos experimentales electroquímicos con superficies monocristalinas como electrodos de trabajo. Seguidamente, se llevaron a cabo estudios teóricos utilizando la teoría del funcional densidad para determinar cualitativamente los mecanismos cuánticos y cuantitativamente las energías de activación de las diferentes etapas elementales de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. El objetivo ulterior de estos estudios fue generar un nuevo material a partir de las superficies de plata estudiadas cuya actividad catalíticas fuese mayor que la de los electrodos de plata. En este sentido, se estudió la cinética y los mecanismos de deposición del rodio sobre electrodos de plata policristalina para en un futuro trasladar estos procedimientos a la modificación de superficies monocristalinas.

#### **Estudios experimentales de la *her* sobre electrodos de Ag(100)**

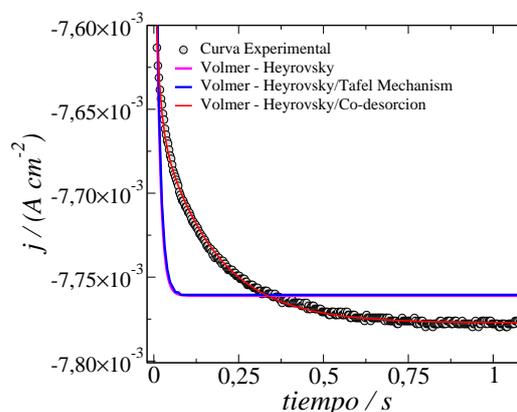
El objetivo inicial de la caracterización de la actividad catalítica de electrodos monocristalinos de Ag(100) hacia la *her* fue cumplido. Se encontró que el mecanismo por el cual procede la reacción de desprendimiento de hidrógeno es a través de los pasos elementales Volmer→Heyrovsky. Este mecanismo queda deter-

minado por la forma de los transitorios de corriente obtenidos en todo el intervalo de potenciales estudiados: el incremento de la corriente hasta un valor estacionario es el comportamiento predicho analíticamente para un mecanismo donde el paso determinante de la velocidad global de reacción es la etapa de Volmer. Si bien de manera inicial se pretendió utilizar los modelos de Gerischer para analizar el comportamiento de esta superficie, se hizo evidente la necesidad de incorporar nuevos elementos en el análisis de la actividad catalítica de los electrodos de Ag(100). Esto es, el modelo primitivo no pudo ajustar ninguna de las curvas de corriente obtenidas. Se identificó como el proceso de desorción de los aniones como una fuente de modificación del mecanismo de la *her*.

La contribución de los aniones a la corriente no es directa, sino a través de la modificación de la densidad superficial de sitios activos de reacción. El desarrollo de la rutina de medición utilizada permitió caracterizar de manera correcta el comportamiento de estas especies. Luego de estabilizar la superficie, el potencial se posiciona en la región donde no ocurre desprendimiento de hidrógeno y la superficie está cargada positivamente  $E > E_{pcz}$ . De esta manera, los aniones cuya carga es negativa se adsorben sobre la superficie, limitando a  $t = 0$  la disponibilidad de sitios de reacción. Cuando el potencial es posicionado en la región de estudio

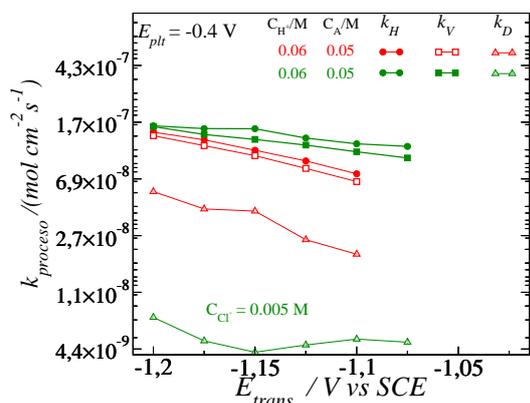
$E_{trans} < E_0^{her} < E_{pcz}$  la superficie está cargada negativamente y la reacción procede al mismo tiempo que la desorción de los aniones.

Los resultados obtenidos para las constantes cinéticas  $k_V$  y  $k_H$  mostraron que las reacciones de Volmer y Heyrovsky proceden a velocidades similares. Sin embargo, es la reacción de Volmer la más lenta y la que, por lo tanto, gobierna la velocidad global de reacción. De la inspección de las ecuaciones analíticas que modelan la *her* es posible concluir que la inclusión de los aniones en el modelo es fundamental. Esto se debe a que los valores de  $k_V$  y  $k_H$  son muy similares y por lo tanto, los términos que dependen del recubrimiento de hidrógeno se compensan mutuamente. Por lo



Transitorio de corriente típico obtenido en la región de potencial estudiado,  $E_{trans} = -1,2$  V en 0,03 M  $H_2SO_4$ , junto con los modelos estudiados.

tanto, el término que gobierna los transitorios de corriente depende directamente de  $k_D$ .



