



*Síntesis de nanoestructuras
metálicas depositadas sobre
grafito pirolítico altamente
orientado.*

*Estudio de sus propiedades
electrocatalíticas*

Presentada por

Lic. Ana Silvina Fuentes

Ante la Facultad de Matemática Astronomía y Física
para la obtención del grado de Doctora en Física de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

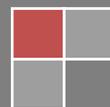
Dirigida por

Dra. Elizabeth Santos

Año 2015



Síntesis de nanoestructuras metálicas depositados sobre grafito pirolítico altamente orientado. Estudio de sus propiedades electrocatalíticas. Esta obra está bajo una [licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/).



“Si supiéramos lo que estábamos haciendo,
no se llamaría investigación”.

Albert Einstein

“Solo trabajando duro puede descubrirse algo”

Richard Feynman

Resumen

La presente tesis doctoral se ha enfocado en la síntesis y diseño de electrodos nanoestructurados de metales nobles como platino, oro y plata (Pt, Au, Ag).

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de diversas nanoestructuras aplicando el método de deposición autocatalítica (espontánea) empleando como soporte Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG) mediante el uso de complejos precursores.

Tras una completa caracterización, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EMPA), se comprobó la estabilidad de las nanoestructuras. Dependiendo de las condiciones experimentales de preparación y de la naturaleza del metal, se obtuvieron diferentes geometrías de las nanoestructuras.

Posteriormente, mediante caracterizaciones electroquímicas se obtuvo una mejor comprensión de los mecanismos que determinan la estabilidad y dinámica de nanoestructuras en un ambiente electroquímico. Simultáneamente se analizó cualitativamente la actividad electrocatalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno utilizando para ello voltamperometría cíclica. También se investigó el rol de la adsorción específica de aniones.

Los resultados permiten confirmar que es posible organizar un mismo sólido metálico en una gran variedad de estructuras, y por lo tanto conferirle nuevas propiedades. El HOPG utilizado como soporte, influye con su topografía, ya que los bordes, escalones y/o defectos favorecen la formación de las nanoestructuras. La actividad electrocatalítica de las nanoestructuras formadas es mayor que la del HOPG. En el caso de las nanoestructuras de Ag se investigó en más detalle la adsorción de aniones (cloruro y bromuro).

Es posible concluir que las nanoestructuras obtenidas de Au, Ag y Pt son candidatas a ser utilizadas como materiales de electrodo para la generación de hidrógeno en medio ácido tal como sugieren los resultados obtenidos.

Palabras Claves: Nanoestructuras – actividad electrocatalítica- propiedades morfológicas- HOPG- Hidrógeno.

Abstract

This doctoral thesis focuses on the synthesis and design of nanostructured electrodes involving noble metals like platinum, gold and silver (Pt, Au and Ag).

During the first phase, the synthesis of diverse nanostructures was carried out applying the autocatalytic (spontaneous) deposition method using complex precursors. Pyrolytic Highly Oriented Graphite (HOPG) was used as supporting material.

After a complete characterization by scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EMPA), the stability of the nanostructures was verified. Different nanostructure geometries were obtained depending on the experimental conditions of preparation and the nature of the metal to be deposited

Later, a better understanding of the mechanisms that determine the nanostructure stability and dynamics in an electrochemical environment was obtained by electrochemical characterizations. Simultaneously, electrocatalytic activity was qualitatively analysed for the hydrogen evolution reaction, using cyclic voltammetry. Also, the role of the specific adsorption of anions was investigated.

The results allow us to state that it is possible to organize the same solid metal in a great variety of structures, and therefore confer it new properties. The HOPG used as support (substrate), influences the topography of these structures since edges, steps and/or faults facilitate nanostructure formation. The electro catalytic activity of formed nanostructures is higher than that of pure HOPG. In the case of Ag nanostructures, the specific adsorption of anions (chloride and bromide) was investigated in more details.

Our results suggest that the nanostructures obtained from Au, Ag and Pt are candidates to be used as electrode materials for the generation of hydrogen in an acid medium, as suggested by the obtained results.

Key words: Nanostructures - electrocatalytic activity - morphological properties - HOPG - Hydrogen.

Agradecimiento

Resulta complicado encontrar las palabras adecuadas para expresar la gratitud debida a tanta gente. Es algo sabido que una tesis doctoral, como trabajo de investigación, no es fruto del esfuerzo de una única persona. Al final, son muchas las personas que de una manera u otra han contribuido para que este trabajo, condensado en este documento, vea la luz.

- ∅ En primer lugar, a mi directora de tesis, Dra. Elizabeth Santos, quiero agradecer cada instante dedicado a este trabajo, su guía y sus consejos.
- ∅ En especial, por tantas horas en este trabajo invertidas, por sus consejos y por su apoyo a lo largo de estos años, quiero dar las gracias a la Dra. Lucia B. Avalor.
- ∅ A los Dres Ezequiel Leiva y Giorgio Caranti por estar como asesores durante todo el desarrollo de mi tesis.
- ∅ A María Fernández Juárez por su colaboración.
- ∅ Quiero expresar mi gratitud a la Facultad de Matemática, Astronomía y Física- UNC. Y a sus investigadores que me recibieron durante mi estancia de investigación y durante la cual tanto pude aprender y me permitieron realizar esta tesis.
- ∅ A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UNCa sobre todo a la Decana Lic. Elina Buenader que me ha permitido crecer.....
- ∅ Quiero agradecer la financiación recibida de SECYT- UNCa a través del proyecto Mejoramiento de la Capacidad Científica de la UNCa (Programa PFDT- Formación de Doctores en Áreas Tecnológicas Prioritarias)- Dependiente de PRH- Código de Proyecto 02/2007- Proyecto Financiado por FONCYT. Periodo 2009-2011 para poder realizar este trabajo.
- ∅ Al Dr. Kozameh por el apoyo y la confianza brindada.
- ∅ A mis compañeros de estudios, compañeros de doctorado Ángel Filippin y Narciso Díaz.
- ∅ A mis compañeros del departamento de Química FACEN- UNCa que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y brindarme toda su experiencia y en especial a Viviana por sus invalorable consejos.

- ☞ A mis amigos de toda la vida Juan y Marcela que me han abierto su hogar y me han brindado mucha contención cuando me encontraba lejos de mi familia. Por las largas charlas y muchos momentos inolvidables como el nacimiento de Martina. Por todas esas cosas buenas que hacen que uno se olvide de problemas y preocupaciones, Gracias.
- ☞ A mi amor y compañero de ruta Luis, somos dos, apoyados el uno al otro, por encima de todo, por ser: valiente, generoso, inteligente y maravilloso. Gracias por tu apoyo incondicional y tu fortaleza en los momentos más oscuros, por conseguir que me ría de todo y de nada, en definitiva, por hacerme feliz. A mi hermosa y bella hija Valentina que ha tenido que soportar que su madre no se encontrara en casa, por su paciencia y entendimiento Gracias por todo, nada sería igual sin Uds. los Amo!!!!.
- ☞ A mis Madre y Padre, Mirna y Beto. A los que todo les debo. De los que he aprendido todo lo realmente importante. Ejemplo de trabajo, principios, humanidad. Seguramente a donde quieras que este papá estarás orgulloso de mi no hay palabras de gratitud adecuadas...
- ☞ A Mis hermanas Eliana y Flavia por su constante apoyo. las quiero!!!!.
- ☞ En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altos y bajos y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

A todos, mis más sinceras gracias!!!!

Ana Silvina Fuentes

Índice

Introducción	- 1 -
Bibliografía.....	- 4 -
CAPITULO I	- 7 -
Marco Teórico	- 7 -
1. I Nanociencia y Nanotecnología.....	- 7 -
1. II Nanomateriales	- 8 -
1. III Síntesis de nanopartículas	- 11 -
1. IV Técnicas en las que se parte de soluciones	- 13 -
1. IV – a Deposición <i>Electroless</i> (sin pasaje de corriente).....	- 13 -
1. IV- b <i>Mecanismo General</i>	- 13 -
1. IV – c Deposición de Desplazamiento.....	- 14 -
1. IV- d Deposición Autocatalítica	- 15 -
1. IV- f <i>Baños en la reducción autocatalítica</i>	- 17 -
1. IV- g <i>Electroless en superficies no catalíticas</i>	- 18 -
1. V Nueva generación de substratos (soportes).....	- 19 -
1. V- a Estructura de los materiales gráfiticos.....	- 19 -
1. V- b Modificación superficial de materiales gráfiticos. Oxidación.....	- 22 -
1. VI Mecanismo de Nucleación y Crecimiento de NPs.....	- 24 -
1. VI - a Proceso de Nucleación en deposición.....	- 25 -
1. VI - b Estado de Coalescencia.....	- 25 -
1. VI - c Crecimiento de NPs.....	- 25 -
Bibliografía.....	- 29 -
CAPÍTULO II	- 34 -
Metodología Experimental	- 34 -
2. I Síntesis de las nanoestructuras por deposición autocatalítica.....	- 34 -
2. I – a Preparación de soluciones	- 35 -
2. II Técnicas de Caracterización	- 36 -

2. II-1 Caracterización Morfológica.....	- 36 -
2. II-1 a Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 36 -
2. II- 1b Microanálisis con sonda de electrones (EPMA o EPMA/EDS)	- 37 -
2. II- 2 Caracterización electroquímica	- 39 -
2. II – 2a Técnicas electroquímicas	- 39 -
2. II- 2b Cinética Electroquímica.....	- 40 -
2. II- 2c Sobrepotencial de trasferencia de carga.....	- 41 -
2. II-2d Caracterización superficial de metales nobles por procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno.....	- 43 -
2. II-2e Voltamperometría cíclica	- 44 -
2. II- 2f Proceso de electroadsorción de oxígeno sobre metales nobles	- 48 -
2. II-2g Cálculo del Área Real de un electrodo.....	- 51 -
2. II. 2h Estimación del Área real del Pt Policristalino.....	- 53 -
2. I-1g Estimación del Área real para el Au Policristalino	- 56 -
2. II- 3 Celda electroquímica	- 58 -
2. II- 3 a Equipamiento utilizado	- 59 -
2. II- 3b Electrodo de referencia	- 60 -
2. II-3c Electrodo de Trabajos	- 61 -
2. II-3d Electrolitos soportes	- 62 -
Bibliografía.....	- 63 -
CAPÍTULO III	- 65 -
Caracterización Morfológica - Resultados y Discusión	- 65 -
3. I - Estudio por SEM de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG)	- 65 -
3. I-1 Estudio por SEM de depósitos de Pt sobre HOPG	- 68 -
3. I-2 Estudio por SEM de depósitos de Au sobre HOPG	- 77 -
3 I-3 Estudio por SEM de depósitos de Ag sobre HOPG	- 85 -
3 I-3a Estudio de depósito Ag/HOPG en solución de NaCl a través de EDS.....	- 93 -
Bibliografía.....	- 95 -
CAPITULO IV	- 97 -

Caracterización electroquímica - Resultados y Discusión.....	- 97 -
4 .I-1 Caracterización Electroquímica de Pt sobre HOPG.....	- 98 -
4. I-2 Caracterización Electroquímica de Au sobre HOPG	- 102 -
4. I-3 Caracterización Electroquímica de Ag sobre HOPG	- 103 -
4. II Estimación del Área real de nanoestructuras de Pt y Au sobre HOPG.....	- 105 -
4. II-1 Estimación del Área real de las nanoestructuras de Pt sobre HOPG.....	- 106 -
4. II- 2 Estimación del área de la nanoestructuras de Au sobre HOPG.....	- 110 -
4. III Determinación de la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de metales nobles	- 112 -
4. III-1 Nanoestructuras de Pt sobre HOPG	- 113 -
4. III- 2 Nanoestructuras de Au sobre HOPG	- 115 -
4. III- 3 Nanoestructuras de Ag sobre HOPG	- 118 -
4. IV Adsorción de Aniones en nanoestructuras de Ag	- 123 -
4. IV- 1 Adsorción de Cl^- y Br^- en Nanoestructuras de Ag	- 124 -
Bibliografía.....	- 129 -
CAPÍTULO V.....	- 127 -
Conclusiones	- 127 -
ANEXO	- 130 -
PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE LA REALIZACIÓN DE TESIS.....	- 130 -
<i>Trabajos en eventos científico-tecnológicos publicados</i>	- 130 -

Introducción

El control dimensional y morfológico en la síntesis de nuevos materiales ha sido un reto importante para el desarrollo de diversas áreas científicas y tecnológicas, particularmente en el campo de la nanotecnología. Esto se debe a que las propiedades de los materiales, y en consecuencia sus aplicaciones, dependen en gran medida de su tamaño y forma, haciéndose más evidente la modificación de su comportamiento físico y químico cuando el tamaño en al menos una dimensión se aproxima a la escala nanométrica, llamándoles nanomateriales [1-2]. En los últimos años gran parte de las investigaciones en materiales se han enfocado al estudio de los nanomateriales o bien, a materiales en los que estas estructuras nanométricas se encuentran dispersas en una fase continua, o ensambladas para formar un material tridimensional nanoestructurado [3-4]. Los estudios se han dirigido al desarrollo de nuevas rutas de síntesis que permitan el control de forma y tamaño durante el crecimiento de las nanoestructuras, implementando nuevas técnicas que puedan ofrecer mayor información de sus propiedades y características estructurales y morfológicas, así como creando nuevos sistemas basados en estos materiales que permitan mejorar o desarrollar nuevas capacidades tecnológicas. Un aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que puedan mantener su tamaño y su forma en función del tiempo. Uno de los métodos más interesantes para su síntesis es la deposición sobre Grafito Piroclítico altamente Orientado (HOPG). El grupo de Penner ha realizado investigaciones sistemáticas para encontrar las condiciones adecuadas para obtener nanopartículas metálicas distribuidas homogéneamente sobre HOPG[5-8], y también nanoalambres dimensionalmente uniformes (NW) sobre los escalones y/o defectos del HOPG [9-13]. Otros grupos también fueron muy activos en este campo [14-24].

Nanoestructuras metálicas sobre HOPG han sido preparadas por diversos métodos, tales como:

- ☞ Deposición química por evaporación (CVD) que utilizan precursores organometálicos [22].
- ☞ Deposición física por evaporación (PVD) en condiciones de temperatura controlada del substrato [13].
- ☞ Deposición espontánea a potencial de circuito abierto (SP - OCP) sumergiendo el HOPG en una solución que contiene iones del metal a ser depositado [6, 18, 22,23].
- ☞ Deposición electroquímica aplicando pulsos de potencial (ED) [5-9, 14, 16, 17,24].

- ☞ Decoración electroquímica de borde de escalón (ESED) [10,11] con el fin de obtener nanoalambres.
- ☞ Desplazamiento galvánico (GD) impulsado por la oxidación concomitante de derivados insolubles [12].

Zoval y colaboradores [5,6,25] observaron que nanopartículas de Pt y Ag pueden ser creadas por ED y que estas nanopartículas (NP) se distribuyen de manera homogénea en toda la superficie del HOPG mientras que utilizando SP-OCP las NP obtenidas se depositan preferentemente sobre los defectos tendiendo a formar estructuras del tipo NW.

En 1975 Wayman y Dearby [26] fueron los primeros en estudiar la distribución de oro sobre HOPG por PVD como una función de la temperatura del substrato. Heyravn y colaboradores investigaron la fase de equilibrio de las partículas de oro depositado sobre grafito y la autodifusión de oro entre islas sobre estas superficies [27]. Deposiciones electroquímicas de oro sobre HOPG también han sido investigadas por Arví y colaboradores [28-29]. Estos autores estudiaron la formación de partículas de oro electrodepositado como una función del potencial de deposición, encontrando que cuando el potencial es mucho más negativo se obtiene un cambio en la forma de las nanopartículas. White y colaboradores [30] estudiaron oro depositado sobre bordes de escalones de HOPG usando AFM y SEM in-situ, concluyendo que las electrodeposiciones de oro sobre el plano superior del substrato son químicamente reversibles.

Algunos de los aspectos fundamentales que se deben tener en cuenta, son la cinética de reacciones electroquímicas, así como las propiedades electrocatalíticas. El comportamiento de electrodos nanoestructurados de metales nobles depende prioritariamente de las características de la superficie expuesta, en particular de la magnitud de su área y su configuración cristalográfica, por lo tanto, una adecuada caracterización superficial no puede ser subestimada. Al respecto, se realizan esfuerzos cada vez más importantes a fin de desarrollar métodos más precisos, destacando significativamente aquellos que se aplican *ex-situ* al sistema [31-32]. Aunque estos métodos proporcionan datos muy precisos, no revelan la morfología real de la superficie ya que los resultados son obtenidos bajo condiciones diferentes al medio ambiente normal del electrodo, y puesto que la mayoría de ellos son de carácter destructivo, esto los hace poco atractivos e inapropiados para determinaciones rutinarias. Por esta razón, es prácticamente una necesidad en la investigación electroquímica efectuar tal caracterización mediante técnicas *in-situ*. En las últimas décadas, los métodos electroquímicos han permitido desarrollar técnicas de caracterización superficial cada vez más

adecuadas, en particular se destacan aquellas empleadas en electrodos constituidos de metales nobles [33-34]. Es sabido que este tipo de electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia la electroadsorción de hidrógeno y oxígeno, lo que ha permitido su caracterización mediante estos procesos [32-33].

La adsorción específica de iones sobre electrodos de metal es otro fenómeno que ocurre en un ambiente electroquímico. Evidencia sobre la adsorción específica fue encontrada en forma experimental hace mucho tiempo, en primer lugar para el mercurio y más tarde para electrodos sólidos [34,35]. Haluros adsorbidos sobre superficies de monocristales han sido extensamente estudiados en forma teórica como experimental en la última década [36-37]. Un ejemplo de esos estudios incluyen adsorción de Cl⁻, Br⁻, I⁻ and F⁻ sobre electrodos monocristalinos de Ag de bajo índice [38-40]. Técnicas electroquímica clásicas [39, 40-42] y técnicas sensibles estructurales tales como electroreflectancia [43], microscopía de efecto túnel (STM) in-situ [44,45], Dispersión superficial de rayos X (SXS) [39, 40,46], etc. fueron empleadas para la caracterización de estos sistemas. Los resultados siempre muestran una clara tendencia para la adsorción específica de iones haluros en los metales, adsorbiéndose más fuertemente el yoduro, y disminuyendo para los otros aniones: I⁻>Br⁻>Cl⁻>F⁻. [37].

Este trabajo propone los siguientes objetivos:

1. Sintetizar nanoestructuras de metales nobles (Pt, Ag y Au) sobre Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG) a través del método de deposición espontánea (deposición autocatalítica).
2. Comprender el proceso de nucleación y crecimiento de las nanoestructuras generadas sobre el HOPG.
3. Realizar un estudio morfológico a las nanoestructuras de Pt, Au y Ag utilizando para ello microscopía de alta resolución
4. Investigar las propiedades químicas de los sistemas constituidos por nanopartículas metálicas incorporadas sobre HOPG (M/HOPG donde M = Pt, Ag y Au). Esto es:
 - ☞ Analizar la actividad catalítica de las nanoestructuras sintetizadas.
 - ☞ Determinar la capacidad que presentan las nanoestructuras en adsorber sales de halogenuros.

Bibliografía

1. C. P. Poole, F. J. Owens, Introduction to Nanotechnology. New Jersey, EUA: Wiley & Sons Inc., (2003).
2. R. Luque, A. Balu, J. Campelo, C. Gonzalez-Arellano, M. J. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero; Tunable shapes in supported metal nanoparticles: From nanoflowers to nanocubes. *Mat. Chem. Phys.* 117, (2009), 408–413,
3. H.S. Nalwa; Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, vol. 1, Weinheim, Germany: Academic Press (2000).
4. C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, A. Camacho, J. A. Ascencio, M. José- Yacamán; Self-Assembling of gold nanoparticles in one, two and three dimensions. *J.of App. Phys. A. Mat. Sci. and Proc.* 70, (2000), 237-243,.
5. J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki and R. M. Penner, *J. Phys. Chem.*100, (1996), 837.
6. J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer and R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* 102, (1998), 1166.
7. H. Liu and R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* 104, (2000), 9131.
8. H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach and R.M. Penner, *Electrochim. Acta* 47, (2001), 671.
9. R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* 106, (2002), 3339.
10. E.C. Walter, B.J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, and R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*106, (2002), 11407.
11. E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, B. J. Murray, K. Inazu, J. C. Hemminger, and R. M. Penner, *Chem. Phys. Chem.* 4, (2003), 131.
12. R. A. W. Dryfe, E. C. Walter, and R. M. Penner, *Chem Phys Chem* 5, (2004), 1879.
13. C. E. Cross, J. C. Hemminger, and R. M. Penner, *Langmuir* 23, (2007), 10372.
14. M. S. El-Deab, T- Sotomura, and T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152, (2005), C 730.
15. A. Hernández Creus, Y. Gimeno, P. Díaz, L. Vázquez, S. González, R.C. Salvarezza, and A.J. Arvía, *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), 10785.
16. T. Brülle, and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 636, (2009), 10.
17. T. Brülle, W. Ju, Ph. Niedermayr, A. Denisenko, O. Paschos, O. Schneider, and U. Stimming, *Molecules*16, (2011), 10059.
18. P. Shen, N. Chi, Kwong-Yu Chan, and D.L. Phillips, *Appl. Surf. Science* 172, (2001), 159.
19. G. Lu, and G. Zangari, *Electrochim. Acta* 51, (2006), 2531.
20. O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov and E. R. Savinova, *Electrochim. Acta*, 48, (2003), 3851.

21. Han-Bo-Ram Lee, S. H. Baeck, Th. F. Jaramillo, and S. F. Bent, *Nano Lett.* 13, (2013), 457.
22. M. Aktary, Ch. E. Lee, Y. Xing, S. H. Bergens, and M. T. McDermott, *Langmuir* 16, (2000), 5837.
23. P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, M.E. Vela, and R.C. Salvarezza, *J. Argent. Chem. Soc.*, 93,(2005), 215.
24. Y. Gimeno, A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, *J. Phys. Chem. B* 106, (2002), 4232.
25. J.V. Zoval, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *Anal.Chem.* 68, (1996), 1585.
26. C. M. Wayman, T. P. Darby, *J. Cryst. Growth* 28, (1975), 53.
27. J. C. Heyraud, J. J. Metois, *Metall. Mater. Acta* 28, (1980), 1789.
28. H. Martin, P. Carro, A.H. Creus, S. Gonzalez, G. Andreasen, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Langmuir* 16, (2000), 2915.
29. H. Martin, P. Carro, A.H. Creus, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Langmuir* 13, (1997),100.
30. C. J. Boxley, H. S. White, T. E. Lister, P. J. Pinhero, *J. Phys. Chem. B* 107, (2003),451.
31. P.N. Ross, Jr. *J. Electroanal Chem.* 76, (1977), 139.
32. C.M. Elliot and R.W. Hlurray, *Anal. Chem.* 4s. (1976), 1247.
33. R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 49, (1974), 217
34. D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 35, (1972), 209
35. O.M. Magnussen, *Chem. Rev.* 102, (2002),679.
36. M. Urbakh and E.Gileadi, Th.Wandlowski, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol.1, (Eds.), VCH-Wiley, Weinheim (2002), p. 383.
37. W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, , 2nd, cap. 7,Ed. Springer. (2010).
38. G. Valette, A. Hamelin, R. Parsons, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie, Neue Folge*,113, (1978), 71.
39. B.M. Ocko, J.X. Wang, Th. Wandlowski, *Phys. Rev. Lett.* 79, (1997),1511.
40. Th. Wandlowski, J.X. Wang, B.M. Ocko, *J. Electroanal. Chem.* 500, (2001), 418.
41. A. Hamelin, B.E. Conway, R.E. White, J.O.M. Bockris, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, , Vol.16, Plenum Press, New York, (1987), p. 1.
42. B.M. Jovic, V.D. Jovic, D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.* 399, (1995),197.
43. C. Franke, G. Piazza, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 34 (1989), 67.
44. G. Aloisi, A.M. Funtikov, T. Will, *J. Electroanal. Chem.* 370, (1994), 297.

45. T. Yamata, K. Ogaki, S. Okubo, Surf. Sci. 369
46. B.M. Ocko, O.M. Magnussen, J.X. Wang, R.R. Adzic, Th. Wandlowski, Physic. 1996, B 221-238.

CAPITULO I

Marco Teórico

1. I Nanociencia y Nanotecnología

La ciencia y la tecnología de los objetos a nanoescala (nanopartículas, capas finas y monomoleculares, fibras delgadas, etc.) fueron materia de estudio mucho tiempo antes de la instauración de los términos “nanociencia” y “nanotecnología”, que surgieron recién a mediados de la década del '70 [1]. A modo de ejemplo, el desarrollo y manipulación de metales y aleaciones durante siglos involucró tratamientos mecánicos y de calor, generando propiedades especiales de resistencia debido a la formación de nanoestructuras [2]. Si bien antiguamente los artesanos metalúrgicos buscaban mejorar sus productos a base de prueba y error, ciertamente podían reproducir sus resultados, constituyendo una verdadera tecnología. Por otro lado, las primeras nociones de la ciencia en la nanoescala pueden relacionarse con los experimentos de Michael Faraday sobre las propiedades ópticas del oro coloidal, en los cuales relaciona los fenómenos observados con el tamaño del material [3].

Hoy en día, el término nanociencia se utiliza para describir los campos interdisciplinarios de la ciencia que se dedican al estudio de fenómenos y estructuras que sólo aparecen a escala nanométrica. La diversidad de aplicaciones y la complejidad de los problemas abordados implican la participación de físicos, químicos, biólogos, bioquímicos, farmacéuticos y representantes de otras disciplinas. La nanociencia, entonces, consiste en el estudio de materiales y sistemas cuyas dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm en, al menos, una dirección. Las propiedades de los sistemas nanoscópicos están relacionadas con su composición y estructura particular. La primera mención de algunos de los conceptos característicos de la nanotecnología tuvo lugar en “There’s plenty of room at the bottom” (“Hay mucho lugar en el fondo”), una charla dada por el físico Richard Feynman (**Figura 1.1**) en la American Physical Society en un encuentro en Caltech el 29 de diciembre de 1959. Feynman describió allí un proceso mediante el cual logró manipular átomos y moléculas individuales infiriendo que al cambiar la escala variaría la magnitud de varios fenómenos físicos. La gravedad sería menos importante, la tensión superficial y las fuerzas de Van der Waals cobrarían mayor relevancia, etc [4].

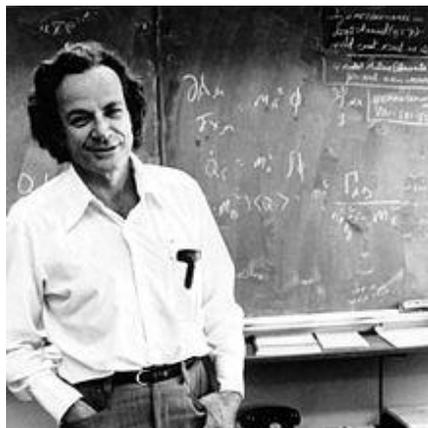


Figura 1.1: Richard Feynman, Premio Nobel de física en 1959[5].

Sin embargo, al plantear esta visionaria propuesta el principal interrogante era cómo lograr la manipulación, o bien, cómo controlar la organización de los átomos y moléculas en la preparación de nuevos materiales y dispositivos.

La nanotecnología ha cobrado gran importancia en los últimos años debido al rápido desarrollo de técnicas tanto para la síntesis, la caracterización de materiales, como para la fabricación de dispositivos en nanoescala. Estos son utilizados para mejorar las propiedades de los materiales aplicados en diversos campos incluyendo la medicina [6], electrónica [7-10], química [11-12], biotecnología [13] e ingeniería [14]. El esfuerzo constante en los diversos campos de aplicación impacta directamente en el desarrollo de nuevos materiales encaminados a crear nuevas tecnologías que permitan obtener por ejemplo, catalizadores más eficientes, medicamentos más efectivos y circuitos electrónicos miniaturizados más rápidos, por mencionar algunos. Estas son las razones fundamentales de la importancia actual de la nanotecnología, ya que los materiales presentan propiedades sorprendentes en la escala nanométrica [15].

1. II Nanomateriales

La definición de un material a escala nanométrica llamado “nanomaterial” está estrechamente ligada, también, a las especiales propiedades que éstos poseen. Tanto las propiedades físicas como las químicas de los nanomateriales son muy diferentes a la de los respectivos materiales con dimensiones macroscópicas [62]. En general, la reactividad química aumenta significativamente con

la disminución del tamaño de la nanopartícula [16]. Esto se debe a que, entre otras causas, la disminución de la partícula aumenta a razón superficie / volumen de la estructura. Una relación de la superficie de las nanopartículas (medida como el número de átomos de la misma) con el número total átomos de se muestra en la **Tabla 1.1**, en la cual se observa que con partículas pequeñas (pocos átomos totales) existe una gran superficie (casi todos los átomos están en la superficie). Al aumentar 200 veces el número total de átomos, el cociente superficie / volumen, disminuye a la mitad.

Tabla 1.1: Relación entre tamaño de nanopartículas y el número de los átomos en la superficie*.

Número Total de Átomos del aglomerados	Átomos de superficie (%)
13	92
55	76
147	63
309	52
561	45
1415	35

*Tomado de Ch. P. Poole, F. J Owens, "Introducción a la Nanotecnología", Reverte, 2007, pág. 16

La cantidad de átomos superficiales está en directa relación con la nanocatálisis. En relación a esto, se puede observar que los nanomateriales presentan actividad catalítica superior a la respectiva usando un catalizador con tamaño más grande [17], aún considerando el área real expuesta. El efecto del tamaño también modifica las propiedades magnéticas de los materiales, ya que las moléculas que poseen un magnetismo normal, podrían exhibir un comportamiento súper-paramagnético en su forma nanoestructurada [18].

La nanotecnología ha desarrollado rápidamente la producción de materiales nanoestructurados, lo que ha tenido como consecuencia la existencia de un gran número de aplicaciones para dichos materiales. Algunas de ellas se indican a continuación [19]:

- ☞ Sensores de gases destinados a detectar la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos y aromas que caracterizan la calidad de bebida y productos alimenticios.
- ☞ Sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia para la conversión de la energía solar.
- ☞ Nuevos materiales con una elevada relación resistencia/masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medio de transporte.
- ☞ Embalajes de productos alimenticios con mejores características de barrera de penetración de gases y capacidad de indicar el estado de conservación.
- ☞ Técnicas para la realización de análisis clínicos y genéticos con mínimas cantidades de muestras y en tiempo real.
- ☞ Cosméticos, en especial para la protección contra la radiación solar.
- ☞ Materiales para la filtración y catálisis de hidrocarburos y otras sustancias.
- ☞ Revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste.
- ☞ Herramientas de corte de altísima tenacidad y fragilidad reducida.
- ☞ Pantallas de video más livianas y funcionales basadas en la electrónica de polímeros.
- ☞ Nuevas prótesis en implantes para colocación in vivo.

El estudio de nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos posee un gran interés gracia a sus propiedades ópticas [20], eléctricas [21] y catalíticas [22]. Así las propiedades atípicas que muestran las nanoestructuras metálicas abren un amplio abanico de aplicaciones [23]. De ahí que sea objeto de estudio en multitud de laboratorios de todo el mundo.

En el caso de metales nobles como el platino juega un importante papel en algunas aplicaciones industriales [24]. Este metal, es tradicionalmente utilizado como un catalizador, siendo un claro ejemplo de esto, las hidrogenaciones [25]. El Pt sirve como catalizador en la reducción de contaminantes de gases expulsados en la combustión de gasolinas en automóviles, en la síntesis industrial de ácido nítrico (desde la descomposición del petróleo) y en celdas de combustible de intercambio protónico [26]. Todas estas aplicaciones usan Pt finamente dividido [27]. También se ha establecido que la reactividad y selectividad de nanoestructuras de Pt, en catálisis es altamente dependiente del tamaño y morfología de las nanopartículas de Pt [28-32]. En este contexto los planos cristalinos expuestos a la superficie de las nanopartículas son cruciales en la actividad

catalítica [31-34]. Es así que, mucha investigación en este campo se ha centrado en nuevos métodos de fabricación de nanopartículas de Pt con tamaños y morfologías adecuadas [35-36].

Las nanopartículas de oro suscitan un gran interés tanto por sus propiedades como por sus posibles aplicaciones [37]. Han sido ampliamente estudiadas tanto desde el punto de vista de sus propiedades químicas: reconocimiento molecular [37-42], reactividad [43,44], o de sus propiedades físicas: ópticas [45], electroquímicas [46] o electrostáticas [47]. Por último, la catálisis [48,49] es uno de los campos de aplicación más interesantes para las nanopartículas de oro.

En cuanto a las nanopartículas de plata, tienen especial interés debido principalmente a su reconocido efecto bactericida [50-52]. Su uso como agente bactericida ha sido extenso en higiene y desinfección de dispositivos médicos, tratamientos de agua [51] y en la industria textil [52]. Desde el punto de vista químico sus propiedades ofrecen la posibilidad de usarse como sensores [53], mientras que sus propiedades ópticas ofrecen la posibilidad de utilizarse como dispositivos electroluminiscentes o marcadores biológicos [54-56]. La actividad catalítica de las nanopartículas de plata también ha sido objeto de estudio [47].

1. III Síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba» [57,58]. La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden estar soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas [59].

Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son [57,58]: a) La evaporación térmica, que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa

el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada. b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas. c) La preparación de conglomerados gaseosos, utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra- alto vacío.

De los métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” los más representativos de esta aproximación son [57,58]: a) El método coloidal, este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. El tamaño de las partículas en una solución coloidal suele oscilar en el intervalo de nanómetros, por ello que es un método eficiente de producción de nanopartículas. b) Reducción fotoquímica y radioquímica, se basan en la síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radioquímica utiliza energías de 10³-10⁴ eV. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. c) Método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente.

1. IV Técnicas en las que se parte de soluciones

Dentro de los métodos de abajo hacia arriba se encuentra la síntesis química, donde los métodos de preparación de nanopartículas en disolución son los más estudiados. En este ámbito, la mayor parte de los métodos consisten en provocar una reducción química de las correspondientes sales metálicas mediante el empleo de un agente reductor, agente estabilizante, disolvente, etc. Esto ha dado lugar a un amplio abanico de métodos sintéticos de nanopartículas de metales u óxidos.

1. IV – a Deposición *Electroless* (sin pasaje de corriente)

La deposición *electroless* es una técnica, a través de la cual se obtienen depósitos metálicos mediante una reacción redox, que tiene lugar en el seno de la disolución entre los iones del metal a depositar y el agente reductor, sin el aporte de corriente externa. El recubrimiento sólo se forma sobre la superficie del sustrato a recubrir y no en toda la extensión que esté en contacto con la solución (ej: las paredes del recipiente donde se produce la reacción). El proceso de metalización es autocatalítico, ya que una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción.

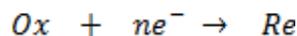
El término *electroless* fue utilizado por primera vez por Brenner y Riddell [60] en 1946, los cuales llegaron a conseguir las mejores condiciones para obtener recubrimientos de aleaciones de níquel y cobalto sin utilizar una fuente externa de corriente eléctrica. Realmente, los primeros depósitos de níquel se obtuvieron en la primera mitad del siglo XX. En 1916, Roux [61] realizó la primera patente del baño de metalización, no obstante, dicho baño no era estable y formaba depósitos sobre cualquier superficie en contacto con la solución. A principios de la segunda mitad del siglo XX aparecen las primeras aplicaciones comerciales para recubrimientos de cobre obtenidos mediante la técnica de *electroless* [62].

1. IV- b Mecanismo General

Basados en la definición anterior, la deposición *electroless* es un proceso puramente químico, que involucra procesos de óxido-reducción. Desde el punto de vista termodinámico este proceso es espontáneo cuando el cambio en la energía libre es menor a cero:

$$\Delta G < 0 \quad (1.1)$$

Dada una reacción genérica de óxido - reducción del tipo:



Esta condición se cumple si:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Re]}{[Ox]} < 0 \quad (1.2)$$

donde:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (1.3)$$

Siendo ΔG° la variación de la energía libre de Gibbs estándar, K la correspondiente constante de equilibrio para la reacción dada, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, [Ox] es la concentración de la especie oxidada y [Re] la concentración de la especie reducida.

La relación que existe entre la energía libre y el potencial eléctrico o redox es a través de:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (1.4)$$

donde F es la constante de Faraday y n es el número de electrones transferidos.

La ecuación (1.4) se cumple en un proceso *electroless* solamente si $\Delta E > 0$ [63].

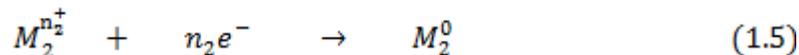
Existen dos principales tipos de deposición *electroless* en metales:

- ∅ Deposición de desplazamiento.
- ∅ Deposición autocatalítica.

1. IV – c Deposición de Desplazamiento

La deposición de desplazamiento es también llamada galvánica o galvanizado por inmersión. En este proceso los metales menos nobles (M_1) son inmersos en una solución que contienen iones

($M_2^{n_2^+}$) de metales más nobles, la reducción de estos iones tienen lugar de acuerdo a la siguiente reacción:

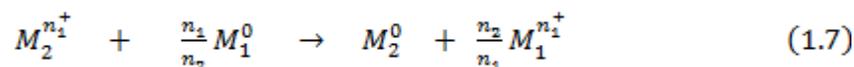


Y en consecuencia, la deposición del metal M_2 es fuerte generando una lámina en la superficie de los metales menos nobles M_1 [63].

La otra reacción que ocurre es la disolución del metal menos noble M_1^0 , por ejemplo:



En este paso, si combinamos la ecuación (1.5) y (1.6), la deposición de desplazamiento o galvánica puede describirse como:



Este proceso es utilizado exitosamente en el uso de la producción de superficies con propiedades catalíticas principalmente en la industria de la electrónica, de la biomedicina o industrias de alta tecnología. [63].

1. IV- d Deposición Autocatalítica

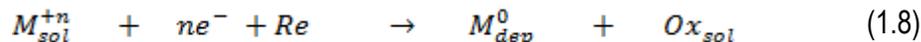
Por ser la reducción autocatalítica la técnica que se asemeja a la utilizada en el presente trabajo de investigación, se considera conveniente dedicarle un apartado más amplio, con el fin de describir con más profundidad tanto sus mecanismos como las posibles aplicaciones.

La reducción autocatalítica ocurre mediante un mecanismo electroquímico, en el cual las reacciones catódica y anódica se producen en forma simultánea, donde ambos procesos tienen lugar en el mismo electrodo. La reacción catódica da lugar a la deposición del metal por reducción de los iones metálicos presentes en el baño de metalización, mientras que la reacción anódica consiste en la

oxidación del agente reductor [64,65]. Las condiciones electroquímicas para que tenga lugar la deposición del metal son influenciadas por dos factores:

- ☞ Los potenciales de reducción de los reactantes. El agente reductor debe tener un potencial menor que el potencial del metal a depositar.
- ☞ La cinética de la reacción. Las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción deben ser las adecuadas, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo, uniforme y libre de porosidad provocada por la existencia de burbujas de hidrógeno en el interior del depósito.

Así, la reacción global de la reducción autocatalítica puede describirse como la combinación de las dos reacciones antes mencionadas:

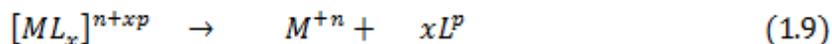


donde M_{sol}^{+n} son los iones del metal en una solución precursora o compleja (es decir que posee agente acomplejante), M_{dep}^0 el metal en estado sólido y Ox_{sol} es el producto de oxidación del agente reductor Re .

A-Reacción Catódica

La velocidad a la que tiene lugar la reacción catódica va a estar condicionada por 3 factores, la concentración tanto de los iones metálicos como del agente acomplejante utilizado, el pH del baño de metalización y el tipo y concentración de los aditivos presentes en dicho baño. Los iones metálicos suelen estar acomplejados con un ligando L, siendo la función principal del agente acomplejante la de reducir la concentración de los iones metálicos libres en el medio, evitando su precipitación en el seno de la disolución. Por tanto, la reacción catódica implica la reducción de los iones acomplejados del metal pudiendo describirse el mecanismo a través de dos etapas:

- ☞ Formación de las especies electroactivas, M^{+n} , por disociación del complejo $[ML_x]^{n+xp}$:



donde p es la carga del ligando L , n es la carga del ión metálico y $(n + xp)$ es la carga del ión metálico acomplejado.

☞ Transferencia de carga desde la superficie catalítica a la especie electroactiva M^{+n} :



B. Reacción Anódica

El principal factor que influye en la velocidad de oxidación del agente reductor es el pH. Los iones OH^- participan en la reacción de transferencia de carga, por lo que el efecto del pH es muy significativo. La reacción de oxidación del agente reductor ocurre a través de dos pasos elementales:

☞ Formación de las especies Red^n , normalmente a través de un intermediario Red' :



☞ Transferencia de las especies electroactivas a la superficie catalítica :



1. IV -f Baños en la reducción autocatalítica

Para formular un baño adecuado, con el fin de conseguir la correcta deposición de los metales, es preciso tener en cuenta los componentes químicos, siendo los más influyentes, tanto en la deposición como en la morfología del depósito obtenido, los siguientes [66,67]:

☞ Los iones metálicos son introducidos en el baño en forma de sales metálicas, proporcionando el metal a depositar sobre la superficie del sustrato. Una alta concentración de iones metálicos favorece la velocidad de deposición, pero en contrapartida, la estabilidad del baño puede verse comprometida.

- ☞ El agente reductor reduce los iones metálicos de la disolución a su estado atómico. La característica primordial que debe cumplir un agente reductor, utilizado en un baño autocatalítico, es la de ser capaz de reducir al ion metálico a su estado atómico y no reducirlo meramente a un compuesto intermedio, y al mismo tiempo, debe dejar actuar al metal como autocatalizador, permitiendo que la reacción se produzca autocatalíticamente.
- ☞ El agente o los agentes acomplejantes deben evitar la formación de hidróxidos metálicos y su posterior precipitación, ya que se trabaja en un medio fuertemente alcalino. En el caso de trabajar en medios ácidos con un agente reductor estable en ese medio, los agentes acomplejantes evitarán la formación de lodos procedentes de las sales de metal insolubles, actuando como un regulador de pH o tampón.

1. IV- g *Electroless en superficies no catalíticas*

Se conocen como sustratos no catalíticos a cualquier material metálico, polimérico, cerámico o compuesto que sea incapaz de catalizar la reacción de reducción, la cual es imprescindible para llevar a cabo el proceso de *electroless*. Esta característica hará necesario realizar previamente un tratamiento superficial del sustrato a recubrir [65-70].

En primer lugar se realiza una etapa de pretratamiento o de oxidación superficial, con la cual se pretende eliminar los posibles agentes contaminantes de la superficie tales como lubricantes, partículas procedentes del proceso de fabricación del material, óxidos y productos de corrosión. Con este pretratamiento además de limpiar, se consigue modificar ligeramente la superficie del sustrato, mejorando así la mojabilidad y adhesividad entre el material base y el recubrimiento. Así mismo, se consigue un aumento de la rugosidad superficial, aumentando los puntos de anclaje para las especies que actúan como activadores.

La etapa de activación es quizás la más importante de todo el proceso de *electroless*, ya que con ella se consigue hacer catalítica la superficie del sustrato mediante la producción de pequeños defectos, los cuales actúan como centros activos facilitando la deposición del metal. El sustrato que forma estos centros activos tiene que tener orbitales parcialmente ocupados, que le permitan generar enlaces con el agente reductor adsorbido en la superficie del sustrato durante la etapa de metalización.

1. V Nueva generación de sustratos (soportes)

Los materiales nanoestructurados han ocupado un lugar fundamental en la catálisis desde hace muchos años, incluso antes del reconocimiento de la nanotecnología. La nanotecnología asimismo, ha contribuido al desarrollo de nuevos soportes basados en materiales de dimensiones nanométricas con geometrías diferentes como: nanopartículas, nanotubos, nanoalambres, nanobarras, etc. Particularmente, los nanotubos han despertado el interés en diversas áreas científicas, gracias a sus novedosas propiedades: elevada dureza, extraordinaria resistencia mecánica, alta relación longitud/radio, elevada área superficial y estructura altamente porosa, entre otras. Después del reconocimiento de la existencia de los nanotubos de carbono en 1991 [70], un gran número de estudios se han enfocado en la obtención de otros materiales nanométricos tubulares, entre los que se pueden mencionar: óxido de silicio, nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de galio, óxido de titanio, como así también el uso de materiales grafiticos. El tipo de soporte es de crucial importancia para obtener nanopartículas metálicas altamente dispersas que puedan mejorar el desempeño de los catalizadores en una reacción de interés.

1. V- a Estructura de los materiales grafiticos

Grafito y Grafeno

Tanto la estructura como las propiedades del grafito son una consecuencia directa de la hibridación sp^2 del átomo de carbono. El grafito presenta una estructura laminar en la cual cada una de las láminas es conocida como grafeno. Éste está compuesto por átomos de carbono formando una red hexagonal plana. El grafeno es un material puramente bidimensional que puede ser considerado como el constituyente básico de los materiales de carbono grafiticos (basados en la hibridación sp^2), desplegando una completa variedad dimensional, desde los fullerenos tridimensionales hasta el grafito tridimensional, pasando por los nanotubos unidimensionales [71-72]. Debido a las excelentes propiedades que exhibe, el grafeno es considerado como un material muy prometedor en gran número de aplicaciones.

Cuando se produce esta hibridación, cada átomo de Carbono se une a otros tres mediante enlaces covalentes fuertes ($524 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [72]), denominados σ (sigma). Estos enlaces dan lugar a una red

hexagonal plana de átomos de carbono con distancias entre primeros vecinos de 1,42Å. El orbital p no hibridado se superpone con los de los tres átomos vecinos, formándose una banda de orbitales ocupados π (pi) conocida como banda de valencia, así como una banda de orbitales vacío π^* (pi antienlazante), denominada banda de conducción. Las propiedades eléctricas de los materiales grafiticos están en gran parte determinadas por los electrones π deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano. Debido a la ausencia de enlace químico en la dirección perpendicular al plano, las interacciones en esta dirección son muy débiles. A esta red plana de átomos de carbono, que constituye la unidad estructural básica de los materiales grafiticos, se la conoce como grafeno. Mediante el apilamiento de dos láminas de grafeno se obtiene una bicapa de grafeno con una separación de ~0,34 nm entre capas. Esta separación es relativamente grande debido a que el acoplamiento entre las capas, que surge de la interacción de van der Waals entre los átomos de ambas [73], es comparativamente débil (7 KJ.mol⁻¹ [73]). Aun así, la interacción entre las bandas π y π^* de ambas láminas confiere a la bicapa de grafeno características electrónicas claramente diferenciadas de las del grafeno. En el apilamiento de las dos láminas, los átomos de ambas no coinciden en las mismas posiciones, sino que generalmente las láminas se encuentran ligeramente desplazadas (o de manera equivalente, rotadas 60° con centro en uno de los átomos de carbono) entre sí, de modo que bajo el centro de cada uno de los hexágonos del grafeno superior se encuentra un átomo de carbono del inferior. Esto genera una asimetría entre dos posiciones diferenciadas de los átomos de carbono, puesto que únicamente la mitad de los átomos de una capa posee vecinos en la misma posición de la capa adyacente (posición α), mientras que el resto se encuentra sobre el centro de un hexágono (posición β) (**ver Figura 1.2 a**). Si se continúa el proceso de apilamiento, caben dos posibilidades para la posición que puede ocupar la tercera capa. Si etiquetamos las dos capas existentes como A y B, la nueva capa puede ser o bien de tipo A, obteniéndose una secuencia ABA (**Figura 1.2 b**), o bien puede estar de nuevo desplazada (o, equivalentemente, rotada 60° respecto a una de las capas anteriores con centro en uno de los átomos que no presenta vecino en la otra capa) formando un nuevo tipo de capa (C), obteniéndose así una secuencia ABC (**Figura 1.2 c**) (nótese que debido a la simetría de la red, una cuarta capa rotada un ángulo múltiplo de 60° sería equivalente a alguna de las capas ya existentes, de modo que no existe capa D). Estos dos tipos de secuencia dan origen a los apilamientos del grafito de tipo Bernal (ABAB), el más común y estable, y de tipo romboédrico (ABCABC). Las propiedades de las

estructuras cristalinas obtenidas mediante el apilamiento sucesivo de grafenos dependen en gran medida del número de capas, pudiendo distinguirse hasta tres tipos distintos de materiales pseudo bidimensionales con propiedades diferenciadas: grafeno, grafeno bicapa y grafeno multicapa [71-74].

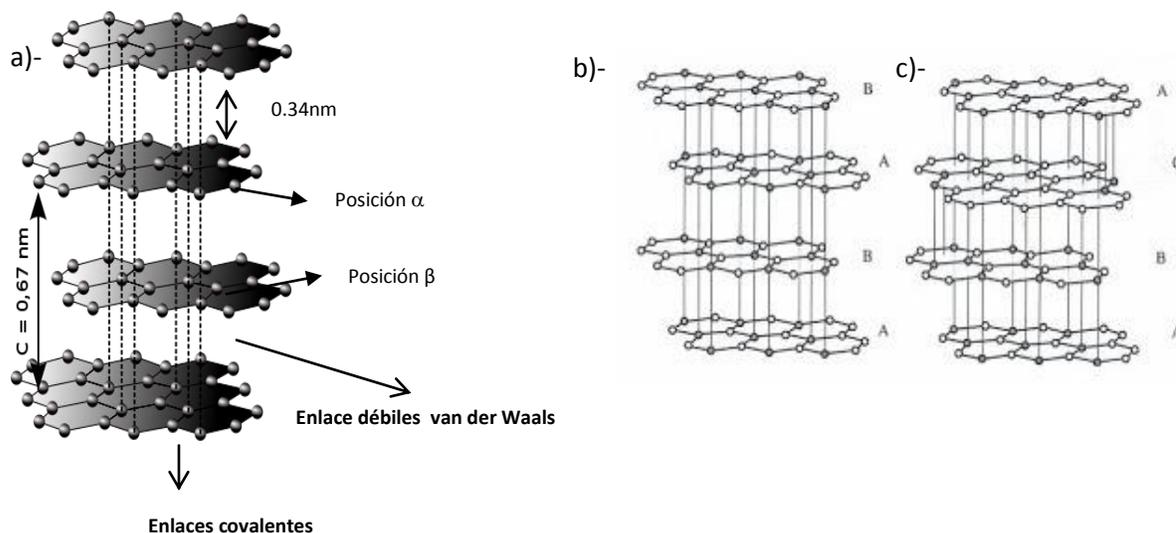


Figura 1.2: a) Estructura del grafito: b) apilamiento de tipo Bernal c) apilamiento ABC o romboédrico. [76].

Grafito

El grafito natural, un material abundante en diversas regiones del mundo, se ha empleado desde tiempos remotos, aunque hasta 1855 no fue identificado como una de las formas alotrópicas del carbono. Sin embargo, este grafito contiene numerosas imperfecciones e impurezas, por lo que, a pesar de su abundancia, para ciertas aplicaciones se hace necesario la producción de grafito de origen sintético de mayor cristalinidad. Existen diferentes maneras de producir grafito sintético, entre las que se destacan la grafitización de carbón no grafitico, el depósito químico en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas y la cristalización de metales fundidos saturados con carbono (grafito Kish). Es posible obtener grafito de una gran perfección cristalina efectuando una pirólisis de hidrocarburos a elevadas temperaturas (>2000 °C), seguido de un tratamiento térmico de grafitización del carbono pirolítico resultante a temperaturas que superan los 2700°C, y por lo

general a presiones elevadas [72]. Al grafito así obtenido se le denomina grafito pirolítico altamente ordenado/orientado, conocido por sus siglas en inglés como HOPG (Highly Ordered/Oriented Pyrolytic Graphite). Este material es un agregado de monocristales de grafito de grandes tamaños (generalmente unas pocas micras a lo largo del plano basal, y 100 nm según la dirección c), y con una baja desviación angular de los cristales según el eje c ($< 1^\circ$). Debido a su peculiar estructura laminar y a las débiles interacciones que se producen entre los planos de grafeno, el grafito (así como los materiales grafiticos en general) posee un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de si éstas son medidas a lo largo del plano basal o en la dirección perpendicular a éste [73]. Atendiendo a su estructura electrónica, el grafito es un semimetal, con un *band-gap* nulo y una pequeña densidad de estados en el nivel de Fermi. De este modo, es un buen conductor eléctrico, gracias a la gran cantidad de electrones deslocalizados que existen entre las láminas. Estos electrones son libres para moverse a lo largo del plano basal pero no en la dirección perpendicular, debido a la relativamente elevada separación entre planos. Por esto, el grafito puede considerarse como un conductor a lo largo del plano basal (resistividad $2,5 - 5,0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) mientras que en la dirección perpendicular a éste la resistividad que presenta es típica de un material aislante ($0,15 \Omega \cdot \text{cm}$) [73]. Las propiedades térmicas y acústicas también presentan un elevado grado de anisotropía, debido a que los fonones son capaces de propagarse muy rápido en las direcciones paralelas al plano basal gracias a los fuertes enlaces covalentes. Por el contrario, su velocidad en la dirección perpendicular al plano decrece significativamente. De este modo, en el plano AB el grafito puede considerarse como un buen conductor térmico (390 W/m.K a 300 K), mientras que en la dirección c es considerado un buen aislante térmico (2 W/m.K a 300 K) [73].