Constantes cinéticas para las reacciones de Volmer y Heyrovsky y la desorción de aniones. La inclusión de aniones  $\text{Cl}^-$  modifica drásticamente los valores de  $k_D$ .

de 0,1 monocapas, bien por debajo de los recubrimientos experimentales obtenidos mediante STM de alrededor de 0,25 monocapas. Finalmente, cabe destacar que en los experimentos realizados se detectó un aumento de la actividad catalítica al aumentar la presencia de aniones en la solución. Si bien los aniones reducen la densidad de sitios activos al comienzo del transitorio, estos podrían tener un efecto de estabilización del hidrógeno en la primera etapa de la *her*. De esta manera, la velocidad de reacción aumentaría.

### Estudios teóricos de la *her* sobre electrodos de Ag(100)

Los estudios teóricos realizados sobre electrodos de Ag(100) permitieron caracterizar los mecanismos de las etapas elementales que componen la *her*. Sin embargo, los estudios sobre la reacción de Heyrovsky requieren profundizar los trabajos sobre las superficies de energía potencial.

El mecanismo principal de las diferentes reacciones es una interacción del hidrógeno con la banda *sp* que supera en gran medida la interacción con la banda *d*. Como es sabido de los modelos de Anderson-Newns y Nørskov, las propiedades catalíticas de los principales catalizadores se deben a la estructura de la banda *d*.

En virtud de lo expuesto, los bajos valores obtenidos para  $k_D$ , en comparación con  $k_V$  y  $k_H$ , revelan que la forma de las curvas de corriente está gobernada por el proceso de desorción de aniones. En ausencia de este proceso, la reacción de Volmer podría disponer de la totalidad de los sitios activos y proceder a mayor velocidad, acelerando la reacción de Heyrovsky y alcanzando el estado estacionario de manera mucho más veloz.

La similitud de los valores de  $k_V$  y  $k_H$  explican los altos valores obtenidos para el recubrimiento de hidrógeno,  $0,4 \leq \Theta_H \leq 0,5$  monocapas. Los valores del recubrimiento de aniones se mantuvieron por lo general por debajo

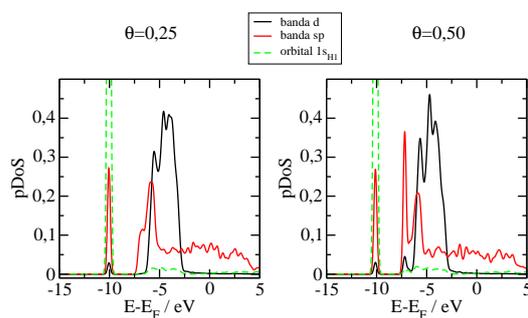
Estos modelos establecen que bandas  $d$  angostas y centradas alrededor del nivel de Fermi, como en el caso de los metales de la familia del platino, presentan las mejores características para catalizar la *her*. En el caso de la plata la banda  $d$  superficial presenta una estructura extendida y su energía media se encuentra alrededor de 5 eV por debajo del nivel de Fermi. Estas consideraciones justifican la importancia de la banda  $sp$  de la plata en la estabilización de las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky.

Un efecto remarcable de la interacción con las bandas es la estabilización de la molécula de  $H_2$  en el caso de la reacción de Heyrovsky. En este sentido, el orbital molecular enlazante interactúa fuertemente con la banda  $sp$  mientras que el orbital antienlazante interactúa con la banda  $d$ . Este hecho se debe al solapamiento de las regiones de energía de los picos registrados en las densidades de estados proyectadas en la superficie y los átomos de hidrógeno.

La presencia de otros átomos de hidrógeno en la superficie, además de aquellos que reaccionan, modifica sólo levemente la energética de las reacciones. Sin embargo, los mecanismo sí muestran diferencias al observarse modificaciones sustanciales en los anchos de los picos de la banda  $sp$  y los orbitales  $1s$ . Estas modificaciones se deben a interacciones indirectas de los hidrógenos a través de la banda. Los estudios de las interacciones en ausencia de una superficie muestran que los hidrógenos comienza a interactuar a distancias interatómicas mucho menores que las que poseen cuando están adsorbidos en la superficie de  $Ag(100)$ . A medida que el recubrimiento aumenta los picos de las pDoS de la banda  $sp$  y de los hidrógenos se ensanchan, aumentando la interacción entre ellos. Este fenómeno se repite para las tres reacciones estudiadas.

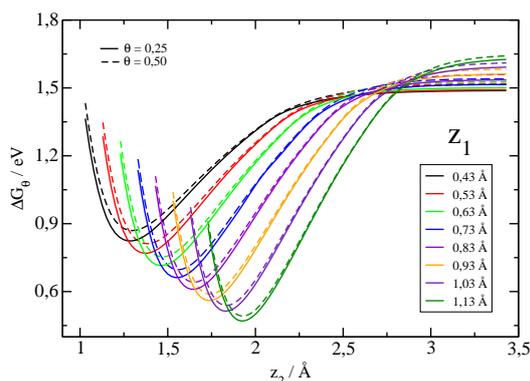
La polarización del *spin* es cero en la mayor parte de las regiones estudiadas, viéndose severamente afectada por la presencia de la superficie. El *spin* aparece para distancias superiores a  $z \sim 2,13 \text{ \AA}$ .

La inclusión de los efectos del solvente en la reacción de Volmer mostraron que la diferencia energética  $\lambda$  de la capa de solvatación es de 1,25 eV, para un protón



Interacción de las bandas  $sp$  y  $d$  con los orbitales moleculares enlazante y antienlazante.

en el seno de la solución con respecto a otro adsorbido a la distancia de equilibrio 0,43 Å. Esta disminución de  $\lambda$  se debe a la pérdida de la capa de solvatación de la especie cargada al aproximarse a la superficie y entrar en contacto con ella.



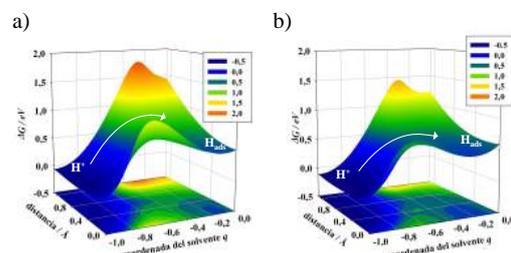
Cambios en la energía libre durante la reacción de Heyrovsky para los diferentes recubrimientos.

Sin embargo, para las configuraciones más estables la diferencia por el recubrimiento es  $\Delta E_{act} = 0,02$  eV. De acuerdo a los cálculos realizados, la reacción de Volmer es un proceso que requiere una mayor energía de activación y por lo tanto es más lento. La diferencia general de la energía libre de activación para las dos reacciones es de 0,2 eV. De esta manera, el paso elemental de Volmer sería la etapa determinante de un mecanismo de reacción Volmer-Tafel. Estos resultados teóricos coinciden con los mecanismos propuestos para la *her* en el capítulo 5 en el cual se halló que Volmer es la etapa determinante de la velocidad de reacción. Sin embargo, para poder determinar de manera teórica si el mecanismo de reacción es Volmer-Tafel o Volmer-Heyrovsky es necesario continuar con la investigación y extender los cálculos de superficies de energía potencial a la reacción de Heyrovsky. En virtud de la ecuación 5.4, debido a que Tafel no es una reacción que dependa del potencial, es razonable esperar que para sobrepotenciales altos la barrera de activación de la reacción de Heyrovsky sea mucho menor y por lo tanto su velocidad sea mucho mayor.

A través de la inclusión de la energía de reorganización  $\lambda$  y de la coordenada del solvente  $q$  mediante los modelos presentados se pudo construir las superficies de energía potencial. Con estas superficies fue posible calcular la energía de activación de la reacción de Volmer.

Los cambios en la energía libre de activación de la reacción de Volmer son de 0,02 eV, sin mostrar variaciones significativas debido al recubrimiento. Para la reacción de Tafel la energía libre de activación calculada con el método NEB varía considerablemente de acuerdo a los sitios de reacción. Sin embar-

El modelo utilizado combina contribuciones de DFT y de los modelos establecidos de Anderson y Newns. Así, ha servido para un doble propósito. En primer lugar permitió obtener los parámetros relevantes de la interacción del hidrógeno con las bandas, pudiendo cuantificarse  $|V_{sp}|^2$  y  $|V_d|^2$ . De esta manera, los valores obtenidos muestran la mayor interacción con la banda  $sp$  de manera numérica, siendo  $|V_{sp}|^2$  casi el doble que  $|V_d|^2$  para los dos recubrimientos en casi todo el intervalo de distancias analizado. Por otro lado, la introducción de las energías obtenidas con DFT permitió corregir los errores del modelo de Anderson y Newns por correlación e intercambio. Cuando la coordenada del solvente es cero, correspondiente a un sistema descargado, la superficie de energía se reduce a los resultados de DFT. Por lo tanto, el modelo extrapola dichos resultados para el intervalo relevante de la coordenada de solvente. Si bien la exactitud en los modelos teóricos es difícil de alcanzar, estos permiten obtener tendencias y aproximaciones que permiten explicar, al menos de manera cualitativa, los fenómenos estudiados.



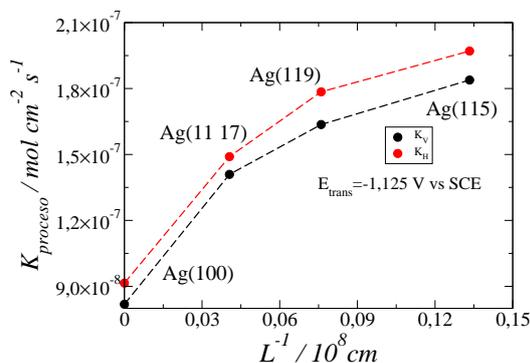
Superficies de energía potencial para la reacción de Volmer, Ag(100).