El grafito se emplea en diversas aplicaciones prácticas desde hace varios siglos. Entre sus aplicaciones industriales se destaca su empleo para la fabricación de electrodos, como material refractario y lubricante, así como moderador de neutrones en reactores nucleares.

1. V- b Modificación superficial de materiales grafiticos. Oxidación

La modificación superficial controlada de materiales carbonosos presenta un considerable interés en gran número de disciplinas, como pueden ser la electroquímica, la bioquímica o la electrónica.

Nuevamente se vuelve a manifestar la gran anisotropía de estos materiales, que en términos químicos se traduce en grandes diferencias en las reactividades químicas. Así, el plano basal del grafito (001) es químicamente muy inerte, con una energía superficial muy baja ($0,1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$), debido a la pequeña densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Por el contrario, la energía superficial es de unos $5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ en los planos prismáticos (100) y (110) [73]. Estos planos prismáticos no solo existen en las terminaciones de los planos basales, sino también en defectos estructurales de la red grafitica como pueden ser vacantes o dislocaciones, de modo que es posible ajustar la reactividad de una superficie basal mediante la introducción controlada de defectos. La baja reactividad del plano basal prístino convierte al grafito puro en uno de los materiales más inertes químicamente hablando, resistente a la mayoría de ácidos y gases corrosivos. Sin embargo, la resistencia química del grafito es menor frente a los elementos de la columna VI de la tabla periódica, y en particular frente al oxígeno y los compuestos oxigenados [73]. Por ello, la oxidación constituye uno de los métodos más efectivos de modificación superficial de los materiales grafiticos. La oxidación del grafito en presencia de oxígeno molecular comienza por encima de $350 - 400^\circ\text{C}$, temperaturas a las cuales a los carbonos en posiciones no basales se fija oxígeno, formándose funcionalidades oxigenadas que posteriormente pueden desorberse en forma de CO y CO_2 . Por debajo de 700°C la oxidación se produce exclusivamente en posiciones no basales (vacantes, dislocaciones, límites de grano, etc.), donde existen enlaces sp no saturados o distorsionados que dan lugar al citado incremento de la reactividad [76]. Cuando la temperatura supera los $700 - 875^\circ\text{C}$ (probablemente dependiendo del grado de cristalinidad del grafito), también las posiciones basales resultan oxidadas [77-79]. La oxidación térmica con oxígeno resulta ser un proceso altamente selectivo que da lugar a la formación de estructuras reconocibles, como pueden ser agujeros monocapa en la superficie, debido a la desorción de átomos de carbono como CO/CO_2 preferencialmente en defectos. La oxidación también conduce a la formación de diferentes grupos funcionales oxigenados, los cuales se unen en su mayoría a posiciones no basales [80]. La presencia de estas funcionalidades influye en las propiedades superficiales del material. Además del oxígeno molecular, otros compuestos oxigenados resultan efectivos en la oxidación de materiales grafiticos. Entre ellos se destacan el oxígeno atómico y el ozono, los cuales suelen ser mucho más reactivos que el oxígeno molecular, de manera que se pueden efectuar oxidaciones a menores temperaturas [77, 79-81]. En el caso de grafitos muy perfectos, como el HOPG, resulta posible determinar los efectos de las oxidaciones/modificaciones en su estructura a escala atómica, al menos durante las etapas iniciales,

empleando microscopías de proximidad. Esto es debido al alto grado de cristalinidad del material, que permite observar minúsculos cambios estructurales. De esta manera, es posible estudiar los distintos tipos de defectos puntuales que se introducen en el material por el tratamiento. Entre los defectos más comunes introducidos por las oxidaciones en materiales grafiticos se destacan las vacantes atómicas y la implantación de distintos tipos de especies intersticiales. El conocimiento del tipo específico de defecto producido, así como de su evolución durante el proceso de oxidación, proporciona información sobre el modo en el que opera el tratamiento. De esta manera resulta posible identificar el tipo de ataque que se está produciendo y estudiar su dependencia con los parámetros de operación, pudiendo adecuar el tratamiento dependiendo de la aplicación concreta.

1. VI Mecanismo de Nucleación y Crecimiento de NPs

La formación de núcleos y su crecimiento posterior, son procesos independientes en que se basa la síntesis de las NPs y son los principales responsables de los cambios en parámetros como estructura, forma, tamaño y composición y, consecuentemente, en las propiedades.

Un proceso de deposición de NPs comprende tres pasos fundamentales que son la producción de una especie atómica, molecular o iónica adecuada; el transporte de las especies hasta el sustrato y la condensación de las especies en el sustrato ya sea directamente o por una reacción química o electroquímica para así formar un sólido [82]. En la **Figura 1.3**, se pueden observar las diferentes etapas en el crecimiento de NPs.

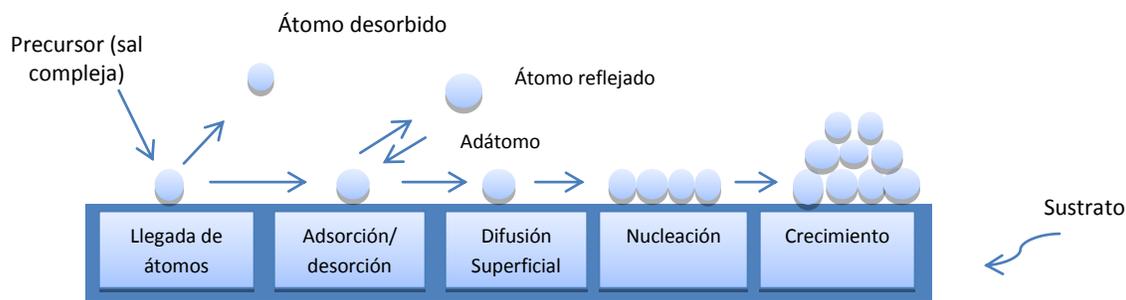


Figura1.3: Etapas de crecimiento de NPs [82].

1. VI - a Proceso de Nucleación en deposición

Si los parámetros de depósito son tales que un conglomerado colisiona con otra especie adsorbida antes de que sea desorbida, éste comienza a crecer hasta un tamaño crítico, se vuelve termodinámicamente estable y se dice que la barrera de nucleación ha sido superada. Así se consigue el crecimiento de conglomerado en tamaño y número hasta lograr una densidad de nucleación que junto con el tamaño promedio del conglomerado dependen de parámetros tales como la energía de las especies que inciden, la tasa de incidencia, las energías de activación, de adsorción, desorción, difusión térmica, y la temperatura, topografía y naturaleza química del sustrato.

El crecimiento del conglomerado puede ser por difusión superficial de las especies adsorbidas, caso en el que crece paralelo al sustrato, pero también puede crecer perpendicularmente si las especies inciden directamente. En general, el crecimiento es más rápido lateralmente que perpendicularmente y el conglomerado resultante se denomina isla [82].

1. VI - b Estado de Coalescencia

En el estado de coalescencia, pequeñas islas comienzan a coalescer con otras reduciendo el área superficial libre del sustrato. Esta tendencia a formar islas grandes se llama aglomeración y se incrementa con el aumento de la movilidad superficial de las especies adsorbidas por ejemplo aumentando la temperatura. Así se van formando grandes islas dejando pequeños espacios de sustrato sin cubrir pasando de una estructura de islas discontinuas a una estructura de red porosa [82].

1. VI - c Crecimiento de NPs

El proceso de crecimiento puede resumirse como un proceso de nucleación, difusión superficial y crecimiento controlado de los núcleos tridimensionales, formación de una estructura de red y su relleno posterior para eventualmente formar una película continua. Dependiendo de los parámetros termodinámicos del proceso, la superficie del sustrato y la nucleación inicial, los estados de crecimiento pueden describirse en tres modos [82]:

Modelo Volmer-Weber

La nucleación de las NPs ocurre en la forma de un conglomerado tridimensional sobre la superficie del sustrato y tanto el número de conglomerados como el tamaño de éstos aumenta formando islas hasta que coalescen con otros para formar una película continua. Esto ocurre cuando la NP y el sustrato están formados por materiales similares o bien tienen una estructura cristalina diferente. El crecimiento de la isla prevalece cuando los átomos de las NPs interactúan más fuertemente entre ellos que con el sustrato, de acuerdo con la relación entre la energía de adsorción E_{ads} y la energía de enlace E_{enl} .

$$E_{ads}/E_{enl} \begin{cases} < 1 \rightarrow \text{Núcleos} \\ > 1 \rightarrow \text{Monocapa} \end{cases}$$

Se pueden distinguir varias etapas de evolución durante el crecimiento:

- ∅ Nucleación: A partir de los átomos que llegan a la superficie se forman agregados de átomos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada (dislocaciones, bordes, etc).
- ∅ Crecimiento del Núcleo: bien sea por adsorción de los núcleos pequeños a los más grandes o bien por coalescencia (fusión de dos núcleos). El primer caso está determinado por la diferencia de presión de vapor entre núcleos pequeños y grandes, mientras que el segundo está determinado por la reducción en la energía superficial del núcleo.
- ∅ Contacto entre los núcleos: a medida que crecen los núcleos llega un momento que entran en contacto formándose un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada para los átomos.

Modelo Frank-Van Der Merwe

La nucleación ocurre en la forma de monocapa y estas monocapas crecen juntas para formar una capa continua de recubrimiento. En este modelo, la interacción entre los átomos del sustrato y la monocapa es más fuerte que entre los átomos de las capas. El posterior crecimiento se produce a través de monocapas sucesivas.

Modelo Stranski-Krastonor

Este modelo combina las características del crecimiento capa a capa y nucleación de islas. Aquí la nucleación y el crecimiento ocurren como en el modo capa a capa hasta producir un número finito de monocapas, posteriormente ocurre una formación de conglomerados sobre estas capas.

En la **Figura 1.4** se pueden observar los diferentes modelos de Nucleación.

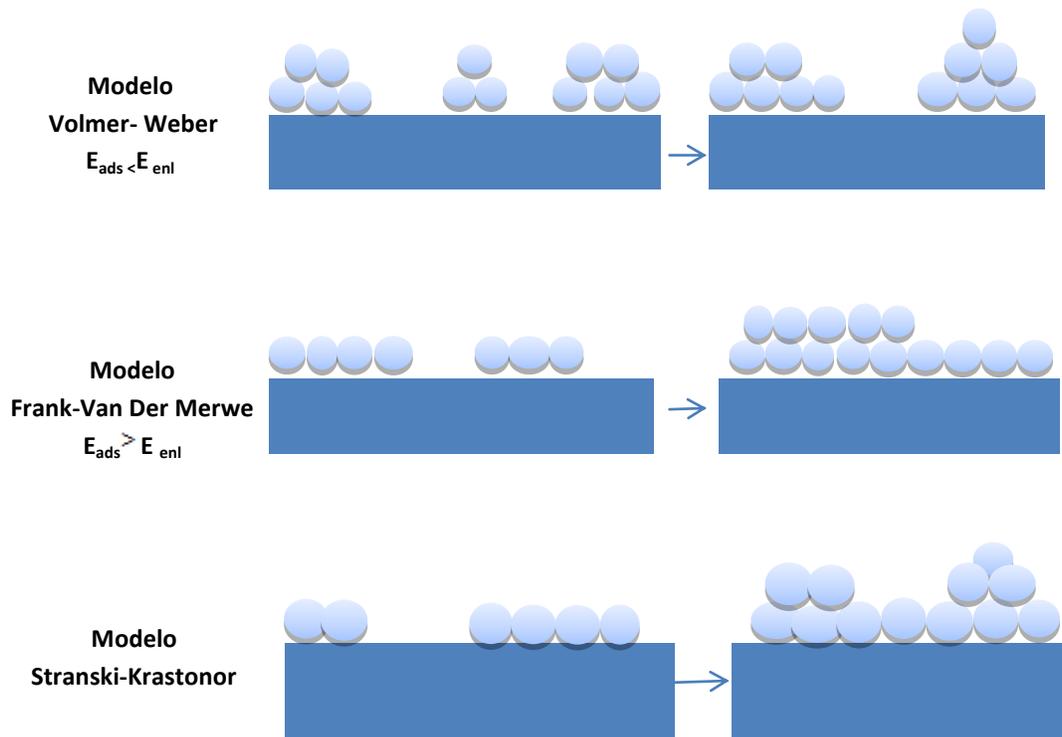


Figura 1.4: Modelos de Nucleación [82]

Una vez que se forma una capa continua de material sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la superficie nueva se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales; también se presentan procesos como la difusión de adátomos a lo largo de los bordes de granos o bien hacia el interior de los mismos para llenar los poros y canales que se han formado; estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas y son activados térmicamente. A temperaturas bajas predomina la difusión superficial, mientras que a temperaturas altas los procesos dominantes pueden ser desorción o difusión a lo largo de las fronteras de grano o hacia el interior. Cada uno de estos mecanismos determina el modo de crecimiento por lo que la morfología y estructura dependen de la relación temperatura sustrato sobre temperatura de fusión del material depositado [82].

En esta tesis se ha prestado una especial atención a la síntesis de nanopartículas de platino, oro y plata por ser aquellas las que presentan un mayor potencial para su aplicación en diferentes ámbitos, como ser la electrónica, medicina, etc y por sobre todo por su elevadas actividades electrocatalíticas. De manera particular se ha estudiado su deposición en sustratos de origen carbonosos (HOPG) mediante deposición autocatalítica para posibles aplicaciones prácticas, es decir poder utilizarlos como materiales de electrodo para la generación de hidrógeno.

Bibliografía

1. A. Sandhu, Who invented nano?, *Nat. Nano* 1 (2006), 87-87.
2. M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, D. C. Meyer, *Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, *Nature* 444 (2006), 286-286.
3. M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147, (1857), 145-181.
4. R. Feynman, There's plenty of room at the bottom, *Engineering & Science* 23, (1960).
5. http://it.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman
6. J. A. Toledo, M. A. Cortés, C. Angeles, J. Escobar, M. C. Barrera, E. López, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, (2009), pp. 213–223.
7. C. K. Lee, C. C. Wang, M. D. Lyu, L. C. Juang, S. S. Liu, S. H. Hung, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, (2007) ,pp. 562–569.
8. K. Nishijima, T. Fukahori, N. Murakami, T. Kamai, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General* 337, (2008), pp. 105–109.
9. K. P. Yu, W. Y. Yu, M. C. Kuo, Y. C. Liou, S. H. Chien, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, (2008), pp. 112–118.
10. C. Vahlas, F. Juarez, R. Feurer, P. Serp, B. Caussat, *Chemical Vapour Deposition* (2002), 8- 4, pp. 127.
11. R. N. D' Aloncourt, M. Becker, J. Sekulic, R. A. Fischer, M. Muhler, *Surface Coating Technology*, 201, (2007), pp. 9035.
12. C. Xu, J. Zhu, *Nanotechnolgy* 15, (2004), pp. 1671.
13. N. Matsubayashi, H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters* , 54, (1998), pp.23.
14. B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai, *Nanotechnology in Catalysis*, Vol. 2, (2004), Springer, pp. 111.
15. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77,(2005), pp. 1–45.
16. C. Rao, A. Muller, A. Cheetham, "The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications", Wiley-VCH, Winheim,(2004).
17. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, New York, (2001), cap. 8, 263.
18. B.R. Cuenya, *Thin Solid Films*, 518, (2010), 3127.

- 19 J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, , New York, cap. 7, (2001), 223.
20. E. Moncada, Vitae Revista de la Facultad de Química Farmacéutica, 14, (2007), 114.
21. U. Kreibing and M. Vollmer, Springer series in Material Science, (1995), 25.
22. P.V. Kamat, J. Phys. Chem B. 106, (2002), 7729.
23. D.L. Feldheim, C A. Jr. Foss, "Metals Nanoparticles, synthesis, characterization and application", (2002).
24. V. Biju, T. Itoh, A. Anas. A. Sujith, M Ishykawa, Anal Bioanal Chem. 391, (2008), 2469.
25. F.A Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 6ta Edicion, Wiley, New York, (1999), 1001.
26. E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, and A. Baiker, J. Am. Chem. Soc. 131, (2009).12358.
27. A. Ronxoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 375, (2002), 102.
28. A. T. Bell, Science 299, (2003), 1688.
29. K.R. Williams and G.T. Catal, Today 401, (1997). 38,
30. J. Turkevich, R.S Miner, and L. Babenkova, J. Phys. Chem. 90, (1986),4765.
31. X. Gong, Y. Yang, L. Zhang, C. Zou, P. Cai, G. Chen, and S. Huang, Journal of Colloid and Interface Science 352, (2010), 379.
32. H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W. Michalak, and G. Somorjai, Nano Lett.13, (2013), 2976.
33. Z.Y. Zhou, X. Kang, Y. Song, and S. Chen, J. Phys. Chem. C 116, (2012),10592.
34. X. Huang, Z. Zhao, J. Fan, Y. Tan, and N. Zheng, J. Am. Chem. Soc. Rev. 133, (2011),4718.
35. L.Y. Chang, A.S. Barnard, L. Cervera, and R.E. Dunin-Borkowski, Nano Lett.10, (2010), 3073.
- 36 C. Rao, A. Muller, A. Cheetham, "The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2004)..
37. M. Min, C. Kim, Y. In Yang, J. Yi, and H. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, (2009), 9759.
38. P.B. Beer, P. A. Gale, Angree. Chem. 40, (2001), 486-516.
39. C. Valerico, J. L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guitard, J. C. Blais, D. Astuc, J. Am. Shem. Soc.119, (1997), 2588-2589.
40. S. Eatanabe, M. Sonobe, M. Aria, Y. Tazume, T. Matsuo, T. Nakumura, K. Yoshida, Chem. Commun, 202, 2866-2867.

41. (a) S. Chem Langmuir 15, (1999),7551-7557 (b) –S. –Chem., R. W. Murray Lagmuir 15, (1999),682-689.
42. T.C. Rojas, J. M. de la Fuente, A. G. Barrientos. S. Padenes, I. Ponsonnet, A. Fernandez, Adv. Mater 14, (2002), 585-588.
42. G. Mie Ann, Phys. 25, (1908), 377-445
43. S. S. Chem, K. Huang, Langmiur 16, (2000), 2014-2018
44. S. Chem, k. Lahtinen,K. Kontturi, P. R. Unwin, D.J. Schriffin, Chem. Commun, (2001), 1818-1819.
45. S. Galvango, G. Parravano, J. Catal. 55, (1978), 178-190.
46. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Ijima, J. Catal. 115, (1989), 301-309.
47. S. Shivastava, T. Bera A. Roy, G. Singh, P. Ramachandra, D. Dash, Nanotechnology 18, (2007), 225103.
48. B. S Sondi, -J. Sondi, Coloids Interface Sci 275, (2004), 177.
49. M Bosetti, A. Masee, E. Tobin, M Cannas, Biomaterials 23, (2002), (3) 887.
50. S. Yeo, -H. Lee, S. Jeong, J. –Mater, Sci. 38, (2003), 2143.
51. C. Chem, C. Chaing, Mater. Lett. 62,(2008), 3607.
52. J. Hahm, C. Lieber, Nano Lett. 4, (2004), 51.
53. S. Berciaud, L. Congnet, P. Tamarat, B. Lainus, Nano Lett. 5,(2005), 515.
54. M. Ei-Sayed, Acc. –chem Res. 34, (2001), 257.
55. P. Mulvaney, Lagmuir 12, (1996), 788.
56. C. N. R. Rao, A. Müller and A. K. Cheetham, “The Chemistry of Nanomaterials” (vols. 1 y 2). (2004). Weinheim: Wiley-VCH.
57. G. Schmid, Nanoparticles: From theory to application. (2004). Weinheim: Wiley-VCH.
58. I. E. Wachs, Characterization of catalytic materials. (2001). New York: Momentum Press.
59. A. Brenner, C. Chase, G.E. Riddell. “Nickel plating by chemical reduction”.US Patent 2,532,283 (1950).
60. F.A, Roux. “Process of producing metallic deposits”. US. Patent 1,207,218 (1916).
61. G.O. Mallory and J.B. Hajdu. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”. Cap: “The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating”. Ed. AESF (American Electroplaters and Surface Finishers Society INC), New York, USA (1990).

62. S. S. Djokic, *Electrodeposition: Theory and Practice*, Cap 6 “ Electroless Deposition: Theory and Applications, Ed. Springer (2010).
63. M. Paunovic. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”. Cap: “Plating”. Ed. AESF. New York, USA (1968).
64. R.C. Agarwala, V. Agarwala. “Electroless alloy/composite coating: A review”. *Sadhana* 28, Part 3 & 4 (2003) 475-493.
65. E. Julve. “Función de los Constituyentes de la Disolución-Baño”. Ed por Pinturas y Acabados Industriales 244 (1990).
66. M.J. Aleksinas. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”. Cap: “Troubleshooting Electroless Nickel Plating Solutions”. Ed. AESF New York, USA (1990).
67. J. Hajdu. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications” Cap: “Surface Preparation for Electroless Nickel Plating”. Ed. AESF New York, USA (1990).
68. F. Wang, S. Arai, M. Endo, “Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by electroless deposition process”, *Electrochemistry Communications* 6 (10) (2004) 1042-1044.
69. J.M. Córdoba, M. Odén. “Growth and characterization of electroless deposited Cu films on carbon nanofibers”. *Surface and Coatings Technology*, 203 (22), (2009) 3459-3464.
70. D.D.L. Chung, "Review graphite," *J. Mater. Sci.* 37, (2002), 1475-1489
71. C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, Graphene the new nanocarbon," *J. Mater. Chem.* 19, (2009), 2457 2469.
72. H.O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications," Noyes Publications (1993).
73. A.K. Geim and K.S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.* 6, (2007), 183-191.
74. M. Terrones, A.R. Botello Méndez, J. Campos Delgado, F. López Urías, Y.I. Vega Cantú, F.J. Rodríguez Macías, A.L. Elías, E. Muñoz Sandoval, A.G. Cano Márquez, J.C. Charlier and H. Terrones "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," *Nano Today* 5, (2010), 351-372.
75. M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, “Faserver bund bauweisen, Fasern und Matrices”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Deutschland (1995).
76. G. Rayner-Canham. “Química Inorgánica Descriptiva” 2ª Ed. Pag 252. Pearson Educación, México. (2000).

77. H.Chang and A.J. Bard , "Scanning Tunneling Microscopy Studies of Carbon Oxygen Reactions on Highly Oriented Pyrolytic Graphite " J. Am. Chem. Soc. 113, (1991), 5588-5596.
78. J.R. Hahn, "Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions," Carbon 43, (2005),1506-1511.
79. H.P. Boehm, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment," Carbon 40, (2002),145-149
80. J.R. Hahn, H. Kang, S.M. Lee and Y.H. Lee, "Mechanistic Study of Defect Induced Oxidation of Graphite," J. Phys. Chem.B103, (1999), 9944-9951.
81. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, J. Phys. Chem. B, 110, (2006), 15700-15707.
82. M. Paunovic, "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Second Edition, Ed. Wiley (2006).

CAPÍTULO II

Metodología Experimental

En este capítulo se describen las técnicas empleadas para el desarrollo de esta investigación, las condiciones experimentales de trabajo, pureza de reactivos, preparación de electrodos, montaje electrónico y las características de la celda electroquímica empleada.

2.1 Síntesis de las nanoestructuras por deposición autocatalítica

El sustrato que se utilizó como plantilla o soporte fue el Grafito Piroclítico Altamente Orientado HOPG (SPI-3 (7x7x1 mm), provisto por SPI Supplies (**Figura 2.1 a**). Debido a la estructura laminada del HOPG, éste puede descamarse casi de la misma forma que la mica. El método más usual es tomar un pedazo de cinta adhesiva Hipo alérgica macroporosa (Hipoalérgico Clear Ind. Arg - no solvents ecological) presionar sobre la superficie plana y retirarlas. La cinta invariablemente retirará una capa delgada de HOPG (**Figura 2.1 b y Figura 2.1 c**). La superficie recién descamada presenta bordes de terrazas y/o defectos propios del HOPG que actúan como molde y asegura también superficies limpias donde va a ocurrir el depósito.

Para la síntesis de las nanoestructuras se utilizó como técnica la deposición autocatalítica (deposición espontánea) a circuito abierto [1], esto es, se sumerge el sustrato en las soluciones que contienen el precursor disuelto durante diferentes tiempos (1 s, 10 s, 90 s, 180 s). La celda utilizada para la deposición de las nanoestructuras, es una celda de tres electrodos que también es empleada para la caracterización electroquímica, la cual se describe más adelante en este capítulo. Una vez finalizada la deposición, se lava la plancha de HOPG varias veces para asegurar así que no haya quedado exceso de la solución precursora.

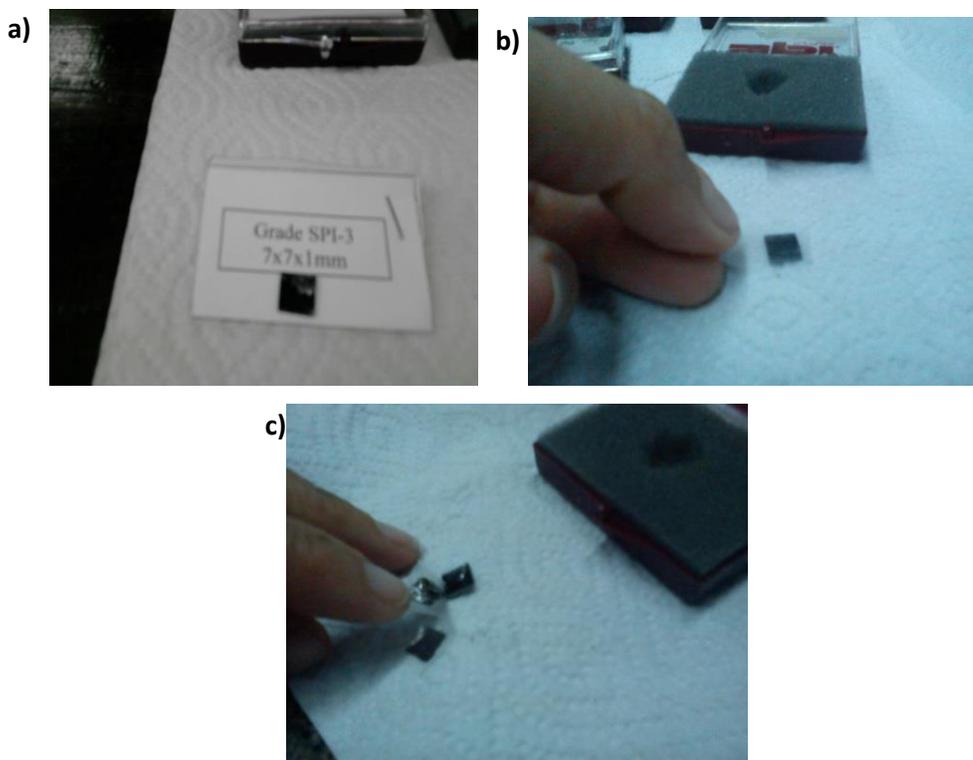


Figura 2.1:a) Muestra de HOPG utilizada como molde y/o sustrato para la síntesis de la nanoestructuras. b); c) Estadios de exfoliación del HOPG.