### Estudios experimentales de la *her* sobre electrodos de Ag(11*n*)

El objetivo del estudio de las superficies escalonadas de plata Ag(11*n*) fue corroborar la hipótesis de que un aumento en la densidad superficial de defectos induce un incremento en la actividad catalítica. Conocer la densidad lineal de escalones de una superficie escalonada  $L^{-1}$ , mediante la distancia media entre escalones  $L_{11n} = \frac{a_{\perp}}{2} \sqrt{2 + n^2}$ , permite contar con una variable de control muy importante para explicar las tendencias encontradas.

Las velocidades de las reacciones de Volmer y Heyrovsky son mayores en las superficies escalonadas que en la superficie plana Ag(100). Si bien a medida que  $L^{-1}$  aumenta  $k_V$  y  $k_H$  aumentan pero la tendencia no es lineal, como era esperado. La dependencia no lineal de la corriente con  $L^{-1}$  puede ser explicado a través de estudios teóricos con DFT de la energía de adsorción del hidrógeno en los diferentes sitios de las terrazas. En este sentido, se encontró un efecto de interacción entre los escalones que produce que los sitios de los escalones tengan energías de adsorción mucho más baja que los sitios de la superficie plana pero que en las terrazas sea

más difícil adsorber un hidrógeno. De esta manera, la competencia entre los sitios de los escalones con aquellos de las terrazas logra el efecto no lineal de la corriente.



Constantes cinéticas de las reacciones de Volmer y Heyrovsky en función de la densidad de escalones para transitorios de corrientes en una solución de 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $E_{\text{trans}} = -1,125 \text{ V}$ .

Características de las tendencias no lineales registradas experimentalmente en la corriente. Para el sitio *hollow*  $\Delta G_{\text{ads}} = 0,55 \text{ eV}$  y para el sitio *bridge*  $\Delta G_{\text{ads}} = 0,37 \text{ eV}$ , mientras que para la superficie plana Ag(100)  $\Delta G_{\text{ads}} = 0,53 \text{ eV}$ . Estos resultados necesitaron ser ampliados para poder explicar las tendencias observadas en su totalidad.

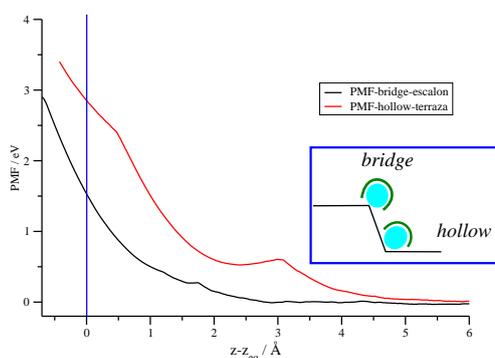
La clave del entendimiento de la tendencia no lineal de las corrientes recae sobre las energías de activación de los sitios. La diferencia de  $E_{\text{act}}$  se ve magnificada por los efectos de interacción con las bandas en los diferentes sitios, siendo el sitio *bridge* al borde del escalón el que más fuertemente interactúa con el hidrógeno. Esto se debe al bajo número de coordinación de este sitio, que por lo tanto son más reactivos. Inclusive, en contraste con la superficie Ag(100), la banda *d* llega a tener un rol relevante en la interacción y estabilización del adsorbato sobre la superficie. A su vez, las diferencias en los PMF marcan comportamientos distintos de la capa de solvatación para los sitios *hollow* y *bridge*. En el caso del sitio *hollow*, al estar cerca del escalón cuando el protón se acerca para adsorberse debe perder gran parte de su capa de solvatación, por lo tanto la disminución de  $\lambda$  es considerable. Este efecto

### Estudios teóricos de la *her* sobre electrodos de Ag(115)

Los resultados obtenidos experimentalmente sobre la actividad catalítica de las superficies escalonadas puede ser explicado de manera cualitativa por estudios teóricos. Dichos estudios fueron realizados utilizando DFT y los modelos para la electrocatálisis propuestos.

Los sitios *hollow* en la terraza y *bridge* en el escalón de la superficie Ag(115) estudiada presentan una diferencia en la energía libre de adsorción del hidrógeno de alrededor 0,2 eV. Sin embargo, esta tendencia no logra explicar

contribuye a aumentar la barrera de la energía de activación en el sitio *hollow*.



PMF para los sitios *hollow* y *bridge* y esquemas de las capas de solvatación de los protones cerca de la superficie.

### Estudios experimentales de la deposición de Rh sobre electrodos de plata policristalina

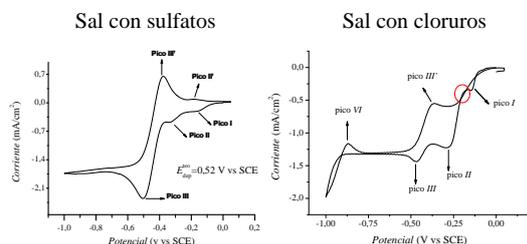
El siguiente paso en el desarrollo de un catalizador de la *her* eficiente fue el estudio experimental de la electrodeposición de rodio en superficies policristalinas de plata. El objetivo fue desarrollar técnicas que permitan la decoración eficiente de los electrodos con los que se trabajó previamente.