2.1 – a Preparación de soluciones

La pureza de las soluciones a utilizar en las mediciones experimentales es de importancia crítica, debido a la elevada sensibilidad del sistema a la presencia de impurezas. Por este motivo, las soluciones se prepararon momentos antes de su utilización, trabajando eficientemente con material debidamente lavado en un ambiente limpio (el material de vidrio fue tratado con una solución que contenía $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ durante 5 h, luego se llevó a ebullición en agua Milli-Q (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), con objeto de eliminar cualquier impureza orgánica. Todas las soluciones empleadas en los experimentos fueron preparadas con agua de alta pureza (Milli-Q). Para la síntesis de las nanoestructuras de Pt se utilizaron soluciones de H_2PtCl_6 10 mM (E. Merck, Schurhardt) en HCl 0,1 M, ajustando la solución a un pH de 2,6. Para el caso de las nanoestructuras de Au se utilizaron soluciones de HAuCl_4 10 mM (Sigma Aldrich). Para las nanoestructuras de Ag la solución usada fue

10 mM de Ag_2SO_4 (Tetrahedron) en 0,1 M de H_2SO_4 98,2% de pureza (Beker Analyzed- ACS. Reagent).

2. II Técnicas de Caracterización

2. II-1 Caracterización Morfológica

2. II-1 a Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en enviar un haz de electrones sobre una muestra, y mediante un detector coleccionar los electrones dispersados del haz y los emitidos por la muestra. Luego los convierte en señales electrónicas las cuales son amplificadas, suministrando información que permite la caracterización de la misma [2].

La interacción del haz con la muestra produce una gran variedad de emisiones; entre ellas se encuentran la reemisión de una parte de los electrones incidente (electrones retrodispersados), electrones secundarios, emisión de luz, sonido, calor, Auger, rayos x. En la **Figura 2.2 a** y **Figura 2.2 b** se muestra esquemáticamente el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

El haz incidente se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en dos direcciones X e Y, de manera tal que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un punto determinado de una pantalla. Las imágenes obtenidas corresponden a electrones secundarios o retrodispersados, emitidos tras la interacción con la muestra del haz incidente. El poder de penetración está estrechamente relacionado con el voltaje del haz incidente (5 – 30 KeV); cuanto mayor es el voltaje, mayor es el poder de penetración, obteniendo así la información de una profundidad mayor bajo la superficie.

La señal de electrones secundarios se origina en una delgada capa de la superficie de la muestra, del orden de los 50 a 100 Å, con los electrones arrancados a la muestra por acción del bombardeo del haz incidente. Los electrones secundarios son los más utilizados para formar imágenes. Esto se debe a que son de baja energía, por lo que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están en la misma línea del detector – muestra. Esta característica permite formar imágenes “en relieve”. La apariencia de las imágenes es interpretada como imágenes reflejadas, esto es, como si se estuviese iluminando desde el detector y observando desde el cañón de electrones [2].

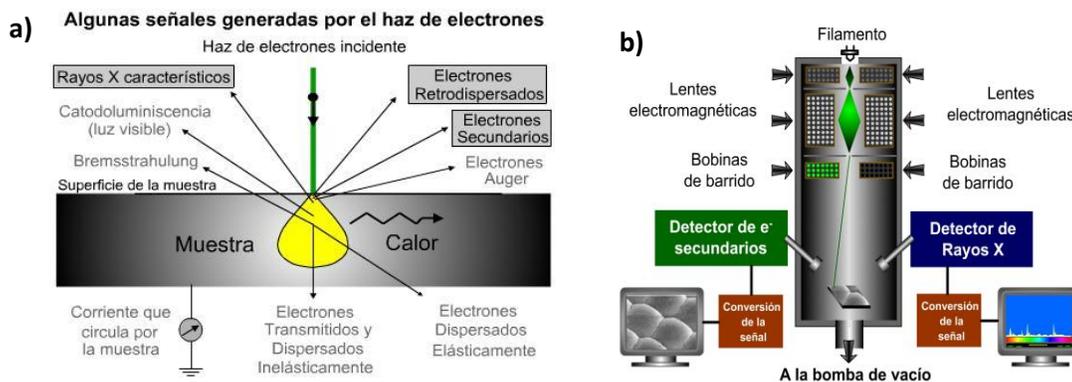


Figura 2.2 a) Posibles interacciones del haz de electrones con la muestra. b) Esquema de equipo SEM [3].

2. II- 1b Microanálisis con sonda de electrones (EPMA o EPMA/EDS)

Otro complemento importante en la microscopía electrónica de barrido es el uso de un detector de rayos x que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en la muestra bajo estudio [4]. Esto se debe a que, como ya se ha mencionado anteriormente, cuando el haz principal de electrones incide en la muestra pueden obtenerse como resultado emisión de rayos X. La incidencia de los electrones acelerados sobre la superficie de la muestra arranca electrones de los orbitales internos de los átomos. Las vacancias electrónicas son inmediatamente ocupadas por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones y electrones Auger. El análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Los pulsos registrados por el sensor del instrumento son proporcionales a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y se visualizan en la pantalla como número de pulsos en función de su energía. Este sistema de detección de rayos x se denomina espectrómetro dispersivo en energía (EDS) y tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, ya que permite tomar simultáneamente los rayos X provenientes de todos los elementos presentes con número atómico entre 5 y 92. Por otra parte, el equipo utilizado permite obtener la distribución de un elemento químico ($5 < z < 92$) en la zona de la muestra observada (mapas de rayos x). Para ello se hace un barrido sobre el área seleccionada de los rayos X emitidos con la energía correspondiente al elemento a analizar. En la

zona en que está presente ese elemento aparecerán puntos brillantes en la imagen y se podrá relacionar esta imagen con la correspondiente dada por los electrones secundarios.

Midiendo la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes [4-6].

Para examinar las muestras que se obtuvieron en este trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) y la composición fue analizada con la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA o EPMA/EDS). El microscopio utilizado se encuentra en el laboratorio LAMARX (FE-SEM SIGMA marca Carl Zeiss) de la Facultad de Matemática Astronomía y Física (FAMAF) UNC.

El SEM posee un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky optimizado para trabajar en altas y bajas corrientes. Cuenta con detectores de electrones retrodifundidos, transmitidos, secundarios tipo E-T (Everhart-Thornley) e inlens que permiten relevar simultáneamente información topográfica y de contraste químico. La óptica se basa en lentes con bajas aberraciones esférica y cromática y en una lente objetivo cónica de gran ángulo (80°) que permite inclinaciones importantes de la muestra con pequeñas distancias de trabajo, adecuadas para la detección de un sistema EBDS (Espectroscopia de difracción de electrones retrodispersados). Esta lente objetivo con mínima generación de campos magnéticos sobre la muestra permite imágenes de alta resolución aun en muestras magnéticas. El sistema óptico conjunto permite un gran campo de visión con magnificaciones desde 60X a más de 1MX. Cuenta con espectrómetros acoplados EDS y EBDS marca Oxford Modelo AZTec. El detector de rayos X es un SDD (*silicon drifted detector*) de 80 mm² de área lo que le permite lograr imágenes de rayos X en algunas centenas de segundos. La corriente del haz de electrones sobre la muestra para la máxima resolución puede llegar a 4 pA, y a 10 nA con lo que se logra una estabilidad mejor que 0,2 % por hora, lo que permite operar el microscopio aun en forma automática durante prolongados períodos de tiempo en mediciones con EDS y EBDS.

2. II- 2 Caracterización electroquímica

2. II – 2a Técnicas electroquímicas

Los estudios cinéticos de reacciones electroquímicas, así como la determinación de propiedades electrocatalíticas de electrodos de metales nobles dependen, prioritariamente, de las características de la superficie expuesta, en particular de la magnitud de su área y su configuración cristalográfica. En las últimas décadas, los métodos electroquímicos han permitido desarrollar técnicas de caracterización superficial cada vez más adecuadas, en particular se destacan aquellas empleadas en electrodos constituidos de metales nobles [7-13]. Es sabido que este tipo de electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno en soluciones ácidas, lo que ha permitido su caracterización por estos procesos electroquímicos [11,13]. Sin embargo, metales tales como Pd y Au no han podido ser adecuadamente caracterizados por esta vía. En el caso del Au basta decir que presenta una adsorción casi nula de hidrógeno, aproximadamente 2% [14,15]. Por otro lado el Au, presenta una adecuada electroadsorción de oxígeno, la relación O/M a nivel de la monocapa, aún no ha sido bien definida para los electrodos constituidos por estos metales [14,15].

Al estudiar la cinética de reacciones electroquímicas, es necesario conocer la densidad de corriente que fluye a través del electrodo donde estas ocurren. La densidad de corriente la podemos evaluar si conocemos de antemano el valor del área real expuesta del electrodo.

El área real del electrodo la definiremos como el área activa de la superficie expuesta, la cual, a su vez está relacionada en forma directa al número de sitios activos accesibles en la superficie del metal entendiendo por sitio activo, desde el punto de vista puramente electroquímico, como aquel sitio capaz de efectuar una transferencia de carga.

Para llevar a cabo la estimación del área real del electrodo ya sea mediante los procesos de electroadsorción de hidrógeno u oxígeno es necesario establecer el comportamiento electroquímico de la capa adsorbida, así como su estequiometría con los sitios metálicos superficiales [16].

2. II- 2b Cinética Electroquímica

La Cinética Electroquímica estudia la velocidad con la que ocurre una reacción electroquímica. En Electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de densidad de corriente j (corriente por unidad de área) o simplemente en corriente i . Ambas magnitudes se relacionan por la ley de Faraday que se expresa en la ecuación 2.1:

$$j = n F \cdot v/A \quad (2.1)$$

Donde v es la velocidad de reacción y n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol de sustancia, para la cual se define la velocidad de reacción en el área real (efectiva) A del electrodo y F la constante de Faraday.

Un sistema en equilibrio electroquímico puede ser apartado de esa situación por medio del suministro de energía eléctrica externa, que da lugar a una corriente neta que aparta al sistema del mencionado equilibrio. La diferencia de potencial adquiere un valor E_j que depende de la energía eléctrica aplicada, diferente del valor de equilibrio $E_{j=0}$, en dicha situación los electrodos se dice que se polarizan. De esta manera se define como polarización al desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica [17]. La diferencia entre ambos potenciales se le denomina sobrepotencial η .

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (2.2)$$

La existencia de la polarización está relacionada con la baja velocidad de algunos de los procesos parciales del electrodo que conforman el proceso global. Si el proceso determinante de la velocidad de reacción es la transferencia de carga (propia de la reacción electroquímica), se habla de sobrepotencial de transferencia de carga η_c , mientras que si lo es la transferencia de masa se denomina sobrepotencial de transferencia de masa η_m . El sobrepotencial total está dado por:

$$\eta_t = \eta_c + \eta_m \quad (2.3)$$

En este trabajo se considerarán sólo los procesos determinantes de la velocidad de reacción referidos a la transferencia de carga. Se determinará la actividad catalítica de cada una de las nanoestructuras de metales nobles sintetizadas.

2. II- 2c Sobrepotencial de transferencia de carga

Método de Extrapolación de Tafel

Cuando se desplaza de un estado de equilibrio a un sistema electroquímico aplicándole una polarización, se obtiene una corriente externa resultante, que es la suma algebraica de las correspondientes corrientes parciales de cada reacción:

$$I = J_a + J_c = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.4)$$

La **ecuación 2.4** es conocida como la ecuación de Butler – Volmer, que describe la cinética de un proceso controlado únicamente por la transferencia de carga y es válida para un amplio intervalo de potenciales. Donde J_0 es densidad de corriente de intercambio:

$$J_0 = F k_0 (C_{red}^s)^{(1-\alpha)} (C_{ox}^s)^\alpha \quad (2.5)$$

k_0 es la constante de velocidad y C_{ox}^s, C_{red}^s son las concentraciones superficiales de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

La J_0 es empleada como un indicador de la corriente. Es decir es una medida de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en un electrodo cuando está en su potencial reversible [17]. En otros términos es una medida de la habilidad de todos los sistemas para llevar una corriente neta sin pérdida de energía significativa debido a la activación. Es decir un electrodo con una densidad de corriente de intercambio baja tendrá una reacción lenta y así será más fácilmente polarizado.

Existen soluciones aproximadas y simplificadas, que pueden ser obtenidas dentro de un intervalo restringido de potencial, de las que se derivan las ecuaciones para una aproximación de alto campo (extrapolación de Tafel) y bajo campo (Resistencia a la polarización).

Para valores absolutos de sobrepotenciales negativos o positivos, que llegan a ser mayores que 50 mV, el segundo o primer término de la **ecuación 2.4**, llegan a ser despreciables para sobrepotenciales negativos o positivos respectivamente, obteniéndose relaciones exponenciales simples entre la corriente y el sobrepotencial. Este resultado teórico se basa en los descubrimientos experimentales del fisicoquímico alemán Julios Tafel (1905) [17].

Comportamiento de Tafel se presenta cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas están gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal / electrolito. Es decir, esta etapa es la más difícil o más lenta, llamada de activación. Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, el sobrepotencial se conoce como sobrepotencial de transferencia de carga. Si éste es mayor que $\pm 0,12$ V con respecto al potencial del equilibrio del sistema que se esté estudiando, es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la Ecuación de Tafel.

A sobrepotenciales muy positivos, predomina la reacción anódica (de oxidación) y en la **ecuación (2.4)** predomina el primer término sobre el segundo:

$$\eta \gg 0 \quad I = J_o \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Por lo tanto, tomando logaritmo del valor absoluto de la corriente:

$$\ln [I] = \ln J_o + \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

De la misma manera, para sobrepotenciales muy negativos predomina la reacción catódica (de reducción), es decir el segundo término de la **ecuación (2.4)** es mucho mayor que el primero, por lo tanto:

$$\eta \ll 0 \quad I = J_o \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Por lo tanto, tomando logaritmo del valor absoluto de la corriente:

$$\ln[J] = \ln J_0 - \left(\frac{\beta n F \eta}{RT} \right)$$

Donde β y α son los coeficiente de transferencia de carga anódico y catódico respectivamente y nos brinda información acerca de la eficiencia energética de la reacción, es decir de cuánta energía total se emplea en el transporte de electrones. En el caso de una reacción en un solo paso, o cuando el paso inicial es una transferencia de carga y al mismo tiempo es el paso limitante, y sin complicaciones por transferencia de masa. Entonces β es igual a α y la suma $\alpha + \beta$ puede ser igual a 1 (caso hipotético). Cuando $\alpha + \beta$ es diferente de 1 es decir $\alpha \neq \beta \neq 0,5$, esto nos indica que la electrotransferencia se lleva a cabo de una manera complicada y que el potencial aplicado no solo es utilizado para la activación de la especie electroactiva, sino que está siendo utilizado para otros procesos tales como: adsorción, desorción o modificación de la esfera de coordinación que son procesos que están involucrados en la transferencia de carga heterogénea.

Los parámetros J_0 , α y β se conocen como parámetros cinéticos de las reacciones electroquímicas. Para poder determinar experimentalmente los parámetros cinéticos es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente está en una escala logarítmica, ya que se pone en evidencia la relación lineal existente entre $\log J$ y el sobrepotencial. Utilizando para ello las **ecuaciones (2.6) o (2.7)** si los procesos son anódicos o catódicos [17]. Por convención la densidad de corriente se toma positiva para una reacción anódica y negativa para una reacción catódica. En consecuencia, los sobrepotenciales tendrán signo positivo para las reacciones anódicas y signo negativo para las reacciones catódicas.

2. II-2d Caracterización superficial de metales nobles por procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno

Los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno dependen ampliamente de la naturaleza del metal del electrodo. Las características electroquímicas de dichos procesos, están definidos y

limitados por el intervalo de electroactividad del metal en el electrolito soporte utilizado. Así, tanto la adsorción de hidrógeno como la formación de especies oxigenadas adsorbidas, constituyen la etapa-intermediaria para los procesos de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno moleculares respectivamente. Una de las aplicaciones prácticas que proporciona el conocimiento de las características de los procesos de electroadsorción, es la posibilidad de realizar una adecuada estimación del área real del electrodo para la mayoría de los electrodos constituidos de metales nobles [18].

Los procesos de electroadsorción son aspectos importantes a considerar en esta tesis, y pueden ser estudiados de manera directa mediante el uso de técnicas transitorias, siendo las más adecuadas las siguientes:

- a) Aquel que utiliza como perturbación una señal de corriente alterna de amplitud pequeña, particularmente útil en el estudio de adsorción de hidrógeno. Esta técnica permite estudiar la pseudocapacitancia originada por la transferencia de carga [19].
- b) La voltamperometría cíclica [20], que consiste en aplicar un barrido triangular repetitivo de potencial que varía de forma lineal con el tiempo, dando como respuesta un flujo de corriente como una función del potencial aplicado. El registro generalmente se denomina "perfil potenciodinámico o curva voltamperométrica".
- c) Pulsos galvanostáticos: [20,21], se aplica una corriente constante y se mide el potencial en función del tiempo. El registro transitorio se conoce como "curva de carga".

En esta tesis se estimará el área de las nanoestructuras sintetizadas utilizando Voltamperometría (voltametría) cíclica, debido a que esta técnica es una de las más sencillas para tal caracterización.

2. II-2e Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas de uso frecuente en el laboratorio de electroquímica. La disposición de un equipo estándar y las conexiones necesarias para la aplicación de esta técnica se muestran en la **Figura 2.3**. Para medir el perfil intensidad de corriente vs potencial correspondientes a un solo electrodo (electrodo de trabajo, ET), se coloca en la celda un segundo electrodo (electrodo de referencia, ER) ubicado muy próximo al primero para disminuir la

contribución óhmica del electrolito al potencial medido. El electrodo restante, cuyas características no deben influir en la medida, se denomina contraelectrodo (CE) y es necesario para cerrar el circuito eléctrico. Se utiliza un potenciostato, conectado a un generador de barrido, para establecer una dada diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. Una corriente circula continuamente por el circuito para mantener el potencial en el valor deseado. El potenciostato mide el potencial del electrodo de trabajo respecto al potencial del electrodo de referencia, compara ese potencial con el valor previamente seleccionado en el potenciostato y cambia la diferencia de potencial entre el CE y el ET hasta que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ET-ER) llegue al valor deseado. Registrando para cada potencial aplicado la intensidad de corriente que resulta, se obtienen las gráficas intensidad de corriente-potencial, conocidas como voltamogramas (voltamperogramas) [17, 22-23].

Se denomina voltametría cíclica a la técnica que aplica al electrodo de trabajo de la celda electroquímica un potencial, E , (relativo al electrodo de referencia) que varíe linealmente con el tiempo a una velocidad $v = \frac{dE}{dt}$ y que registra la magnitud de la intensidad de corriente resultante [17,23].

En el caso que la variación o el barrido de potencial se desarrolle desde un potencial inicial E_i hasta un potencial E_λ durante un tiempo $t = \lambda$ y luego se invierta la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial, conservando una velocidad de barrido (v) $\frac{dE}{dt} = \text{constante}$, se tiene una gráfica potencial vs tiempo en forma de “diente de serrucho”. El potencial en cada instante de tiempo será (suponiendo que la dirección de barrido es hacia potenciales decrecientes):

$$\text{Para } 0 \leq t \leq \lambda \quad E = E_i - vt$$

$$\text{Para } \lambda \leq t \leq 2\lambda \quad E = E_i - 2v\lambda + vt$$

Pueden cambiarse el sentido inicial del barrido de potencial y la amplitud de éste, así como también la velocidad de barrido de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado usando los controles del generador de barrido.

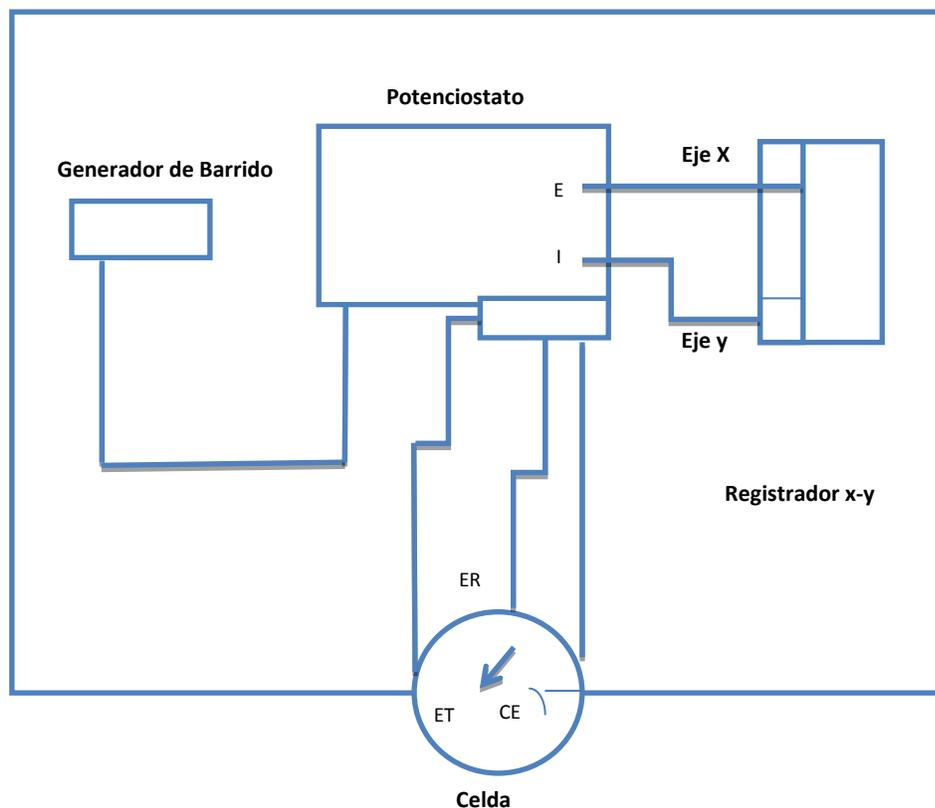
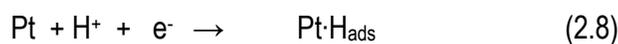


Figura 2.3: Disposición de un equipo estándar para VC [23].

Los voltamogramas obtenidos con esta técnica tienen ciertas características cualitativas típicas (Figura 2.4). Supóngase una celda conteniendo Pt (policristalino) en H₂SO₄ a 0,5 M. La ecuación de adsorción de hidrogeno en el Pt (policristalino) es:



El continuo cambio de potencial causará el pasaje de corriente de carga del capacitor variable constituido por la interface entre el electrodo y la solución. Cuando el valor alcanzado por el

potencial sea suficiente para que la transferencia electrónica tenga lugar, se podrá registrar la intensidad de corriente faradaica, debida a la reducción electroquímica de la especie.

La intensidad de corriente de reducción alcanza un valor máximo (pico catódico, I_p^C), pudiéndose establecer el potencial de dicho pico (E_p^C) y luego disminuye. Si se invierte el sentido del barrido de potencial, se observará un pico anódico (pico anódico, I_p^A) correspondiente a la electrooxidación de Re a Ox, obteniéndose el potencial del pico anódico (E_p^A) [17-22-23]. En la **Figura 2.4** se observa un voltamograma característico para el Pt (policristalino) en H_2SO_4 0,5 M en la que se observan los picos anódicos y catódicos referidos a la adsorción y desorción de hidrogeno y de oxígeno, los cuales serán desarrollados en el siguiente tema.

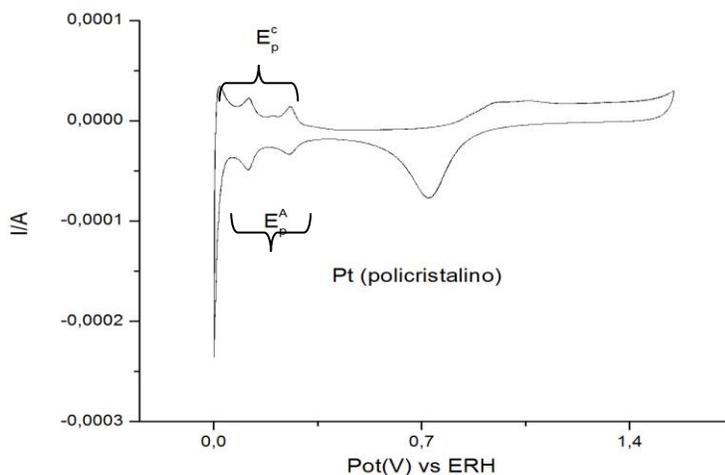


Figura 2.4: Voltamograma cíclico característico para el Pt (policristalino) en H_2SO_4 0,5 M.

Uno de los aspectos más interesantes de la VC es que permite distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas en la superficie del electrodo de trabajo y aquellos debidos a las especies en disolución, proporcionando además información acerca de la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia de carga, número de electrones transferidos en una reacción de óxido-reducción, constantes de velocidad, constantes de formación y coeficientes de difusión, entre otros parámetros.

Uno de los motivos de su amplia difusión y empleo es la posibilidad de visualizar rápidamente los aspectos cualitativos generales de los procesos de electrodo y de las reacciones asociadas a ellos. El comportamiento de un sistema puede observarse sobre un amplio intervalo de potencial en un único voltamograma, muchos intermediarios pueden detectarse directamente y a veces es posible identificarlos por los valores de potencial a los cuales se reducen u oxidan.

La VC es especialmente sensible a los procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo y es una herramienta útil para la caracterización de los mismos. La adsorción de una especie electroactiva suele favorecer la reacción de electrodo que tiene lugar a bajos potenciales [24,25]. Los electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o oxígeno en soluciones ácidas, por lo que es posible su caracterización por técnicas electroquímicas [26-27].

2. II- 2f Proceso de electroadsorción de oxígeno sobre metales nobles

El estudio de los procesos de electroadsorción de oxígeno sobre metales nobles, puede realizarse por voltamperometría cíclica dada su simplicidad y versatilidad para el estudio de tales procesos para el oxígeno.