Como ya se encontró antes, los aniones presentes en la solución modifican de manera considerable los resultados de los experimentos electroquímicos. En este sentido, la utilización de

sales de rodio con distintos aniones produjo resultados diferentes.

Inicialmente se encontró que el proceso de electrodeposición de Rh sobre superficies de plata policristalina ocurre a potenciales mucho más negativos que el potencial de equilibrio de la cupla  $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$ . A su vez, la deposición UPD del Rh quedó descartada debido a que las diferencias de las funciones trabajo de la plata y el rodio produciría un cambio en el potencial de adsorción  $\Delta E_{upd} = \frac{1}{2}(\Phi_{Ag} - \Phi_{Rh}) < 0$ . Un hecho relevante es que el proceso de deposición de rodio depende de la naturaleza de los aniones presentes en la solución. En presencia de aniones cloruros el sobrepotencial de deposición es más bajo que en presencia de aniones sulfatos.

Si bien un proceso de deposición de monocapas de rodio por UPD puede ser descartado, la introducción de diferentes aniones modifica los mecanismos de deposición. En la solución conteniendo aniones cloruros los análisis de las curvas de corriente en los experimentos potenciostáticos concluyeron que la deposición en el intervalo de potenciales  $-0,2 \text{ V} \leq E \leq -0,1 \text{ V}$  corresponde al crecimiento de una fase 2D. Esta fase bidimensional estaría estabilizada por los aniones cloruros y no se encontraron en los experimentos conteniendo aniones sulfatos.



Voltagramas de deposición de rodio sobre plata policristalina.

En el caso de la sal con aniones sulfatos la complejidad de las curvas de corriente obtenidas no permitió realizar un análisis de la cinética del proceso. Dicha complejidad se encontraba en el solapamiento de dos procesos de deposición que generaban múltiples máximos en las curvas experimentales. En cambio, en el caso de los aniones cloruros se pudo caracterizar el mecanismo de deposición, encontrando una transición de un proceso 2D instantáneo hacia una deposición 3D progresiva a medida que el sobrepotencial aumentaba.

Estas transiciones de las estructuras de rodio, en la solución con aniones cloruros, son de gran utilidad para el desarrollo de las superficies modificadas de plata que fueron el objetivo de esta tesis.

Las perspectivas futuras de este trabajo son continuar con los estudios de deposición de rodio utilizando superficies monocristalinas planas y escalonadas.

Este trabajo de tesis se enfocó en la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre electrodos de Ag con diferentes orientaciones cristalinicas como reacción prototipo para comprender el fenómeno de la electrocatálisis. Esta reacción es de primordial importancia en los procesos de obtención de energía a partir de fuentes renovables. Las estructuras nanocristalinas de los substratos donde ocurre esta reacción juegan un papel fundamental. El problema se abordó desde dos ángulos: determinaciones experimentales de los parámetros cinéticos e interpretación teórica de los resultados obtenidos. Para ello se utilizaron técnicas electroquímicas, métodos computacionales y teorías basadas en la mecánica cuántica. También se realizaron investigaciones preliminares de sistemas bimetalicos (Ag/Rh), que pueden mejorar notablemente las propiedades electrocatalíticas. Los estudios realizados permitieron comprender los mecanismos de reacción de estos sistemas, sus etapas elementales y el efecto de la nanoestructuración en la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. A su vez, establecieron las bases para la continuación de los estudios sobre substratos más complejos que incluyen la combinación de metales de distinta naturaleza.

En el transcurso de esta tesis se publicaron cuatro artículos:

*First insights of the electrocatalytical properties of stepped silver electrodes for the hydrogen evolution reaction.*

doi:10.1016/j.elecom.2013.06.023

*Modelling current transients for the hydrogen evolution reaction on silver electrodes.*

doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.112

*Molecular dissociation in presence of catalysts: Interpreting bond breaking as a quantum dynamical phase transition.*

doi:10.1088/0953-8984/27/31/315501

*Key role of anions in the 2D - 3D electrochemical deposition of Rh on Ag electrodes.*

doi:10.1016/j.electacta.2015.08.071

Dos trabajos más se encuentran en preparación sobre los estudios teóricos de la *her* sobre las superficies de plata plana y escalonadas y el mecanismo cuántico de disociación molecular en presencia de un catalizador metálico.

---

## Bibliografía

---

- [1] Kobosev, N.; Monblau, W. *Acta Physiochimica URSS* **1934**, *1*, 611.
- [2] Gasteiger, H.; Panels, J.; Yan, S. *Journal of Power Sources* **2004**, *127*(1), 162–171.
- [3] Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Kitchin, J.; Chen, J.; Pandalov, S.; Stimming, U. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*(3), J23–J26.
- [4] Litster, S.; McLean, G. *Journal of Power Sources* **2004**, *130*(1), 61–76.
- [5] Wilson, M. S.; Valerio, J. A.; Gottesfeld, S. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*(3), 355–363.
- [6] Kumar, G. S.; Raja, M.; Parthasarathy, S. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*(3), 285–290.
- [7] Solid polymer electrolyte membrane and composite film of supported platinum catalyst and proton conducting ionomer. Wilson, M. S. **1993**.
- [8] Petrii, O. A.; Tsirlina, G. A. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*(11–12), 1739 – 1747.
- [9] Tilak, B.; Chen, C. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23*(6), 631–640.

- [10] Conway, B.; Jerkiewicz, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 357(1 - 2), 47 – 66.
- [11] Barber, J.; Conway, B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 461(1 - 2), 80 – 89.
- [12] Conway, B.; Jerkiewicz, G. *Electrochimica Acta* **2000**, 45(25 - 26), 4075 – 4083.
- [13] de Chialvo, G.; R., M.; Chialvo, A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4009–4017.
- [14] Quaino, P.; Fernández, J.; de Chialvo, M. G.; Chialvo, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 252(1 - 2), 156 – 162.
- [15] Brug, G.; Sluyters, M.; Rehbach.; Sluyters, J.; Hamelin, A. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 181, 245.
- [16] Doubova, L.; Trasatti, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467(12), 164 – 176.
- [17] J. Pérez, E.R. González, H. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10931.
- [18] D. Diesing, G. Kritzler, M. S. D. N.; Otto, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 7, 389.
- [19] Gerischer, H.; Mehl, W. *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 1049.
- [20] Eberhardt, D.; Santos, E.; Schmickler, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 461(1–2), 76 – 79.
- [21] Christmann, K. *Surf. Sci. Rep.* **1981**, 9, 1.
- [22] Tafel, J. *Z. physik. Chem. A* **1905**, 50, 641.
- [23] Erdey-Gruz, T.; Volmer, M. *Z. physik. Chem. A* **1930**, 130, 203.
- [24] Heyrovsky, J. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **1925**, 44, 499.
- [25] Schmickler, W.; Santos, E. *Interfacial Electrochemistry*; Springer Verlag GmbH, Heidelberg, 2010.
- [26] Vermeijlen, J.; Janssen, L.; Visser, G. *Journal of applied electrochemistry* **1997**, 27(5), 497–506.

- [27] Santos, E.; Pötting, K.; Lundin, A.; Quaino, P.; Schmickler, W. *ChemPhys-Chem* **2010**, *11*(7), 1491–1495.
- [28] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. N.; Mavrikakis, M. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 679.
- [29] Sabatier, P. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, *44*(3), 1984–2001.
- [30] Quaino, P.; Juarez, F.; Santos, E.; Schmickler, W. *Beilstein journal of nanotechnology* **2014**, *5*(1), 846–854.
- [31] Liu, L.-g.; Bassett, W. A. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*(4), 1475–1479.
- [32] Christmann, K.; Ertl, G. *Surface Science* **1976**, *60*(2), 365–384.
- [33] Adzić, R.; Tripković, A.; Vessović, V. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *204*(1–2), 329–341.
- [34] Attard, G. A.; Hazzazi, O.; Wells, P. B.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *568*(0), 329–342.
- [35] Armand, D.; Clavilier, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *263*(1), 109–126.
- [36] Kajiwara, R.; Asaumi, Y.; Nakamura, M.; Hoshi, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *657*(1–2), 61–65.
- [37] Nakamura, M.; Kobayashi, T.; Hoshi, N. *Surface Science* **2011**, *605*(15–16), 1462–1465.
- [38] Jeong, H.-C.; Williams, E. D. *Surface Science Reports* **1999**, *34*(6), 171–294.
- [39] Giesen, M. *Progress in Surface Science* **2001**, *68*(1), 1–154.
- [40] Repp, J.; Moresco, F.; Meyer, G.; Rieder, K.-H.; Hyldgaard, P.; Persson, M. *Physical review letters* **2000**, *85*(14), 2981.
- [41] Giesen, M. *Surface science* **1997**, *370*(1), 55–63.
- [42] Giesen, M.; Einstein, T. *Surface science* **2000**, *449*(1), 191–206.
- [43] Baier, S.; Ibach, H.; Giesen, M. *Surface science* **2004**, *573*(1), 17–23.
- [44] Ibach, H.; Schmickler, W. *Surface science* **2004**, *573*(1), 24–31.