Los procesos de electroadsorción de oxígeno sobre electrodos de metales nobles ocurren a potenciales más positivos, que los correspondientes a los procesos de electroadsorción de hidrógeno.

La capa de oxígeno que se forma sobre los electrodos de metales nobles ha sido descrita en términos de: a) quimisorción [28], b) incorporación de especies oxigenadas bajo la superficie formando una capa dermasorbida o aleación metal-oxígeno y c) la formación de una fase de óxido metálico [21,29].

La quimisorción se caracteriza por un incremento continuo del recubrimiento con el potencial, hasta su valor límite, mientras que la fase de óxido se forma cuando ocurre un incremento agudo en el recubrimiento, el cual frecuentemente es irreproducible y se acompaña de cambios significativos en la rugosidad de la superficie.

En los metales nobles, las etapas iniciales de oxidación ocurren a través de la formación de una pequeña fracción de monocapa. Posteriormente puede formarse una monocapa completa, o incluso varias capas.

En la **Figura 2.5** se muestran los voltamogramas correspondientes a Pt, Au. En el caso del Pt, ambos procesos la electroadsorción de hidrógeno y la de especies oxigenadas ocurren reversiblemente en una ventana de potencial comprendida entre 0 V y 1,5 V vs ERH (en inglés RHE) esto se observa en las **Figuras 2.4** y **Figura 2.5**. En cambio, solamente los procesos de electroadsorción de especies oxigenadas son reversibles a potenciales menores de 1,6 V sobre electrodos de Au, no presentando afinidad por el hidrógeno **Figura 2.5 b** y **Figura 2.5 c**. En el caso de la Ag, no presenta afinidad por el hidrógeno y la oxidación de la superficie es prácticamente irreversible.

Los procesos de electroadsorción, se inician a potenciales diferentes para cada caso, se extienden hacia potenciales positivos, en una amplia zona, hasta alcanzar la región de desprendimiento de oxígeno molecular (Zona C de las **Figura 2.5 a** y **Figura 2.5 b**.)

Si se comparan los perfiles voltamperométricos de los metales se observa que en el caso de los monocristales de oro, no hay región de adsorción/desorción de hidrógeno detectable (zona A de las **Figura 2.5 b** y **Figura c**). La doble capa (Zona B de la **Figura 2.5 a**, **Figura 2.5 b** y **Figura 2.5 c**) posee una región más amplia en las que otras reacciones pueden ser estudiadas sin interferencia. A potenciales positivos se observa la formación de una película de óxido, y su reducción en el barrido negativo (Zona c de la **Figura 2.5b**). Comparando los perfiles voltamperométricos de los diferentes planos Au(111) y Au(100) (Zona C de las **Figura 2.5 b** y **Figura 2.5 c**) en esta zona de potencial se observa que difieren claramente de una orientación cristalográfica a otra. La presencia de aniones que se adsorben específicamente también modifica de manera significativa la respuesta voltamperométrica del monocristal de oro (Zona B de la **Figura 2.5 c**).

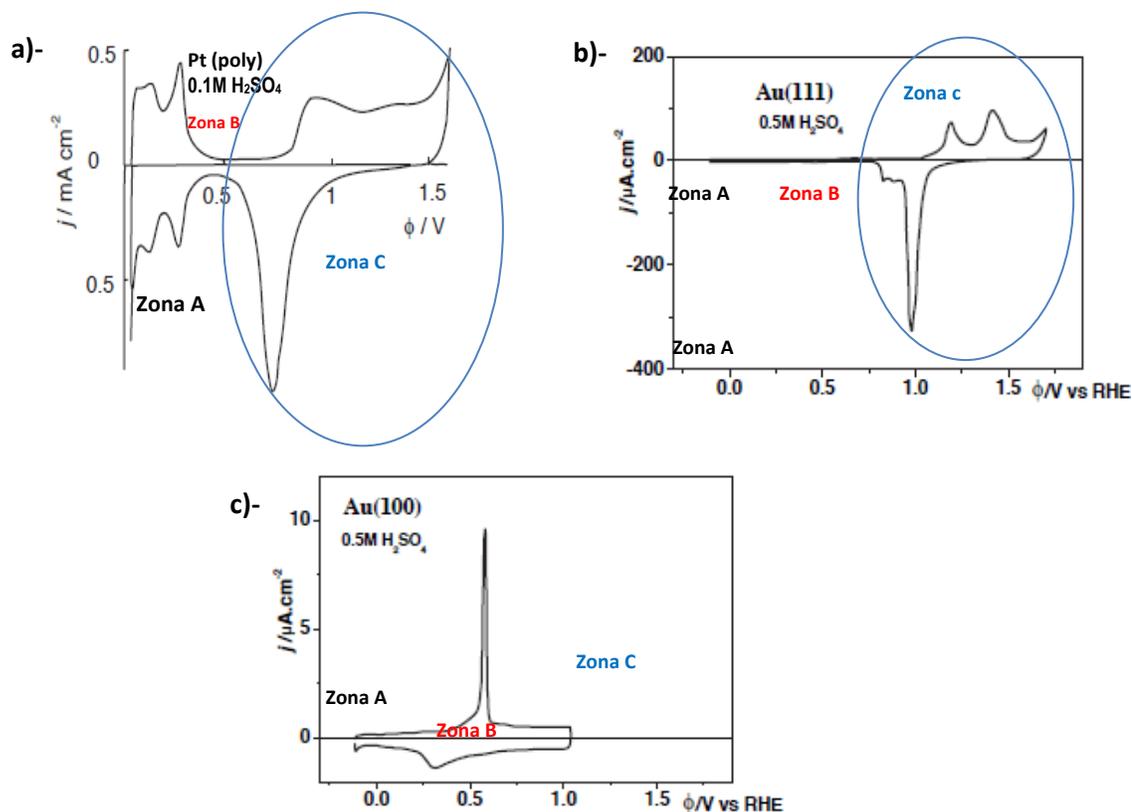


Figura 2.5: voltamogramas cíclicos a) Pt policristalino en H₂SO₄ 0,1 M sobre una escala ERH. b) Au(111) en H₂SO₄ 0,5 M c) Au(100) en H₂SO₄ 0,5 M [25].

La velocidad de difusión de átomos superficiales es mucho mayor en presencia de aniones [30] y más rápida es la reordenación de la superficie. En el vacío, varias superficies de monocristales frecuentemente se reconstruyen. En estos casos, las superficies con terminaciones perfectas no son estables, por lo que los átomos de la superficie se reorganizan para formar una superficie de mayor densidad, con energía estructural más favorable. Un buen ejemplo es la superficie de Au(100), que tiene la posibilidad de generar reconstrucción superficial, en el vacío forma una superficie reconstruida con estructura hexagonal [25]. Esta posibilidad fue sugerida por Hamelin en 1982 en base a la histéresis observada en las curvas de capacidad [31] y ha sido extremadamente estudiada, primero usando la transferencia al vacío [32-33], y luego mediante técnicas in-situ incluyendo generación del segundo armónico [34-36], electroreflectancia [32,37], STM [38-42], y otras técnicas de análisis superficial. Estas técnicas han coincidido, en general que la reconstrucción tiene lugar a potenciales bajos, con densidad de carga negativa. Pero a potenciales más altos la superficie

perfectamente terminada vuelve a aparecer. El potencial, en que esta elevación se produce, depende de la composición del electrolito.

Por tanto para monocristales de Au (111) y Au (100) el comportamiento se complica por reconstrucción de la superficie. En particular, la reconstrucción de Au (100) implica un cambio bastante grande en energía. Esto se observa en el voltamograma de la **Figura 2.5c**. Cuando los electrolitos se adsorben débilmente el potencial se desplaza hacia valores más positivos que el pcz (potencial de carga cero), lo que se evidencia en un pico característico en un voltamograma cíclico. Cuando el potencial se desplaza hacia potenciales negativos, la reconstrucción es lenta, y el pico correspondiente es más amplio y no tan alto.

2. II-2g Cálculo del Área Real de un electrodo

El área aparente (geométrica) de un electrodo es una medida macroscópica, considerando que la superficie del electrodo es totalmente lisa sin defectos tales como ad-átomos o vacancias. En contraposición al área aparente, existe el área real de un electrodo.

El área real del electrodo, es el área activa de la superficie expuesta, la cual, desde el punto de vista puramente electroquímico, es el sitio donde ocurren los procesos de óxido - reducción.

El método electroquímico empleado en esta investigación es el desarrollado por Michri, y col. [29], este método postula que el mínimo de corriente que sigue al pico en oxidación del metal noble que se está estudiando en el voltamograma en medio ácido corresponde a un recubrimiento de una monocapa de MO (óxido del metal) en la superficie de metal, que luego se reduce en el barrido negativo. Se debe calcular la densidad de carga que existe en la reducción del MO (carga por unidad de área), para poder luego utilizar esta carga como referencia para el cálculo del área real.

Para calcular el área de un electrodo sintetizado, se realiza una CV en medio ácido y se analiza el pico de reducción del óxido del metal noble. Si se llama Q a la densidad de carga (carga por unidad de área), tenemos [29]:

$$Q = \frac{ne}{A_A} \quad (2.9)$$

donde n es la cantidad de electrones involucrados en el proceso oxidación, e es la carga del electrón ($e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) y A_A es el área asociada a un átomo del metal.

Para calcular la carga a partir del voltamograma, se realiza el siguiente cálculo:

$$q = \int_0^t i \cdot dt = \frac{1}{v} \int_0^t v \cdot i \cdot dt \quad (2.10 \text{ a})$$

donde q es carga, i es la corriente, t es el tiempo y v es la velocidad de barrido.

Se realiza el siguiente procedimiento: multiplicamos y dividimos la corriente por la velocidad de barrido. Esto nos permite cambiar la variable tiempo a potencial.

Luego expresamos la velocidad de barrido en función de la variación del potencial con el tiempo:

$$q = \frac{1}{v} \int_0^t i \frac{dE}{dt} dt = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} i dE \quad (2.10 \text{ b})$$

Luego, para calcular el área real (A_r) se divide la carga q , que se obtiene del voltamograma, por la densidad de carga Q .

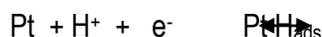
$$A_r = \frac{q(\mu\text{C})}{Q(\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2})} \quad (2.11)$$

Debido a que se utilizará Pt y Au policristalino para comparar con las respuestas de las nanoestructuras investigadas en esta tesis (M/HOPG siendo M = Pt, Au y Ag) es necesario estimar el área real de cada metal. No se podrá estimar el área de la Ag(100) ya que la oxidación de la superficie es prácticamente irreversible.

2. II. 2h Estimación del Área real del Pt Policristalino

La **Figura 2.6** muestra un voltamograma típico para un electrodo policristalino de Pt en una solución de H₂SO₄ 0,5 M en un intervalo de potencial entre $0 < E / V < 1,6$ vs ERH a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$. El voltamograma exhibe tres regiones de potencial bien definidas las cuales son características para este tipo de electrodos metálicos. En la zona A ocurren los procesos de adsorción, desorción de una monocapa de hidrógeno a subpotenciales.

El proceso es reversible y la reacción catódica puede ser representada por:



La densidad de carga involucrada para la formación de la monocapa se estima en $Q_{\text{H:Pt}} = 220 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ bajo el supuesto de que la superficie consiste de una distribución de los tres planos cristalinos de bajo índice de Miller, (100), (110) y (111) con el plano (100) como el predominante [25,43].

La estimación de áreas reales de electrodos de Pt, se basa en hechos ya probados [25,43] de que el proceso de adsorción de hidrógeno sigue una estequiometría de adsorción 1:1, es decir cada sitio activo sobre la superficie del Pt adsorbe un solo átomo de hidrógeno. De aquí que si se determina el número de átomos de hidrógeno adsorbidos, entonces será posible determinar el número de sitios activos sobre la superficie expuesta y, por consiguiente, el valor del área real. Sabemos que el proceso de electroadsorción de hidrógeno involucra la transferencia de un electrón, por tanto, determinando la carga de electroadsorción de hidrógeno a máximo recubrimiento es posible determinar la cantidad total de hidrógeno adsorbido.

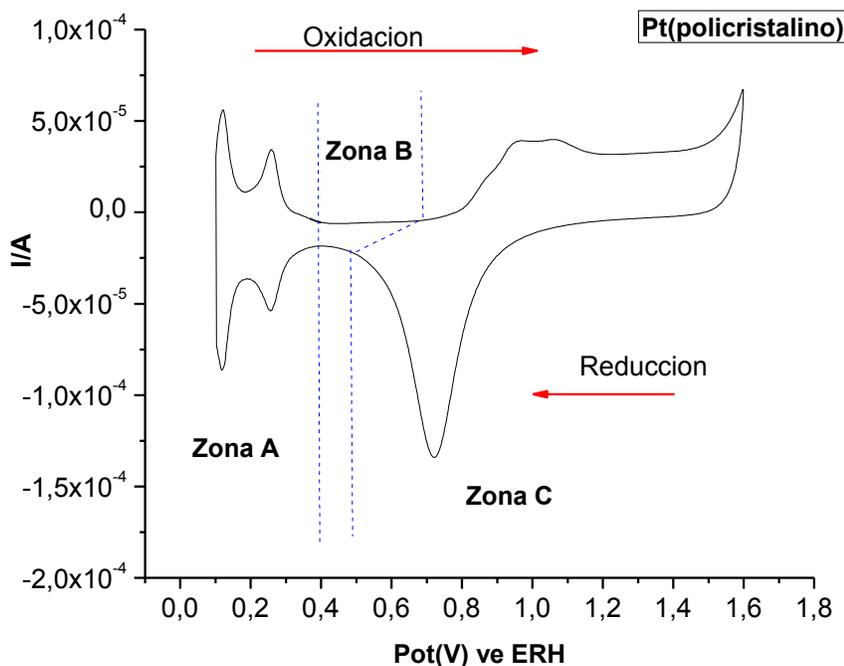


Figura 2.6: Voltamperometría Cíclica de Pt Policristalino en H_2SO_4 0,5 M; $v = 0,100$ V/s

El área real del electrodo de Pt policristalino se determinó mediante la integración de las corrientes de adsorción de hidrógeno (0 V a 0,4 V vs. ERH) y considerando $220 \mu C \cdot cm^{-2}$ como la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido en platino. La línea de base para la integración de las curvas proveniente de la contribución de cargado de la doble capa se supuso constante entre los mismos intervalos de potencial. Por lo tanto, utilizando una ecuación similar a la 2.11, pero ahora para la adsorción de hidrogeno, el área real es igual a:

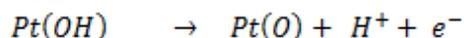
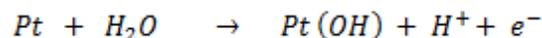
$$A = \frac{q_a \mu C}{Q_{Pt:H} \mu C \cdot cm^{-2}}$$

De la **Figura 2.6** se obtiene que $q_a = 134 \mu C$ es la carga experimental integrada de las corrientes de adsorción de hidrogeno y $Q_{Pt:H}$ es el valor estándar convencional sugerido para el Pt(policristalino) mencionado en los párrafos anteriores [25].

Por lo que el A_r es de **0,61 cm²** y es mayor al A_g (área geométrica) del Pt (policristalino) que es de 0,300 cm².

En la zona B del voltamograma, se observan fundamentalmente los procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica, la cual, para fines prácticos, se puede considerar que permanece inalterable en todo el intervalo de potencial estudiado. Finalmente, en la zona C del voltamograma ocurren los procesos característicos de adsorción-desorción de especies oxigenadas y, eventualmente, el comienzo del proceso de desprendimiento de oxígeno a potenciales mayores de 1,6 V. Las características de electroadsorción de especies oxigenadas bajo condiciones transitorias son muy diferentes a las exhibidas por el hidrógeno, pues existe una muy considerable asimetría entre las curvas transitorias de adsorción-desorción, indicando que estos procesos son complejos. Existe una extensa literatura dirigida a dilucidar los mecanismos de formación y reducción de las especies oxigenadas sobre el Pt ya que diversos autores [25,43] han descrito la naturaleza de la capa de oxígeno en términos de diferentes etapas de la formación del óxido.

La interpretación general del mecanismo es:



Sobre una base similar a la adsorción de hidrógeno, el área real de electrodos de Pt (policristalino) puede ser evaluado partiendo de la carga de electrodesorción de las especies oxigenadas. En este caso es la desorción y no la adsorción el proceso considerado, ya que como mencionamos anteriormente el desprendimiento de la cantidad exacta de oxígeno adsorbido es incierta tanto por la ocurrencia de procesos suplementarios, como por el desacuerdo existente en el tipo final de especie oxigenada formada. En este caso se parte de un supuesto de que a valores de potencial alrededor de 1,6 V la superficie de Pt está totalmente cubierta por una monocapa de oxígeno en una estequiometría 1:1, es decir, formando la especie PtO. Así, la carga catódica asociada al pico de corriente catódica en la región C del voltamograma de la **Figura 2.6** centrada a un potencial de 0,72 V, deberá corresponder a la desorción de una mononacapa de oxígeno adsorbido. El estándar convencional de carga deberá ser $Q_{PtO} = 440 \mu C \cdot cm^{-2}$ [25,43] debido a que se encuentran dos electrones involucrados en el proceso de adsorción-desorción de oxígeno.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la ecuación descripta anteriormente, el área real es igual a:

$$A_r = q_c \mu C / Q_{Pt:O} \mu C. cm^{-2}$$

De la **Figura 2.6** se obtiene que $q_c = 269 \mu C$ es la carga experimental integrada del perfil potenciodinámico de corriente catódico entre los intervalos de potencial apropiados.

Por lo que el A_r es de **0,61 cm²** y es mayor al A_g (área geométrica) del Pt (policristalino) que es de 0,300 cm².

De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores de A_r obtenidos por ambos procesos son iguales.

2. I-1g Estimación del Área real para el Au Policristalino

El electrodo de Au fue ciclado en una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturado con N₂ durante 20 minutos en un intervalo de potencial entre $-0,02 < E / V < 1,4$ vs ERH. **La Figura 2.7** muestra los perfiles potenciodinámicos típicos para un electrodo de Au policristalino. El voltamograma exhibe dos zonas: la zona B presenta tres regiones de potencial bien definidas, las cuales son específicas para este tipo de electrodos: entre $0,80 < E / V < 1,4$ vs ERH tienen lugar los procesos de adsorción y desprendimiento de oxígeno, presentando un mínimo en el barrido catódico de corriente entre ellos a 1,30 V; a potenciales $0,55 < E / V < 0,88$ ocurre el proceso de desorción de oxígeno; y entre $-0,02 < E / V < 0,55$, se tiene la región de la doble capa eléctrica considerada zona A.

La región de adsorción de oxígeno, muestra la presencia de tres picos de corriente anódica: I a 0,99 V, II a 1,07 V y III a 1,18 V; los cuales podrían estar asociados a la formación sucesiva de especies oxigenadas de Au conforme el valor de potencial se incrementa. Se observa también que la corriente anódica pasa por un mínimo a 1,30 V, y luego vuelve a incrementarse. Este incremento de corriente podría ser originado por el comienzo del proceso de desprendimiento de oxígeno, o bien por un proceso de compactación de la capa de óxido formada a 1,40 V.

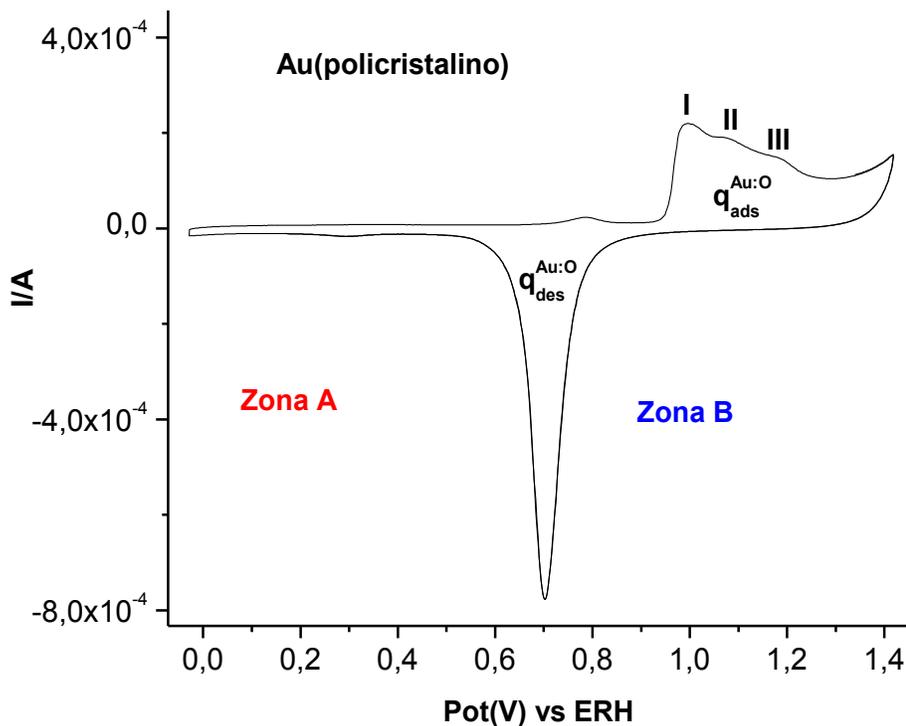
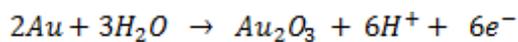


Figura 2.7: Voltamperometría Cíclica del Au (policristalino) en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C, $\nu = 0,100$ V/s.

En la zona de desorción de oxígeno se observa claramente un solo pico a un potencial cercano a 0,70 V. Estos resultados sugieren que aun cuando más de un tipo de especies oxigenadas de Au se han formado durante el proceso de oxidación, sólo un tipo de ellas permanece estable a valores altos de potencial. La presencia de un pico simple, altamente simétrico, obtenido a potencial de 0,70 V apoya esta suposición. Desde los trabajos de Hieking [44] se ha mostrado que la carga involucrada en la adsorción de oxígeno, y antes de que ocurra el desprendimiento del mismo, la relación más coherente es Au/O de 2/3 dada la estabilidad de la especie en la región de potencial de formación de la monocapa.

La ecuación que representa el estado oxidado trivalente del oro [44] es:



Estudios desarrollados sobre electrodos de Au monocristalino y policristalino han mostrado, además, que la estructura de la especie Au_2O_3 parece ser independiente de la orientación del sustrato. Así el área real de electrodos constituidos de Au se puede determinar en base a la estequiometría Au/O de 2/3, y usando la misma expresión previamente utilizada para el Pt:

$$A_r = \frac{q_{des}^{Au:O} \mu C}{n(184 \mu C. cm^{-2})}$$

Donde $q_{des}^{Au:O} \mu C$ es la carga experimental integrada del perfil potenciodinámico catódico entre los intervalos de potencial apropiados y es igual a 695 μC y 184 $\mu C. cm^{-2}$ es el estándar convencional de carga para electrodo de Au [45,46] y considerando un proceso que intercambia tres electrones por átomo superficial de Au. De manera que el valor del A_r es de 1,26 cm^2 observándose que este valor es superior a el área geométrica de Au policristalino ($A_g = 0,75 cm^2$).

2. II- 3 Celda electroquímica

Para las caracterizaciones electroquímicas se utilizó una celda de vidrio Pyrex del tipo convencional para tres electrodos diseñada especialmente para los experimentos a realizar, permitiendo:

- ✓ Una rápida saturación de la solución electrolítica con el gas usado en el experimento.
- ✓ Asegurar la correcta evaluación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

La celda, con capacidad de 50 ml, presenta cinco entradas y una salida, de las entradas de la celda, tres fueron asignadas a los electrodos de trabajo, referencia y contra-electrodo. Las dos entradas restantes son empleadas para el llenado de la celda con electrolito soporte, y entrada de flujo de N_2 al sistema para mantener una atmósfera inerte durante los experimentos. La celda especialmente diseñada para esta investigación se muestra en la **Figura 2.8**.

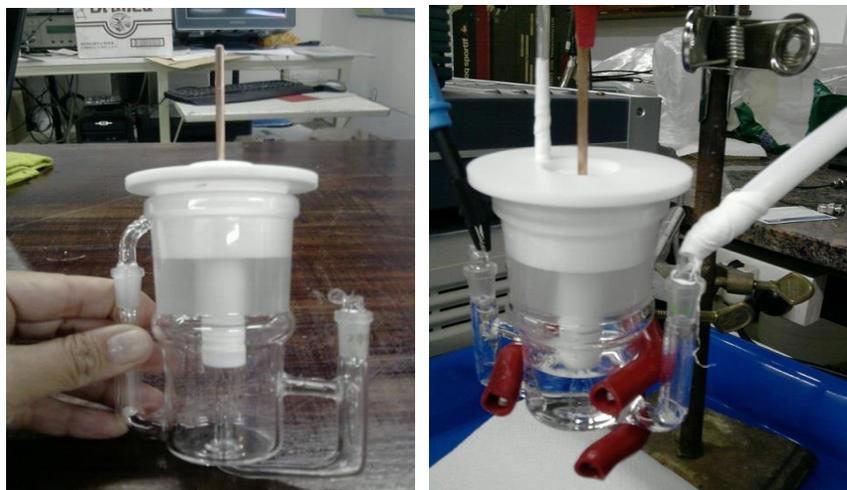


Figura 2.8: Celda electroquímica utilizada para la caracterización de las nanoestructuras de Pt, Au y Ag

2. II- 3 a Equipamiento utilizado

Las medidas electroquímicas fueron realizadas con un Potenciostato – Galvanostato Metrohm-Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$). La **Figura 2.9** muestra la disposición del equipamiento utilizado para las medidas electroquímicas.



Figura 2.9: Equipamiento utilizado para las medidas electroquímicas

2. II- 3b Electrodo de referencia

Para efectuar la medición del sobrepotencial de forma simple y estable durante los experimentos se utilizó un electrodo de referencia de burbuja de hidrógeno obtenida en la misma solución electrolítica de trabajo [47]. Este tipo de electrodo se armó mediante el ensamblado de dos piezas: un alambre de Pt de aproximadamente 0,5 mm de diámetro sostenido por un tubo de vidrio Pirex, con una estrangulación en la parte superior del tubo (**Figura 2.10 a**). Esta estrangulación se encuentra perforada para permitir el ingreso de la solución electrolítica en un compartimiento que se aísla mediante un sello cónico realizado con teflón, que evita la pérdida de la burbuja de hidrógeno y facilita el armado del electrodo.

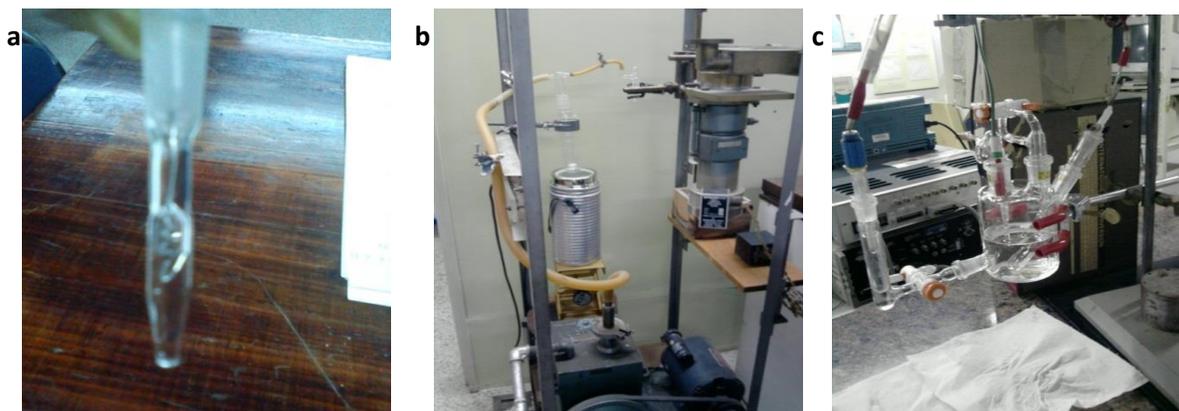


Figura 2.10: a) Electrodo de referencia, b) bomba de vacío y nitrógeno líquido utilizada, c) Formación de la burbuja de hidrógeno.

Para obtener la burbuja se coloca el tubo de vidrio en otro de mayor tamaño que posee el medio electrolítico que se utilizará para realizar el experimento (**Figura 2.10 b**). Una vez que el tubo se llenó de solución se elimina todo el aire que éste pueda contener, empleando para ello una bomba de vacío y nitrógeno líquido. Luego se sumerge el electrodo en otra celda que contenga la solución electrolítica a ser utilizada (**Figura 2.10 c**) y mediante electrólisis, haciendo uso de un electrodo auxiliar, se aplica una corriente del orden de -1,5 mA durante el tiempo que sea necesario para generar la burbuja de hidrógeno. El tamaño adecuado de la burbuja es $\approx 2/3$ del alambre de Pt (**Figura 2.10 a**).

2. II-3c Electrodo de Trabajo

Los electrodos se diseñaron de tal forma que se puedan ingresar y retirar de la celda sin necesidad de modificar la posición de esta. Para ello se dispuso de cuerpos cilíndricos de teflón, con una perforación central circular cuyo diámetro es de 5 mm y área geométrica de 0,20 cm². En la parte central de este cuerpo se ubica a presión la plantilla de HOPG con las nanoestructuras de metal cuyo comportamiento catalítico se desea estudiar. El contacto eléctrico se realiza mediante un alambre de cobre en la parte anterior. (Figura 2.11)



Figura 2.11: Electrodo de Trabajo

Los electrodos que se utilizaron para comparar las respuestas de las nanoestructuras investigadas fueron policristales de Pt y Au y un monocristal de Ag(100).

Las particularidades de los mismos son:

- Proveedor: Mateck
- Pureza: 99,99%

Dimensiones del policristal de Pt

Largo del cilindro: 100 mm

Largo sumergido en la solución: 19 mm.

Diámetro del cilindro: 0,5 mm

Área expuesta: 0,300 cm²

Dimensiones del policristal de Au

Largo del cilindro 15 mm

Largo sumergido en la solución: 7,20 mm

Diámetro del cilindro: 3 mm

Área expuesta: 0,75 cm².

Dimensiones del monocristal Ag (100)

Área expuesta: 0,17 cm².

2. II-3d Electrolitos soportes

Como electrolitos soporte se utilizaron, solución de H₂SO₄ 0,5 M preparada a partir de H₂SO₄ de 98.2% de pureza (Baker Analyzed- ACS. Reagent) disuelto en agua Milli-Q cuando se realizó un estudio electrocatalítico. Y soluciones NaCl 50 mM y KBr 50 mM (Sigma Aldrich) disuelto en agua de alta pureza (agua Milli-Q), cuando se analizó la capacidad de las nanoestructuras de Ag en adsorber halogenuros.

Bibliografía

1. Zoval, J. V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R. M. *J. Phys. Chem. B* 102, 1166, (1998).
2. D.C. Joy, Jr. A.D Romig. and J.I. Goldstein, *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Plenum Press. New York and London. 1989.
3. <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com.ar/>
4. J.I Goldstein, D.E., P. Newbury Echlin , D.C. Joy, Jr. A.D.Romig, C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin, *Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Second Edition. Scanning Plenum Press, New York and London. 1992
5. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. (Editors), "Materials Science and Technology", (1992).
6. D.A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, V Edición. Ed. Mc Graw Hill (2001).
7. R. H. I. Ishikawa and A.T. Hubbard. *J. Electroanal. Chem.* 6 2 (1976), 317
8. E. Yeager, W.E. O'Grady, M.Y.C. Woo and P. Hagans, *J. Electrochim. Soc.* 125, (1978), 348.
9. P.N. Ross, Jr. *J. Electroanal Chern.* 76, (1977), 139.
10. C.M. Elliot and R.W. Hlurray, *Anal. Chem.* 4s, (1976), 1247
11. R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 49, (1974), 217.
12. D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 35, (1972), 209.
13. R. Woods, *Chemisorption at electrodes*, in *Electroanalytical Chemistry* (A.J. Bard, Ed.), vol. 9. (1976), Marcel Dekker, N.Y.
14. M. Breiter, C.A. Knorr and V. Volkl, *Z. Elektrochem.* 59, (1955), 681.
15. F.G. Will and C.A. Knorr, *Z. Elektrochern.* 64, (1960), 270

16. M. Peuckert. F.P. Coenen and H.P. Bonze, *Electrochimica. Acta*, 29, (1989),1305
17. A.J. Bard and L. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, New York (1999).
18. M. Breiter, *J. Electrochim. Soc.* 114, (1967),1261.
19. D. Gilroy and B.E. Conway, *Can. J. Chem.* 46, (1975), 875.
20. M Breiter. in *Trans. Symp. Electrode Processes.1959* (E. Yeager, Ed.), J. Wiley. N.Y. P. 307 (1961).
21. J.P. Hoare, *Advan. Electrochem. Electrochem. Eng.* 6, (1967),201.
22. D. Sawyer, W. R. Heineman, J. M. Beebe “*Chemistry Experiments for Instrumental Methods*”, ISBN: 978-0-471-89303-5, (1984)
23. D. Sawyer, A. Sobkowiak, J. Roberts Jr., “*Electrochemistry for Chemists*”, John Wiley & Sons (1995).
24. T. J. Kemp (Series Editor), “*Instrumental Methods in electrochemistry*”, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry. University of Warwick(Southampton Electrochemistry Group) John Wiley & Sons (1985).
25. E. Santos and W. Schmikler “*Interfacial Electrochemistry*”. Cap. 19: Experimental techniques for electrode kinetics- non-stationary methods – Ed. Springer (2010).
26. C.M. Elliot and R.W. Hlurray, *Anal. Chem.* 4s. (1976),1247.
27. R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 49, (1974), 217.
28. H.A. Laitinen and M.S. Chao, *J. Electrochim. Soc.* 105,(1961),726.
29. A. Michri, A. G. Pshchenichnikov, R. Burshtein, Determining the actual surface area of smooth gold electrodes; *Elektrokhimiya* 8, (1972), 351–352.
30. H.Hombo, S. Sugawara y K. Itaya, *Anal Chem*, 62 (1991) 2424-2429.
31. A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem*, 142(1982) 299.

32. D. M. Kolb y J. Schneider. *Electrochimica. Acta*, 31(1986) 929-936.
33. D. M. Kolb, *Proj. Surf. Sci.* 51(1996) 109-173.s
34. A. Friedrich, B. Pettinger, D.M. Kolb, G. Lupke, R. Steinhoff y G. Morowsky, *Chem. Phy. Lett* 163 (1989) 123.
35. B. Pettinger, J. Lipkowski, S. Mirwald y K. A. Friedrich. *J. Electroanal. Chem.* 329 (1992)289-311.
36. C. D. Keefe, E. Revesz, M. Dionne, M. Morin, *Cam. J. Chem.*, 75 (1997) 449-455.
37. J. Schneider y D. M. Kolb, *Surf. Sci*, 193(1988) 579-592.
38. X. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver, *Phys. Rev. B*, 46(1992)7096-7102.
39. O.M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Behm, N. Batina y D.M. Kolb, *Surf. Sci*296 (1993) 310-332.
40. O. M. Magnussen, J. Wiechers y R. S. Behm, *Surf. Sci.* 289(1993) 139-151.
41. A. Hamelin, L. Stoicoviciu, G. J. Edens, X. Geo y M. S. Weaver, *J. Electroanal. Chem*, 365(1994)47-57.
42. X. Geo, G. J. Edens y M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 376(1994)21-34.
43. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, "Principles of Electrochemistry", John Wiley&Sons, (1993).
44. A. Hieking, *Trons. Faraday Soc.* 42,(1946) 518.
45. H. Kubicka, *J. Catal.* 12, 223 (1968).
- 46.S. Trasatti and A. Petrii, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 5, pp. 71 1-734, (1991).
47. J. Giner, *J. Electrochem. Soc.* volume 111, issue 3, 376-377(1964)

CAPÍTULO III

Caracterización Morfológica - Resultados y Discusión

Introducción

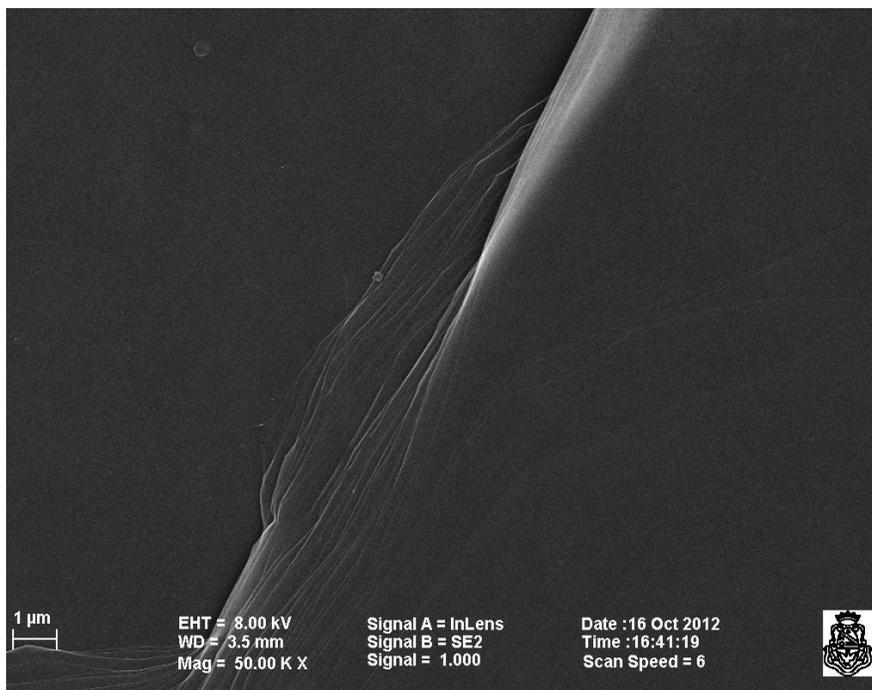
Los estudios de crecimiento de materiales suelen consistir en la deposición controlada de una cantidad determinada de átomos o moléculas sobre un sustrato cristalino bien caracterizado, generalmente un monocristal o una superficie altamente orientada. Estos procesos han sido ampliamente estudiados debido a su enorme relevancia tecnológica además de la importancia científica que posee por sí mismo el estudio de las interacciones entre una superficie y adsorbatos [1]. Es necesario estudiar tanto la estructura como el mecanismo de deposición del metal, ya que las primeras etapas de la adsorción-sustrato, junto al mecanismo de crecimiento pueden determinar la estructura del metal depositado como así también sus propiedades.

Dentro de los objetivos de esta tesis está el estudio de la formación de nanoestructuras de metales nobles sobre HOPG (Pt, Au, Ag). El estudio morfológico de las nanoestructuras generadas se llevó a cabo a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó además microanálisis con sonda de electrones (EPMA/EDS) a las nanoestructuras obtenidas.

3.1 - Estudio por SEM de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG)

El grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) es una forma de carbono de alta pureza que presenta una superficie lisa desde el punto de vista macroscópico y relativamente inerte. El procedimiento utilizado para preparar la superficie de grafito se ha mostrado en el capítulo II (**Figura 2.1 b y Figura 2.1 c**). A partir de las imágenes obtenidas del HOPG a través de SEM (**Figura 3.1**), se observa que la superficie recién exfoliada, no es totalmente uniforme sino que presenta defectos y/o escalones. La fluctuación en el número de defectos en la superficie de grafito durante la exfoliación es cerca de 10-20% [2]. Estas terrazas resultan ideales para realizar estudios de deposición de nanopartículas de metales nobles como las utilizadas en esta tesis dado el área de las

mismas. Debido al comportamiento inerte del grafito, esta superficie puede ser usada por varias horas sin observarse ningún tipo de contaminantes en las imágenes.



Figuras 3.1: Imagen obtenida de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado a través del SEM

A través de los espectros obtenidos del EPMA/EDS realizado al HOPG antes de la exfoliación se observa la presencia de carbono, y silicio, esto verifica la estructura grafitica del HOPG y además que el substrato no se encuentra limpio (**ver Figura 3.2**). Después de la exfoliación se observa la presencia de carbono y también de oxígeno (**Figura 3.3**) (**Figura 3.2**), por lo que se podría suponer que los carbonos presentes en la capa superior del HOPG se encuentran parcialmente oxidados. Esto ha sido confirmado a través estudios teóricos realizados por nuestro grupo [3]. Se realizaron cálculos periódicos utilizando la Teoría del Funcional Densidad (DFT), modelando los escalones del grafito utilizando nanocintas de grafeno (GNRs), es decir, hojas de grafeno que son periódicas en una dirección (eje x) y truncadas en dos bordes (en el eje y). Las configuraciones utilizadas de los bordes fueron silla y en zig-zag ya que se ha demostrado que estas configuraciones son las más estables. Para poder comparar la estabilidad de los bordes de HOPG se han considerado tres terminaciones diferentes para los escalones en zig-zag y en silla: desnudas (libres), hidrogenadas y

oxidadas. En el caso de las terminaciones oxidadas se consideró grupos funcionales que contienen C, O y átomos de H, encontrando que en una amplia gama de temperatura y presión, dos grupos carboxílicos ubicados en forma opuesta son más estables sobre los escalones en zig-zag. Mientras que en las configuraciones en silla, dos anillos de lactona distantes es la terminación de preferencia.

Para poder describir con cierto detalle la naturaleza de la unión entre los átomos de los de metales y los escalones en zig-zag y en silla del substrato, se usó los resultados obtenidos a través del análisis de cargas de Bader [4,5], diferentes densidades electrónicas y proyecciones de densidades electrónicas sobre determinados átomos (pDOS). Las DOS se han proyectado sobre los orbitales atómicos d y sp de átomos de los metales, sp de carbono, p de oxígeno. Se consideró sólo los átomos de carbono y oxígeno directamente unidos a los átomos de los metales. Y con el fin de mejorar el análisis, también se incluyó las pDOS de los átomos de carbono y oxígeno en el escalón oxidado relajado (sin átomos de metal), y de átomos de los metales en el alambre del escalón libre (desnudo). La comparación entre los orbitales de átomos de carbono y oxígeno con y sin los átomos de metal, nos permitieron concluir que el átomo de oxígeno tiene un papel fundamental en la formación de los nuevos enlaces y que los escalones desnudos son bastantes reactivos e inestables.

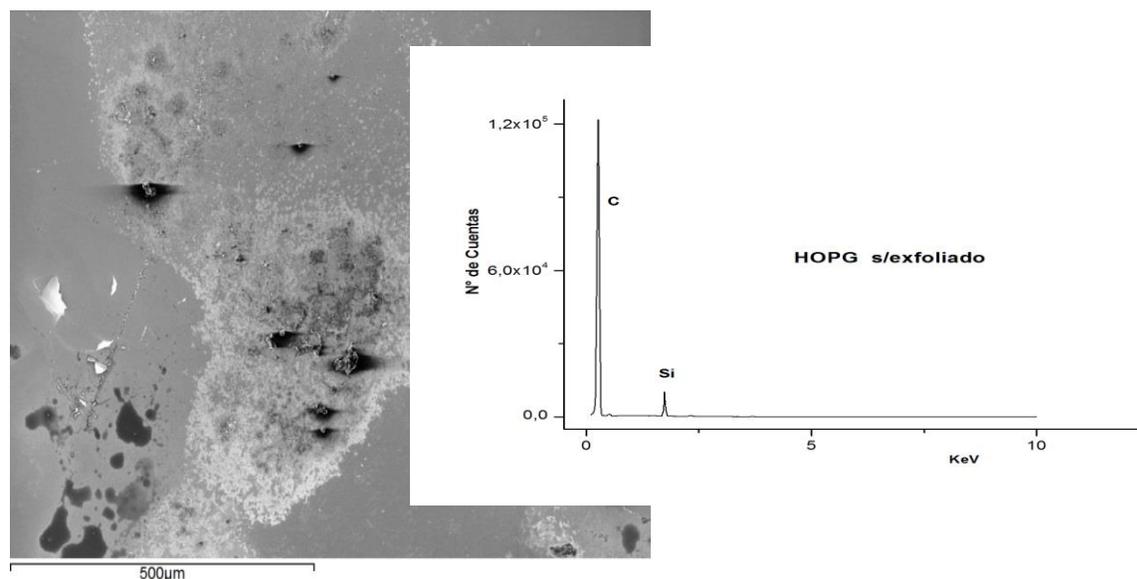


Figura 3.2: Imagen de SEM para el HOPG sin exfoliación y espectro obtenido a través de EPMA/EDS.

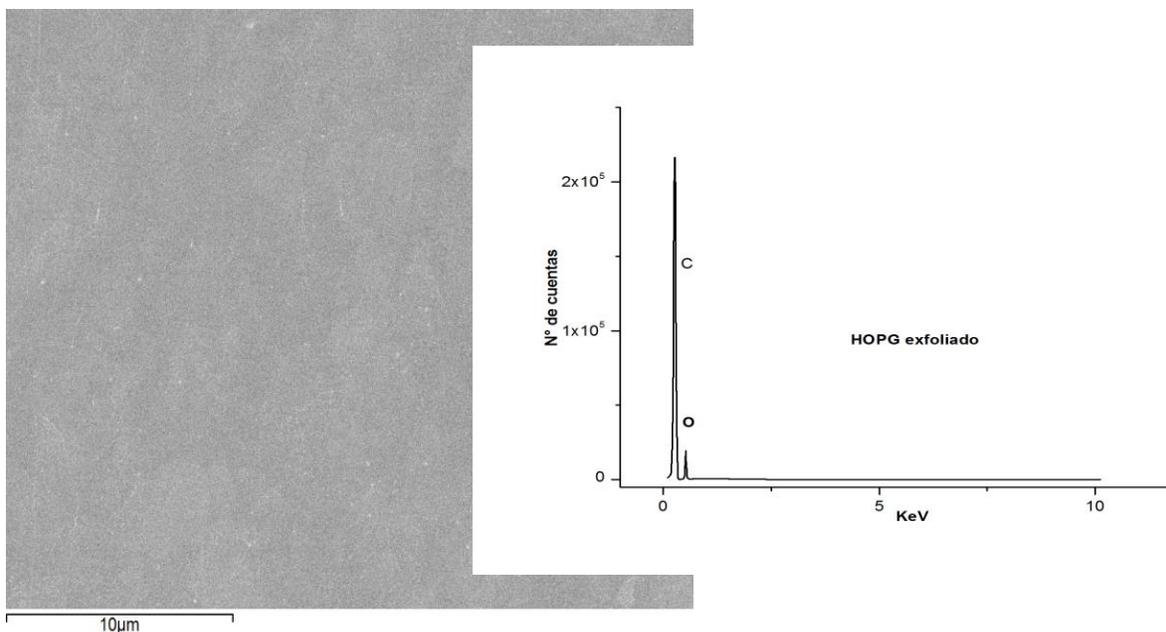


Figura 3.3: Imagen de SEM para el HOPG exfoliado y espectro obtenido a través de EPMA/EDS.

3. I-1 Estudio por SEM de depósitos de Pt sobre HOPG

A partir de las imágenes obtenidas a través del SEM después de la inmersión del sustrato HOPG en la solución de ácido hexacloroplatínico disuelto en HCl, se observa que las deposiciones de las nanopartículas no están distribuidas uniformemente. En las **Figuras 3.4 y 3.5** se advierte que al aumentar el tiempo de deposición de 1s a 10 s las partículas de Pt comienzan a agruparse, siendo incipiente la formación de nanoconglomerados a un tiempo de 10 s (**Figura 3.5**). También se observa que en estos tiempos de deposición el tamaño no varía significativamente (tamaños aprox. 60 nm) y su morfología no es definida.

Cuando mayor es el tiempo de deposición (90 s) (**Figura 3.6**) la morfología de las nanopartículas de Pt adquiere una forma cubica. Esto indica que las estructuras cristalinas expuestas corresponden predominantemente a estructuras abiertas, como las orientaciones (100) y (110). Sin embargo, cuando la deposición es de 180s, la formación de aglomerados atómicos es más compacta (**Figura 3.7**). En este caso los nanoalambres están formados por la conglomeración de partículas esféricas o semi esféricas de mayor tamaño (aproximadamente entre 130 y 500 nm, ver **Figuras 3.7 y Figura 3.8**).

Los átomos que llegan a la superficie se adsorben preferentemente en posiciones correspondientes a los bordes de los escalones como se observa en las cuarto deposiciones (ver Figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8). Pero también se depositan en defectos como se advierte a un tiempo de deposición de 10 s (Figura 3.5) debido a que son regiones energéticamente favorables para que ocurra tal deposición.

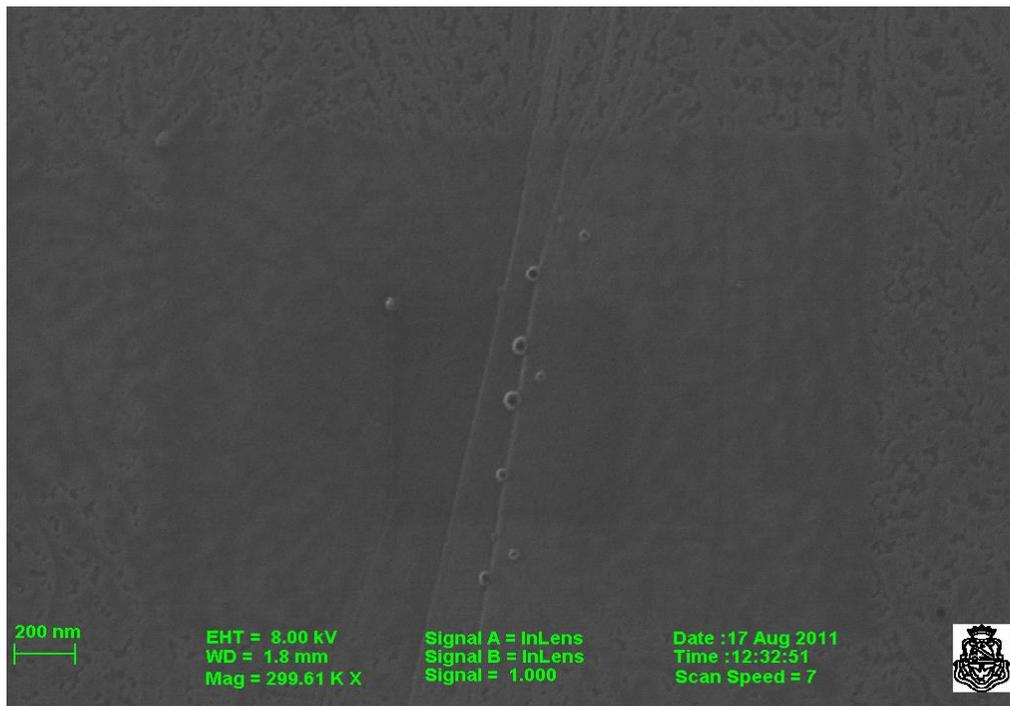


Figura 3.4: Caracterización morfológica a través del SEM de Pt/HOPG a un tiempo de 1 s.