- [45] Gross, A. *Theoretical Surface Science*, Vol. 1; Springer, 2014.
- [46] Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*(5), 966–978.
- [47] Meng, S.; Xu, L.; Wang, E.; Gao, S. *Physical review letters* **2002**, *89*(17), 176104.
- [48] Feibelman, P. J. *Physical review letters* **2003**, *91*(5), 059601.
- [49] Meng, S.; Xu, L.; Wang, E.; Gao, S. *Physical Review Letters* **2003**, *91*(5), 059602.
- [50] Gohda, Y.; Schnur, S.; Groß, A. *Faraday discussions* **2009**, *140*, 233–244.
- [51] Roudgar, A.; Groß, A. *Chemical physics letters* **2005**, *409*(4), 157–162.
- [52] Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*(12), 4493–4499.
- [53] Vineyard, G. H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1957**, *3*(1), 121–127.
- [54] McKee, M.; Page, M. *Reviews in Computational Chemistry Vol. IV*; VCH Publishers Inc: New York, 1993.
- [55] Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations* **1998**, *1*, 385–404.
- [56] Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*(25), 3241–3250.
- [57] Skúlason, E.; Tripkovic, V.; Björketun, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18182–18197.
- [58] Santos, E.; Lundin, A.; Pötting, K.; Quaino, P.; Schmickler, W. *Physical Review B* **2009**, *79*(23), 235436.
- [59] Santos, E.; Schmickler, W. *Chemical physics* **2007**, *332*(1), 39–47.
- [60] Santos, E.; Hindelang, P.; Quaino, P.; Schmickler, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6992–7000.
- [61] Anderson, P. W. *Physical Review* **1961**, *124*(1), 41.

- [62] Newns, D. *Physical Review* **1969**, *178*(3), 1123.
- [63] Economou, E. N. *Green's functions in quantum physics*, Vol. 3; Springer, 1984.
- [64] Schmickler, W. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1986**, *204*(1), 31–43.
- [65] Davison, S. G.; Sulston, K. W. *Green-function theory of chemisorption*; Springer Science & Business Media, 2006.
- [66] Ruderman, A.; Dente, A. D.; Santos, E.; Pastawski, H. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*(31), 315501.
- [67] Pecina, O.; Schmickler, W.; Spohr, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *394*(1), 29–34.
- [68] Alvarez, A.; Salinas, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *566*(2), 393–400.
- [69] El-Deab, M. S.; Sotomura, T.; Ohsaka, T. *Electrochimica acta* **2006**, *52*(4), 1792–1798.
- [70] Komsijska, L.; Staikov, G. *Electrochimica Acta* **2008**, *54*(2), 168–172.
- [71] Toshima, N.; Yan, H.; Shiraishi, Y. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control* **2008**, page 49.
- [72] Alvarez, A.; Salinas, D. *Electrochimica acta* **2010**, *55*(11), 3714–3720.
- [73] Vila, N.; Van Brussel, M.; D' Amours, M.; Marwan, J.; Buess-Herman, C.; Bélanger, D. *Journal of electroanalytical chemistry* **2007**, *609*(2), 85–93.
- [74] Groß, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*(8), 084205.
- [75] Soldano, G.; Schulz, E.; Salinas, D.; Santos, E.; Schmickler, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*(36), 16437–16443.
- [76] Smiljanić, M.; Srejić, I.; Grgur, B.; Rakočević, Z.; Štrbac, S. *Electrochemistry Communications* **2013**, *28*, 37–39.
- [77] Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. *Electrochemical Phase Formation and Growth*; VCH Publishers, 1996.

- [78] Schmitz, P.; Leung, W.-Y.; Graham, G.; Thiel, P. A. *Physical Review B* **1989**, *40*(17), 11477.
- [79] Karakaya, I.; Thompson, W. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*(4), 362–365.
- [80] Chang, S.-L.; Wen, J.-M.; Thiel, P. A.; Günther, S.; Meyer, J.; Behm, R. *Physical Review B* **1996**, *53*(20), 13747.
- [81] Roelofs, L. D.; Chipkin, D.; Rockwell, C.; Behm, R. *Surface science* **2003**, *524*(1), L89–L95.
- [82] Li, H.; Wu, S.; Tian, D.; Li, Y.; Quinn, J.; Jona, F. *Physical Review B* **1991**, *44*(3), 1438.
- [83] Arbib, M.; Zhang, B.; Lazarov, V.; Stoychev, D.; Milchev, A.; Buess-Herman, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *510*(1–2), 67 – 77.
- [84] Hamelin, A.; Stoicoviciu, L.; Doubova, L.; Trasatti, S. *Surface Science* **1988**, *201*(3), L498 – L506.
- [85] Ruderman, A.; Juarez, M.; Soldano, G.; Avalle, L.; Beltramo, G.; Giesen, M.; Santos, E. *Electrochimica Acta* **2013**, *109*(0), 403–410.
- [86] Beltramo, G.; Santos, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *556*(0), 127 – 136.
- [87] Valette, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *138*(1), 37 – 54.
- [88] Schweizer, M.; Kolb, D. *Surface Science* **2003**, *544*(1), 93 – 102.
- [89] Juarez, M.F. and Santos, E. *Journal of Physical Chemistry C*.
- [90] Karlberg, G. S.; Jaramillo, T. F.; Skúlason, E.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. *Sep* **2007**, *99*, 126101.
- [91] Gileadi, E.; Conway, B. *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3; Plenum: New York, 1964.
- [92] Broekmann, P.; Wilms, M.; Spaenig, A.; Wandelt, K. *Progress in Surface Science* **2001**, *67*(1 - 8), 59 – 77.