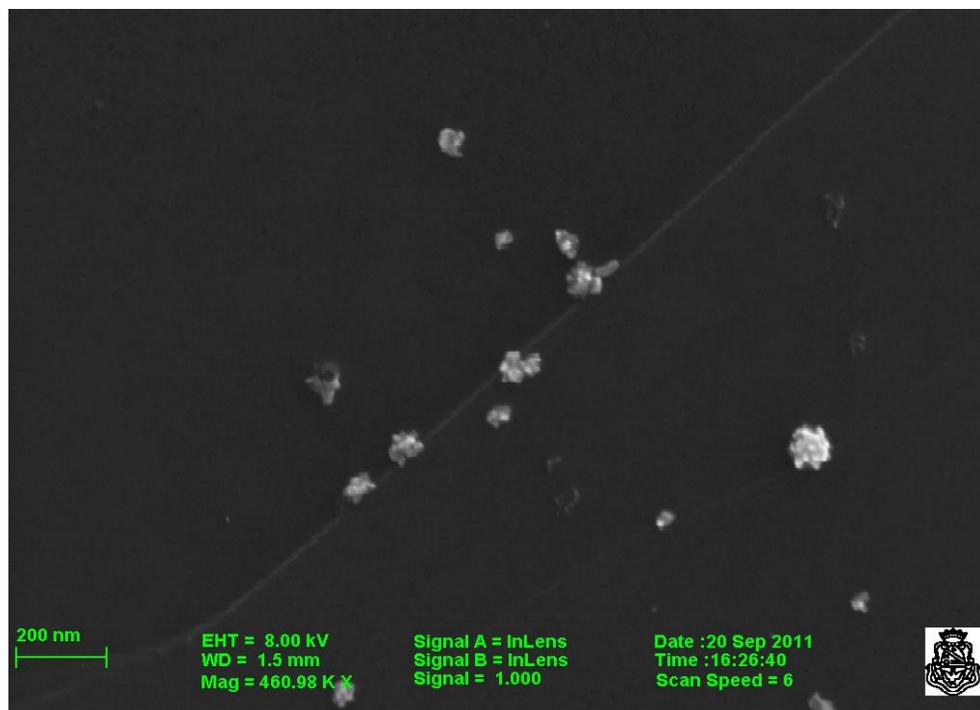


Figura 3.5: Caracterización morfológica a través de SEM de Pt /HOPG tiempo de deposición 10 s

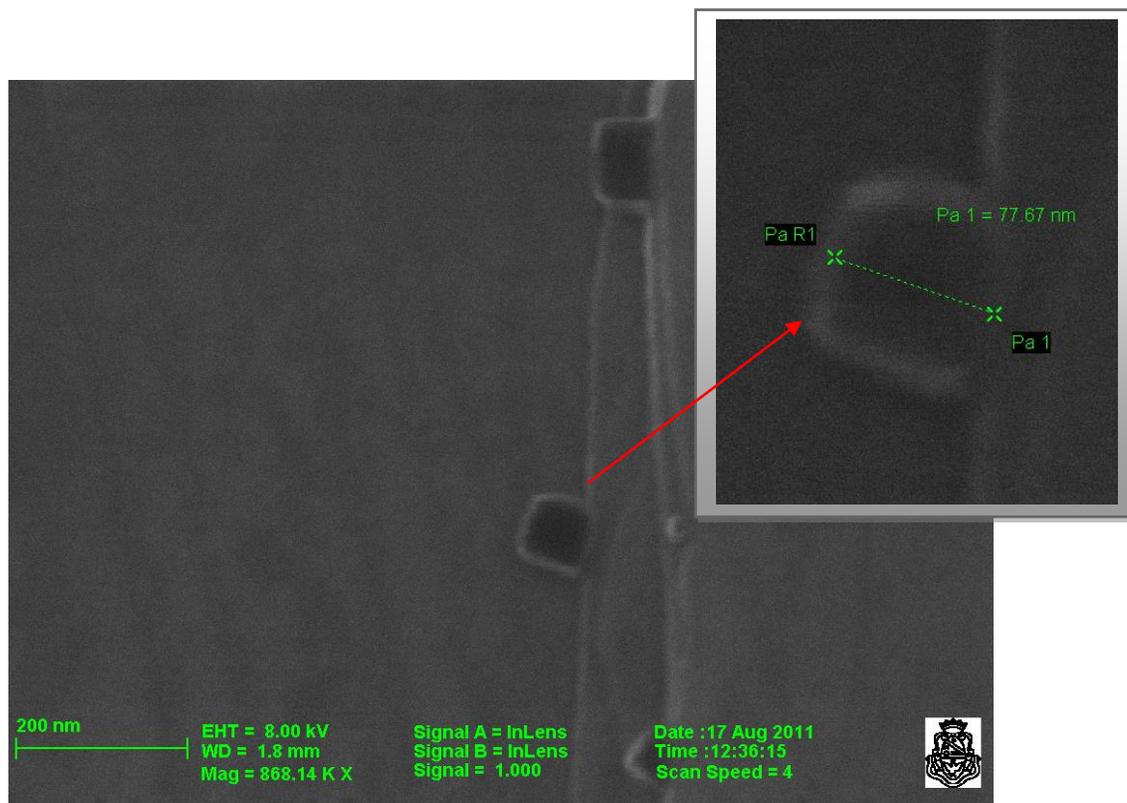


Figura 3.6: Caracterización morfológica a través de SEM de Pt/HOPG tiempo de deposición 90 s

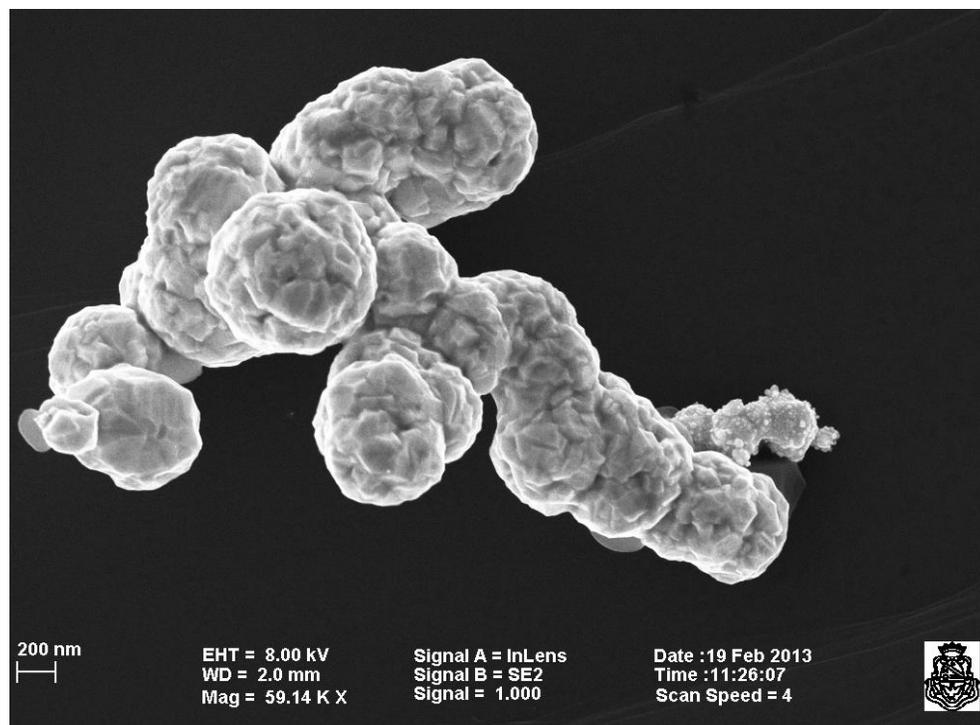


Figura 3.7: Caracterización morfológica a través de SEM de Pt/HOPG tiempo de deposición 180 s

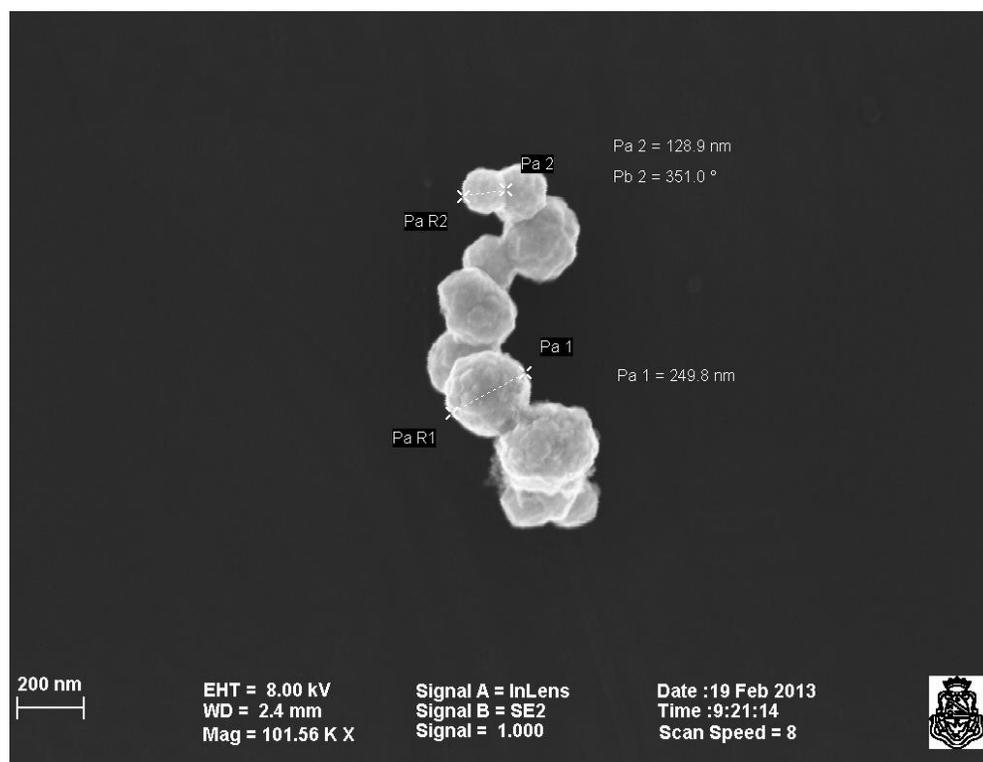
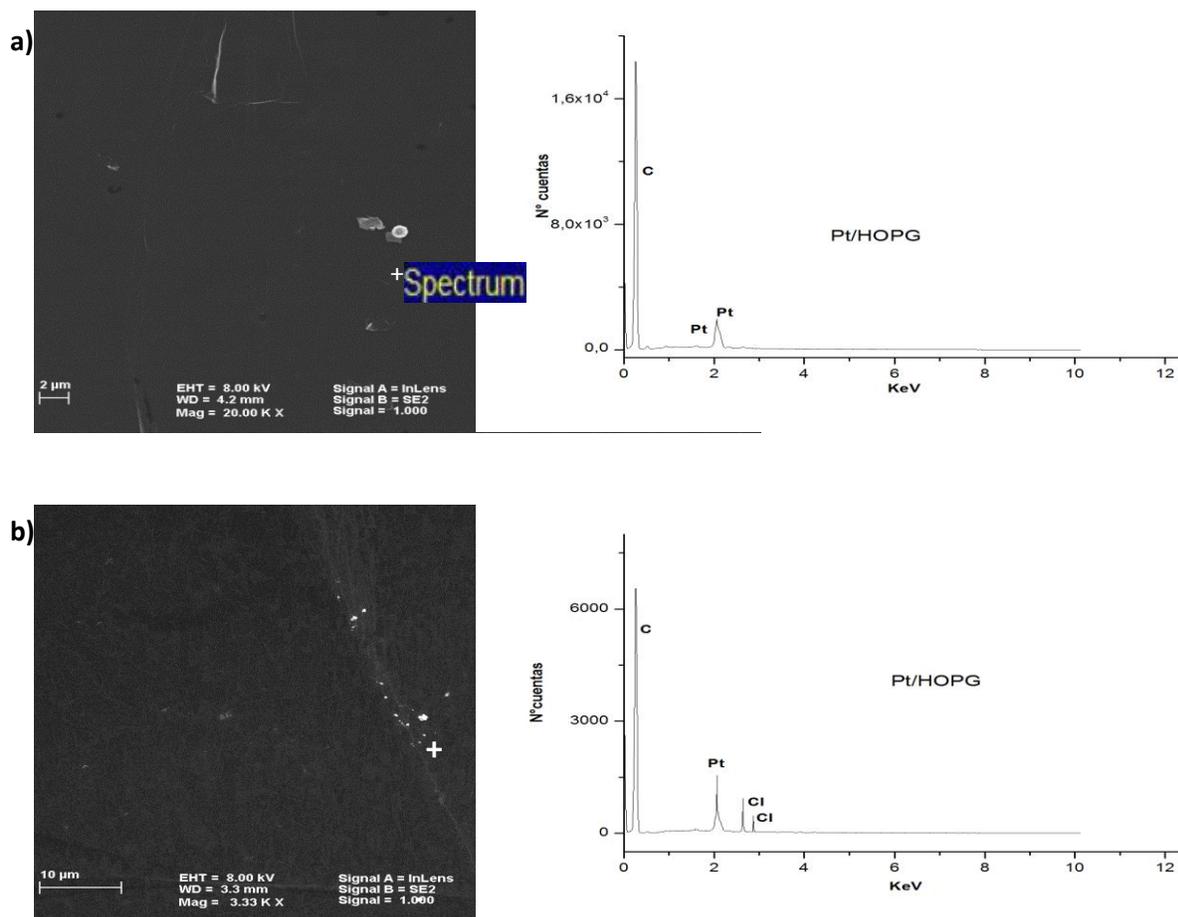


Figura 3.8: Caracterización morfológica a través de SEM de Pt/HOPG tiempo de deposición 180 s

A través del EPMA/EDS se han obtenido espectros de los depósitos de Pt sobre HOPG a diferentes tiempos de inmersión, a 10s (**Figura 3.9 a**) y 90s (**Figura 3.9 b**). Para obtener los espectros se seleccionó en cada micrografía una región donde se encuentra nanoestructuras de Pt. En los espectros se visualiza la presencia de Pt proveniente de las nanoestructuras generadas como así también de C proveniente del substrato de HOPG. También en algunos casos (**ver Figura 3.9 b**) se observa la presencia de Cl. El cloruro puede estar favoreciendo el tipo el tipo de orientación cristalina de las estructuras generadas en la superficie. Efectivamente, estudios del grupo de Markovic [6] muestran que el cloruro interacciona más fuertemente con la orientación (100) del Pt. En las muestras de los depósitos de Pt el porcentaje de oxígeno es mínimo por lo que en el espectro no se percibe la señal característica de este elemento.



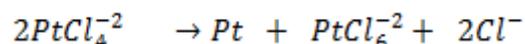
Figuras 3.9: a) Imagen de SEM para Pt / HOPG a un tiempo de inmersión de 10 s y el correspondiente espectro obtenido a través de EPMA/EDS b) Imagen de SEM para Pt / HOPG a un tiempo de inmersión de 90 s y espectro correspondiente obtenido a través de EPMA/EDS indicando la presencia de cloro.

Existen diversos factores que determinan la forma de las nanoestructuras, una es la movilidad de los ad-átomos del metal sobre HOPG, donde el crecimiento de una isla está altamente influenciado por la velocidad con que difunden los ad-átomos sobre el sustrato. Otros factores importantes son las interacciones metal-metal y metal-defecto (HOPG). Para el caso de las nanoestructuras de Pt la interacción del metal con los defectos del HOPG es lo suficientemente fuerte para provocar la formación de nuevos núcleos en lugar del crecimiento en islas [7,8]. Esto ha sido corroborado por estudios teóricos realizados por nuestro grupo [3] de acuerdo con el análisis de la energía de enlace, hemos encontrado que la interacción entre los metales sigue la secuencia: Pt > Au > Ag. Señalando aquí que existe una correlación entre el aumento de las energías de enlace y la reducción de la longitud de enlace que conduce a mejorar la unión entre el sustrato y los metales.

El modelo más apropiado para poder interpretar el crecimiento de las nanopartículas de Pt sobre HOPG es el modelo de Volmer-Weber, donde la nucleación comienza en los defectos de la superficie, los ad-átomos enlazados permanecen atrapados e inmovilizados. Cuando el tamaño de un núcleo aumenta, las fuerzas de enlaces cohesivos de los átomos de Pt son más fuertes que la fuerza adhesiva sobre la superficie del HOPG. Las partículas se acercan de a poco a sitios superficiales defectuosos -cuando el tamaño del núcleo llega a un valor crítico- las partículas en movimiento se unen a otras partículas vecinas, al mismo tiempo, éstas se mueven a otros sitios que presentan defectos generando así núcleos de mayor tamaño (nanoconglomerados).

El mecanismo de las deposiciones espontáneas de Pt sobre HOPG es aún un tema de discusión por una gran cantidad de autores. La observación directa de la formación de nanopartículas sobre el HOPG es facilitada por la uniformidad atómica del HOPG utilizado como sustrato, y esto ha sido ciertamente reportado por el grupo de Penner [7-9] y por otros autores [10-14]. Estos autores consideran que este tipo de deposiciones espontáneas (autocatalítica) son causadas por oxidaciones incompletas de grupos funcionales que se pueden encontrar en los bordes de escalón o en otros defectos de una determinada capa de grafito. Estos grupos son ricos en electrones que son donados al Pt permitiendo así su reducción. También es probable que no solamente se encuentren presentes grupos funcionales (como aldehídos o cetonas) sino también hidrógenos terminales, pudiendo estos actuar como agentes reductores [15]. Es decir, cuando iones de $PtCl_6^{2-}$ se encuentran esparcidos en la superficie del HOPG, los grupos ricos en electrones reducirán al

$PtCl_6^{2-}$ a $PtCl_4^{2-}$. De acuerdo al grupo de Arvia [16] la reducción y oxidación del Pt(II) a Pt (0) y Pt(IV) también es posible.



Esto también ha sido estudiado a través de cálculos teóricos por nuestro grupo [3] en los que se ha investigado la adsorción de platino soportado sobre los escalones oxidados. Donde es importante señalar que encontramos que en los escalones en zig-zag, los átomos de platino rompen los grupos carboxílicos, eliminando el OH⁻ para generar nuevos enlaces con los átomos de oxígeno. En los escalones en silla, sólo un átomo de metal (de un total de cuatro) se une a un ciclo de lactona. En este caso, hay dos enlaces que unen el alambre, con un átomo de oxígeno fuera del anillo, y el otro con un átomo de carbono más oxidado en la lactona [3]. Los ad-átomos de platino adsorbidos sobre los escalones oxidados presentan dos comportamientos diferentes. En los escalones en zig-zag, los átomos de Pt están fuertemente unidos al escalón, incrementando en gran medida el enlace metal - metal. Por otro lado, los átomos de platino soportado sobre los escalones en silla están débilmente adsorbidos.

La adsorción del metal en los escalones hidrogenados también se estudió en nuestro grupo a través de DFT [3], observando que la geometría final depende de la naturaleza de los átomos de metal. En los escalones con configuración silla hidrogenados, la estructura final fue similar para los tres metales. Esta interacción es más fuerte en platino que en plata, aumentando la longitud de enlace de metal - metal en el primer caso, y no así para el caso de la plata. También hemos encontrado una correlación entre el aumento de la longitud del enlace metal -metal y la reducción del ángulo [3].

La formación espontánea de nanopartículas de Pt sólo ocurre en la superficie del HOPG y no en la solución. En este caso el HOPG estaría actuando como agente reductor. Según nuestros resultados experimentales la cantidad de Pt formado sobre la superficie del HOPG no solo cambia en función del tiempo de deposición sino también con la cantidad de defectos que presente el sustrato, como se verificó mediante cálculos teóricos [3]. Esto significa que la formación espontánea depende de la cantidad de grupos ricos en electrones que puede llegar a tener el sustrato para permitir tal reducción.

La deposición espontánea de partículas de platino sobre HOPG fue seguida a través de la dependencia del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) con respecto al tiempo. Este es un parámetro que indica la tendencia termodinámica de un material a la oxidación electroquímica en un medio corrosivo. La **Figura 3.10** muestra una respuesta típica del potencial a circuito abierto registrado cuando se introduce un electrodo de HOPG en una solución conteniendo 10 mM de H_2PtCl_6 y 0.1 M de HCl. Los potenciales estandar de reducción [17] para las cuplas $PtCl_6^{-2} / PtCl_4^{-2}$, $PtCl_4^{-2} / PtCl_2^{-2}$ y $PtCl_2^{-2} / Pt$ son 0.726V, 0.758V y 0.742 V respectivamente. Si se supone que el complejo de Pt se reduce completamente a Pt(0) de acuerdo a nuestras condiciones de concentraciones el valor termodinámico de equilibrio sería de acuerdo a la ecuación de Nernst igual a 0.684V. Todos los experimentos llevados a cabo indican que el potencial de circuito abierto está comprendido entre $0,67 \leq E_{OCP}/V \leq 0,71$, siendo aproximadamente constante en el tiempo.

La deposición espontánea probablemente es una reacción redox entre especies reducidas del HOPG y el $PtCl_6^{-2}$.

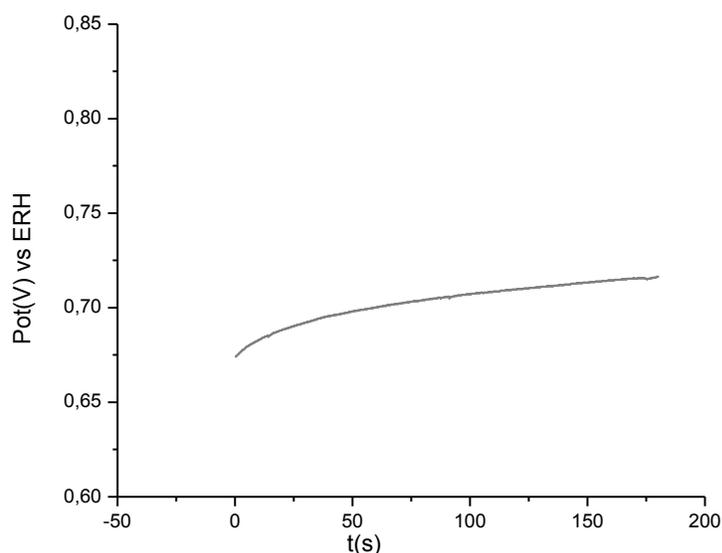
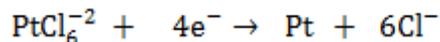


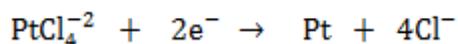
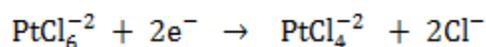
Figura 3.10: Potencial a circuito abierto del HOPG sumergido en H_2PtCl_6 10 mM disuelto en HCl 0,1 M a 25°C

De acuerdo a los valores de potencial obtenidos experimentalmente estos tienen concordancia con otros trabajos experimentales [18-19] indicando que en este proceso tienden a aproximarse al equilibrio y la reducción de Pt ocurre durante el transitorio OCP. La deposición puede ser limitada

por la difusión y transporte de los electrones en los grupos funcionales a las nanopartículas, indicando que la reducción del PtCl_6^{-2} a Pt puede no ocurrir en una sola etapa. Por lo que la reducción a Pt es incompleta, ya que para ello se requieren $4e^-$ y remover 6Cl^- del complejo:



La reducción del Pt ocurriría de la siguiente manera, en dos etapas:



Es interesante notar que en la reducción incompleta hay aún cloruros unidos al Pt y el complejo retiene aún cargas negativas totales, esto claramente se observa en el espectro obtenidos a través de EPMA/EDS realizado para los depósitos de Pt a un tiempo de inmersión a 90s (ver **Figura 3.9 b**). La presencia de aniones Cl^- durante el proceso de reducción provoca que estos iones sean adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de Pt y la presencia de estos iones pueden impedir que los ad-átomos de Pt continúen su proceso de unión o crecimiento debido a efectos electrostáticos o químicos. El soporte electrolítico juega un rol importante en el crecimiento 3D y coalescencia. Las partículas no solo crecen en tamaño por coalescencia sino también crecen en altura.

La difusión superficial de Pt sobre el HOPG fue investigada por Alonso [20] encontrándose un coeficiente de difusión en el orden de $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Se conoce que si moléculas de solventes como el agua y aniones son adsorbidos [21-22] en la superficie de un substrato esto puede aumentar la movilidad de las partículas en la superficie. La adsorción de iones Cl^- sobre partículas de Pt es posible y esto puede promover la movilidad de las partículas de Pt, es decir, después de alcanzar el tamaño crítico, se produce coalescencia por el movimiento de las partículas móviles. La forma y el crecimiento cristalino se dirige en un tiempo de 90 s, a una forma cubica (**Ver Figura 3.6**). El grupo de Somorjai [23] también obtuvo nanocubos de Pt con orientaciones preferenciales de Pt(100) utilizando como agente de estabilización bromuro de tetradecilmetilamonio (TTB). En nuestro caso, la presencia de cloruro jugaría un papel similar favoreciendo la formación de este tipo de estructuras.

Para la deposición de 180 s las morfologías generadas son de tipo esférica o semiesférica. Esto se observa claramente en las imágenes obtenidas a través de SEM (**Figura 3.7 y Figura 3.8**). La morfología obtenida de las partículas de Pt en este trabajo concuerda con las obtenidas por Zoval y colaboradores [7]. Una situación similar ha sido observada por Gimeno y colaboradores [24] para la deposición de Pd sobre el HOPG. Ellos explican que el conglomerado inicialmente formado adquiere una forma circular compacta, debido a que los cloruros adsorbidos ayudan a que los ad-átomos de Pd difundan sobre la superficie del HOPG.

3. I-2 Estudio por SEM de depósitos de Au sobre HOPG

A partir de las imágenes obtenidas a través de SEM después de la inmersión del sustrato HOPG en la solución de ácido tetracloroáurico se observa que los átomos que llegan a la superficie se depositan preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada, esto es, a lo largo de los bordes de los escalones y/o defectos del HOPG (**Figura 3.11**). Su distribución no es uniforme, y el tamaño varía hasta valores próximos a 50 nm. A medida que aumenta el tiempo de deposición (10 s) las partículas de Au comienzan a agruparse provocando un crecimiento de los núcleos y dando lugar a la formación de racimos en forma de nanoalambres (NW) (**Figura 3.12**). La longitud de los NW está comprendida entre 600 nm y 1 μm aprox. (**Figura 3.13**). Cuando mayor es el tiempo de deposición (90 s) se observa que la formación de islas o aglomerados atómicos es más favorable obteniéndose así estructuras nanométricas del tipo “nanoflor”, depositándose estas sobre los defectos del sustrato (**Figura 3.14**). El tamaño aproximado de las nanoflores es de 1 μm (**Figura 3.15**). En la deposición de 180s se observa que las nanoflores generadas comienzan a aglomerarse (**Figura 3.16**), obteniéndose nanoalambres mucho más compactos en comparación a los obtenidos a 10s (**Figura 3.13**) y de mayor longitud que oscilan entre 1,5 μm y 2 μm (**Figura 3.17**).

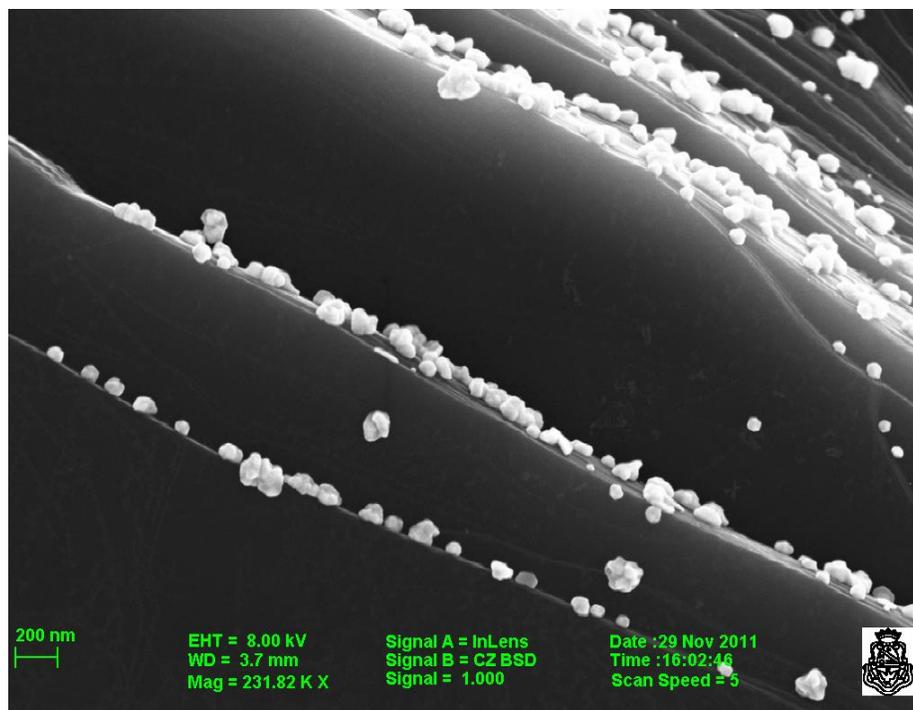


Figura 3.11: Imagen obtenidas a través del SEM de nanoestructuras de Au /HOPG-tiempo de deposición 1 s.