- [93] Wilms, M.; Broekmann, P.; Kruff, M.; Park, Z.; Stuhlmann, C.; Wandelt, K. *Surface Science* **1998**, *402 - 404*(0), 83 – 86.
- [94] M. Lennartz, P. Broekmann, M. A. C. S. K. W. *Surface Science* **1999**, *442*, 215.
- [95] Vitanov, T.; Popov, A. *Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol.* **1975**, *10*(1), 5–27.
- [96] Marinković, N.; Marinković, J.; Abrevežić, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 291 – 298.
- [97] Smoliński, S.; Zelenay, P.; Sobkowski, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *442*(12), 41 – 47.
- [98] Shingaya, Y.; Ito, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*(12), 299 – 306.
- [99] Kleinert, M.; Cuesta, A.; Kibler, L.; Kolb, D. *Surface Science* **1999**, *430*(1 - 3), L521 – L526.
- [100] Valette, G.; Hamelin, A.; Parsons, R. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2011**, *113.1*, 71 – 89.
- [101] Beltramo, G.; Santos, E.; Schmickler, W. *Langmuir* **2003**, *19*(11), 4723–4727.
- [102] Dogonadze, R.; Kuznetsov, A.; Levich, V. *Electrochimica Acta* **1968**, *13*(5), 1025 – 1044.
- [103] Kuznetsov, A. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *180*(1 - 2), 121 – 139.
- [104] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Physical Review B* **1999**, *59*(11), 7413.
- [105] Vanderbilt, D. *Physical Review B* **1990**, *41*(11), 7892.
- [106] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical review letters* **1996**, *77*(18), 3865.
- [107] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B* **1976**, *13*(12), 5188.
- [108] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*(4A), A1133.

- [109] Facchi, P.; Pascazio, S. *Physical review letters* **2002**, *89*(8), 080401.
- [110] Domke, K. F.; Xiao, X.-Y.; Baltruschat, H. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*(21), 4829–4836.
- [111] Beltramo, G. L.; Koper, M. T. M. *Langmuir* **2003**, *19*(21), 8907–8915.
- [112] Climent, V.; Attard, G.; Feliu, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *532*(1–2), 67–74.
- [113] Tarnowski, D. J.; Korzeniewski, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*(2), 253–258.
- [114] Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*(38), 9863–9872.
- [115] Ruderman, A.; Juarez, M.; Avalle, L.; Beltramo, G.; Giesen, M.; Santos, E. *Electrochemistry Communications* **2013**, *34*, 235–238.
- [116] Beltramo, G.; Santos, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *556*(0), 127–136.
- [117] Juárez, M. F.; Santos, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*(9), 4606–4618.
- [118] Pletcher, D.; Urbina, R. I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *421*(2), 137 – 144.
- [119] Pletcher, D.; Urbina, R. I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *421*(12), 145 – 151.
- [120] Schulz, E.; Salinas, D.; García, S. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*(4), 583 – 586.
- [121] Schulz, E. N.; Ruderman, A.; Soldano, G. J.; García, S. G.; Santos, E. *Electrochimica Acta* **2015**, *178*, 813–822.
- [122] Fletcher, S.; Halliday, C.; Gates, D.; Westcott, M.; Lwin, T.; Nelson, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *159*(2), 267 – 285.
- [123] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; Oxford University Press, 1998.

- [124] Zelenay, P.; Horányi, G.; Rhee, C.; Wieckowski, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, 300(1-2), 499 – 519.
- [125] Wasberg, M.; Hourani, M.; Wieckowski, A. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1990**, 278(1), 425–432.
- [126] Anjos, D.; Rigsby, M.; Wieckowski, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 639(1-2), 8 – 14.
- [127] Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. *Electrochimica Acta* **2000**, 45(15), 2559–2574.
- [128] Sáez, V.; González-García, J.; Iniesta, J.; Frías-Ferrer, A.; Aldaz, A. *Electrochemistry communications* **2004**, 6(8), 757–761.
- [129] Palomar-Pardavé, M.; Miranda-Hernández, M.; González, I.; Batina, N. *Surface Science* **1998**, 399(1), 80 – 95.
- [130] Łosiewicz, B.; Jurczakowski, R.; Lasia, A. *Electrochimica Acta* **2011**, 56(16), 5746–5753.
- [131] Thirsk, H. R.; Harrison, J. A. *A guide to the Study of Electrode Kinetics*; Academic Press, 1972.
- [132] Scharifker, B.; Hills, G. *Electrochimica Acta* **1983**, 28(7), 879 – 889.
- [133] Kibler, L.; Kleinert, M.; Kolb, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467(1), 249–257.
- [134] Heerman, L.; Tarallo, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 470(1), 70 – 76.