Figura 3.12: Imagen obtenidas a través de SEM de nanoestructuras de Au /HOPG-tiempo de deposición 10 s

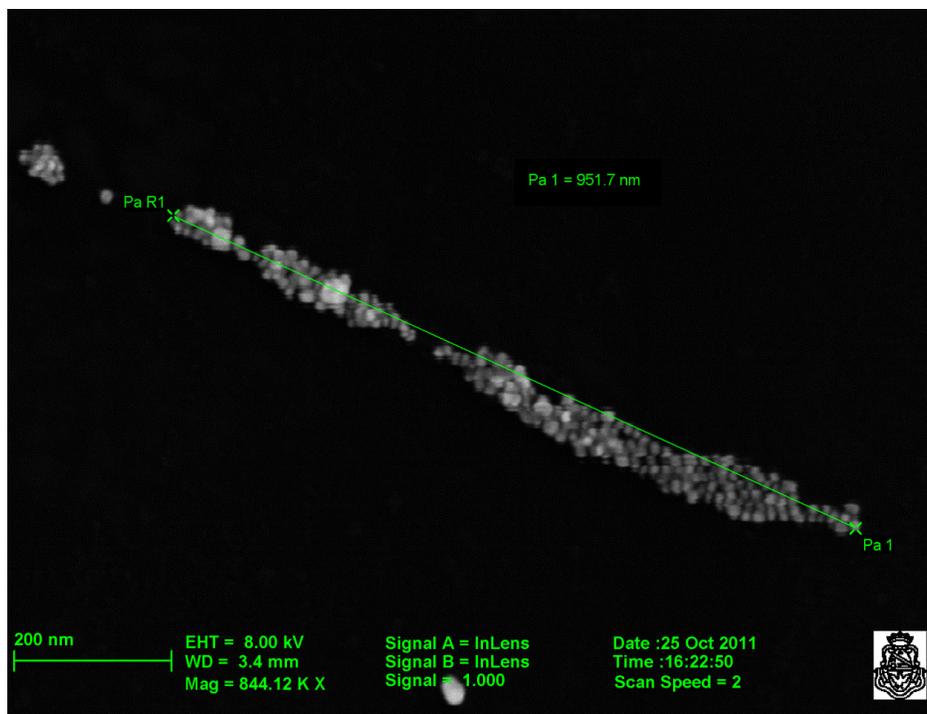


Figura 3.13: Imagen obtenidas a través del SEM de nanoestructuras de Au /HOPG-tiempo de deposición 10 s

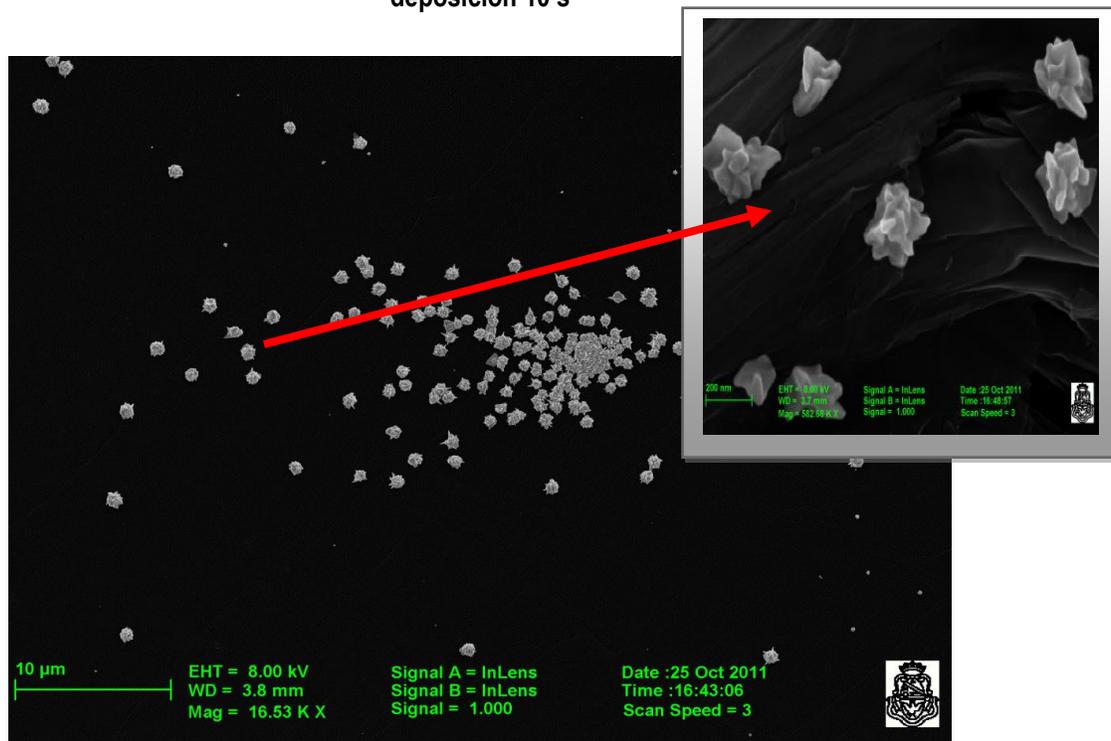


Figura 3.14: Imágenes obtenidas a través del SEM de nanoestructuras de Au / HOPG-tiempo de deposición 90 s

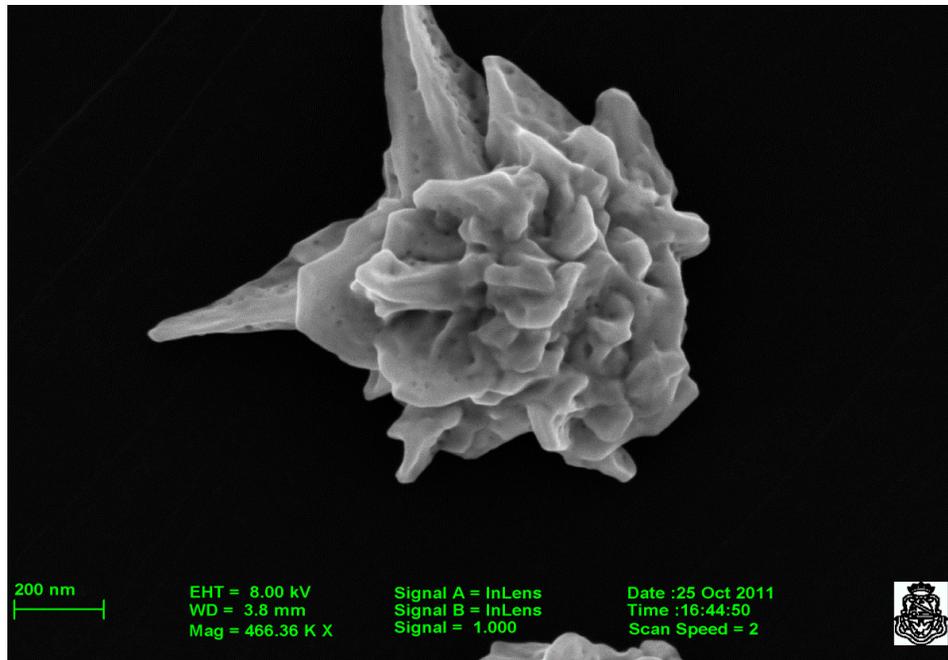


Figura 3.15: Imágenes obtenidas a través de SEM de nanoestructuras de Au / HOPG-tiempo de deposición 90 s.

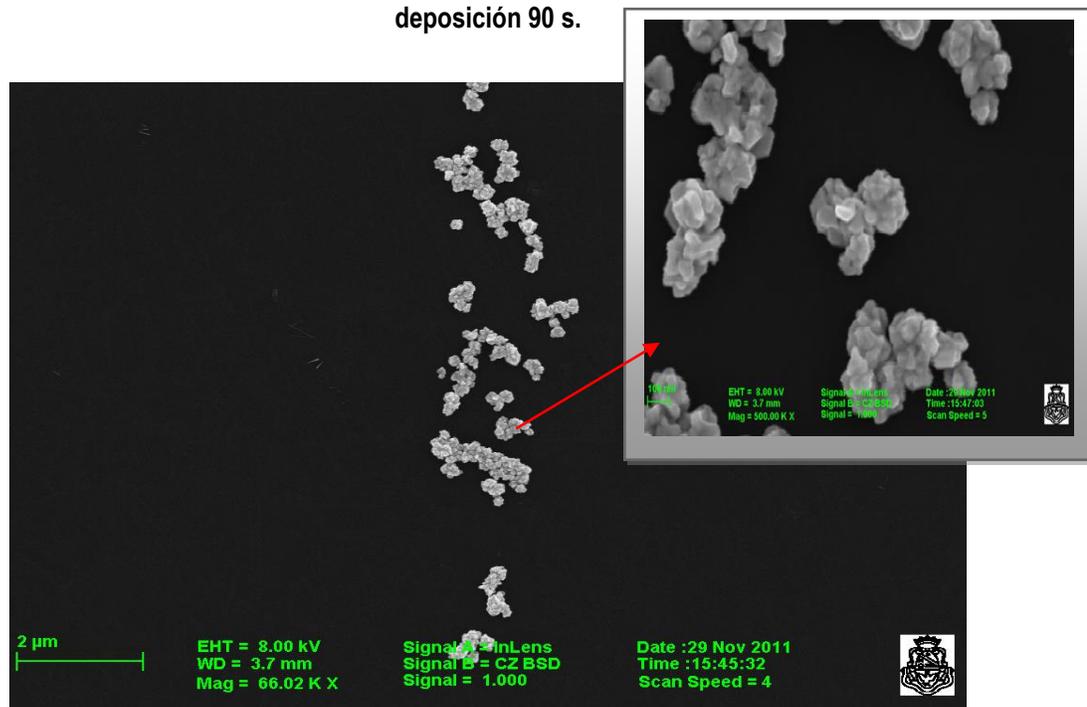


Figura 3.16: Imágenes obtenidas a través de SEM de nanoestructuras de Au / HOPG-tiempo de deposición 180 s

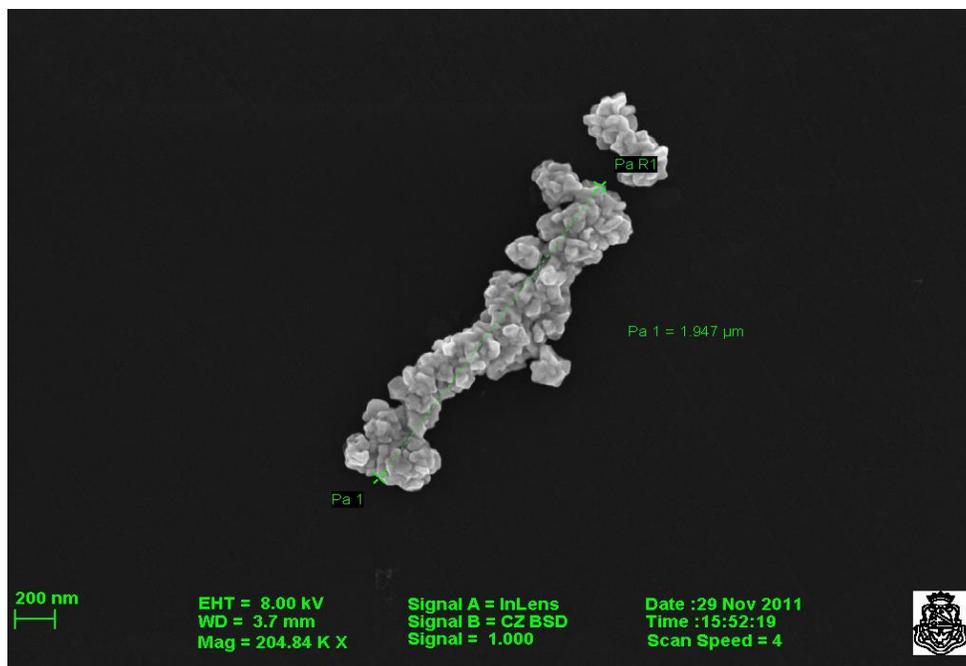


Figura 3.17: Imagen obtenidas a través del SEM de nanoestructuras de Au /HOPG-tiempo de deposición 180 s

A través del EPMA/EDS se han obtenido espectros de los depósitos de Au a diferentes tiempos de inmersión: 90 s (**Figura 3.18**) y 180 s (**Figura 3.19**). Se seleccionó en cada micrografía una región donde se encuentra nanoestructuras de Au y poder así obtener el espectro deseado. En ellos se visualiza además del C (perteneciente a los grafenos del HOPG) y Au (nanoestructuras generadas), la presencia de O (oxígeno). Éste es un indicativo de especies oxigenadas presentes en la superficie del substrato, pudiendo ser grupos carbonilos o cetonas como lo indica Zoval y colaboradores [8]. El proceso de formación y/o nucleación se inicia en los defectos como también así en los bordes de escalón, favoreciendo el desarrollo de las nanoestructuras. Esto es posible ya que durante el crecimiento de las nanopartículas de Au, la funcionalización de los defectos se lleva a cabo de forma simultánea. Por lo tanto, carbonilos, éteres o grupos hidroxilo se pueden formar, suministrando los centros reductores necesarios para la deposición del metal.

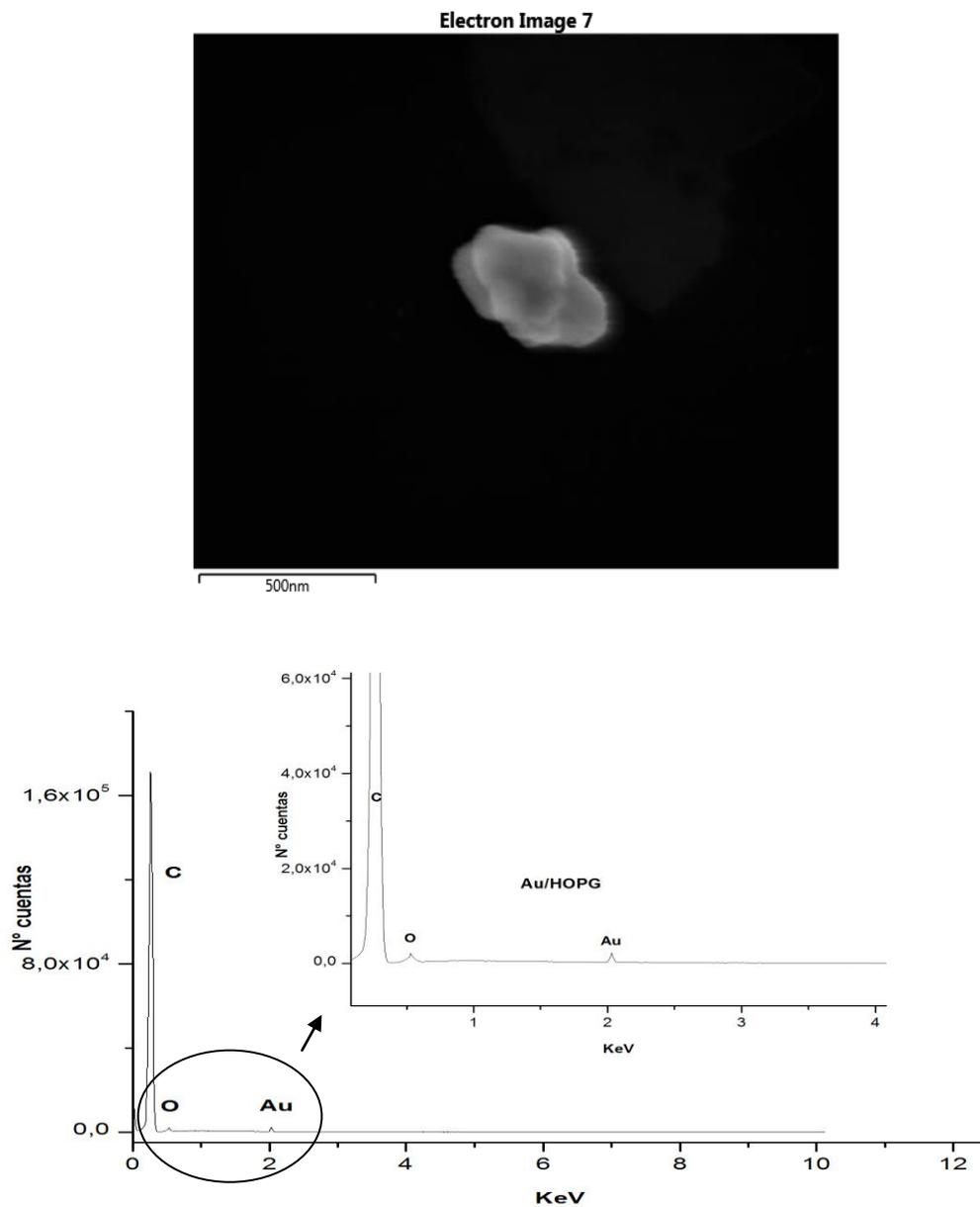


Figura 3.18: Imagen de SEM para depósitos de Au /HOPG y espectros obtenidos a través de EPMA/EDS para un tiempo de deposición de 90 s.

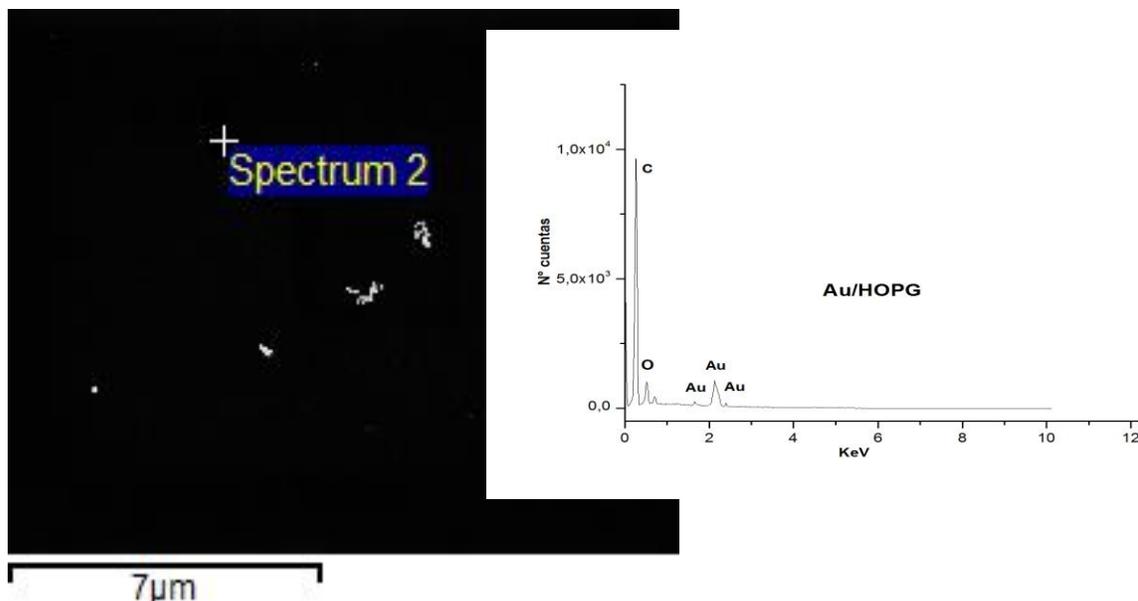


Figura 3.19: Imagen de SEM para depósitos de Au /HOPG y Espectros obtenidos a través de EPMA/EDS para un tiempo de deposición de 180 s.

La movilidad, como dijimos en los párrafos anteriores, es un factor muy importante en la morfología de las nanoestructuras. El crecimiento de una isla está altamente influenciado por la rapidez con que un ad-átomo difunde a lo largo de un substrato, esto es lo que ocurre aparentemente con los átomos de Au, los ad-átomos recorren menor distancia en busca de una posición energéticamente más favorable, generando islas con mayores ramificaciones [25].

Cuando aumenta el tiempo de deposición es decir de 1 s a 10 s mayor cantidad de oro se encuentra en contacto con la superficie del HOPG; comienza la nucleación, esto ocurre en los bordes y/o terrazas de la superficie del substrato (**Figura 3.11**). Estas partículas crecen a lo largo del escalón y además se van ensanchando en dirección perpendicular a este hasta que colapsan en nanoalambres (NW) eléctricamente continuos. Este mecanismo produce NW con morfologías características, donde cada núcleo con un tamaño crítico estable se ubica en línea a lo largo de ejes de cada NW. Esto se ha observado en la imagen de SEM para las deposiciones de Au a un tiempo de 10 s (**Figura 3.12**). Una situación similar ha sido observada por Penner y colaboradores pero utilizando diferentes técnicas como ser electrodeposición selectiva para Pt, Au, Pd [26]. Ellos consideran que es muy difícil utilizar electrodeposición directa para obtener nanoalambres a partir de metales por ser estos termodinámicamente estables por lo que utilizaron óxidos de metales.

McDermott y colaboradores [27] obtuvieron nanoalambres de Pt sobre bordes de escalón utilizando deposición física de vapor (PVD) al igual que Cross [28] que con la misma técnica obtuvo nanoalambres de Au. En este trabajo se demuestra que se puede obtener NW de Au partiendo de un precursor como es el complejo ácido cloroáurico y utilizando deposición espontánea.

Cuando va aumentando el tiempo de deposición, es decir a 90 s, mayor cantidad de Au se encuentra en la superficie provocando el inicio en del crecimiento de islas sobre las terrazas o en defectos. (Ver Figura 3.13) y a un tiempo de 180 s las nanoflores se unen generando así nanoalambres de mayor tamaño (Figura 3.16 y Figura 3.17).

La deposición espontánea de partículas de Au sobre HOPG fue seguida a través de la dependencia del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) con respecto al tiempo, el que se puede observar en la Figura 3.20, ($E_{OCP} = 0,733$ V). Todos los experimentos llevados a cabo indican que el potencial de circuito abierto siempre estaba comprendido entre $0,70 \leq E_{OCP}/V \leq 0,80$, siendo aproximadamente constante en el tiempo. Estos valores son menores que los calculados a través de la ecuación de Nerst para las diferentes cuplas $AuCl_4^- / AuCl_2^-$, $AuCl_2^- / Au$ y $AuCl_4^- / Au$ (1,014 V, 1,154V, 1,041V vs ERH) en función de los potenciales estándar para la semi-reacción [17], teniendo en cuenta las concentraciones del complejo utilizando como precursor (10 mM) y el electrolito soporte (H_2O). Sin embargo, tenemos que tener en cuenta que los valores termodinámicos de potencial dados para la segunda etapa mostrada arriba implica la formación de Au metálico masivo y no se considera la interacción con otro substrato diferente al Au.

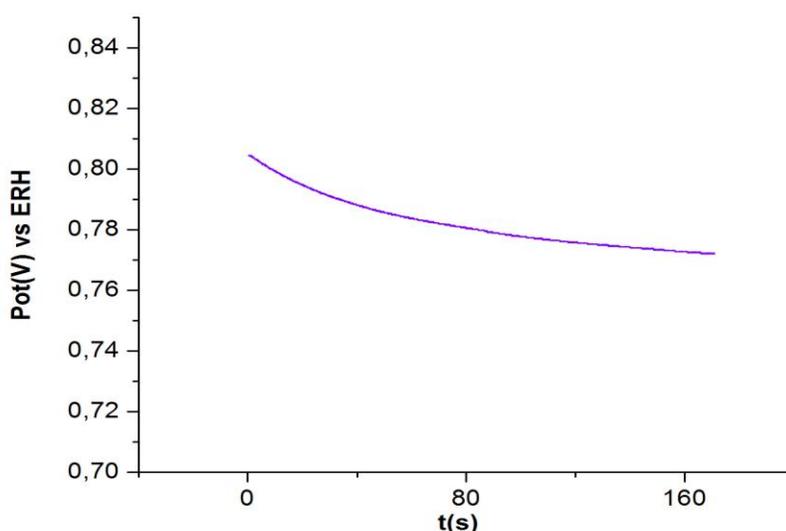
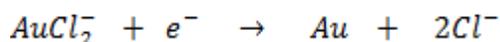
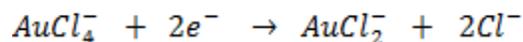


Figura 3.20: Potencial a circuito abierto del HOPG sumergido en $HAuCl_4$ 10 mM a una temperatura de 25 °C - 84 -

En nuestro caso, la deposición ocurre sobre la superficie de HOPG. Claramente se observa la presencia de oxígeno en los espectros a través de EPMA/EDS realizados en los depósitos de Au sobre el HOPG (ver **Figura 3.18** y **Figura 3.19**). De acuerdo a los cálculos teóricos realizados en la colaboración con la Universidad de Ulm [3] (ver anexo) el proceso espontáneo de deposición es mucho más complejo. Es probable, tal como también lo proponen diversos grupos de investigación en el tema [2, 6, 8, 16] que la deposición ocurra sobre defectos ya que los electrones libres de los grupos funcionales oxigenados (aldehídos y/o cetonas) en la superficie gráfica son los que permiten la reducción del Au. Sin embargo, en la interacción con el sustrato aparecen diversos procesos de relajación del sistema como la distorsión del escalón y del alambre formado, la remoción de los grupos funcionales, por mencionar algunos. Todos estos procesos implican un costo energético lo que explica el alto sobrepotencial observado.

Por lo que se podría decir que el proceso de reducción del $AuCl_4^-$ a Au (0) ocurre en la superficie del HOPG no en la solución. Por lo que se podría suponer que la reducción de Au no es completa sino que ocurre en dos etapas:



La presencia de H_2O e iones Cl^- en la superficie de las nanopartículas puede aumentar la movilidad de esta en la superficie [21-22] generando estructuras dendríticas (nanoflor) (ver **Figura 3.15**) con mayor ramificación a diferencia de las nanopartículas de Pt obtenidas en este trabajo.

3 I-3 Estudio por SEM de depósitos de Ag sobre HOPG

En las **Figuras 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 y 3.26** se observan las deposiciones de Ag sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición (1 s, 10 s, 90 s, 180 s). El tipo de nucleación y crecimiento tiene un comportamiento similar en todos los depósitos, deposiciones de Ag se producen principalmente

en direcciones perpendiculares a los escalones del sustrato (**Figura 3.21**, **Figura 3.23** y **Figura 3.25**), pero también se depositan sobre los escalones como se observa para un tiempo de 90 s (ver **Figura 3.26**). Se observa además, que a mayor tiempo de deposición las nanoestructuras coalescen en una dirección preferencial. El tamaño varía aproximadamente entre 300 nm y 2 μm .

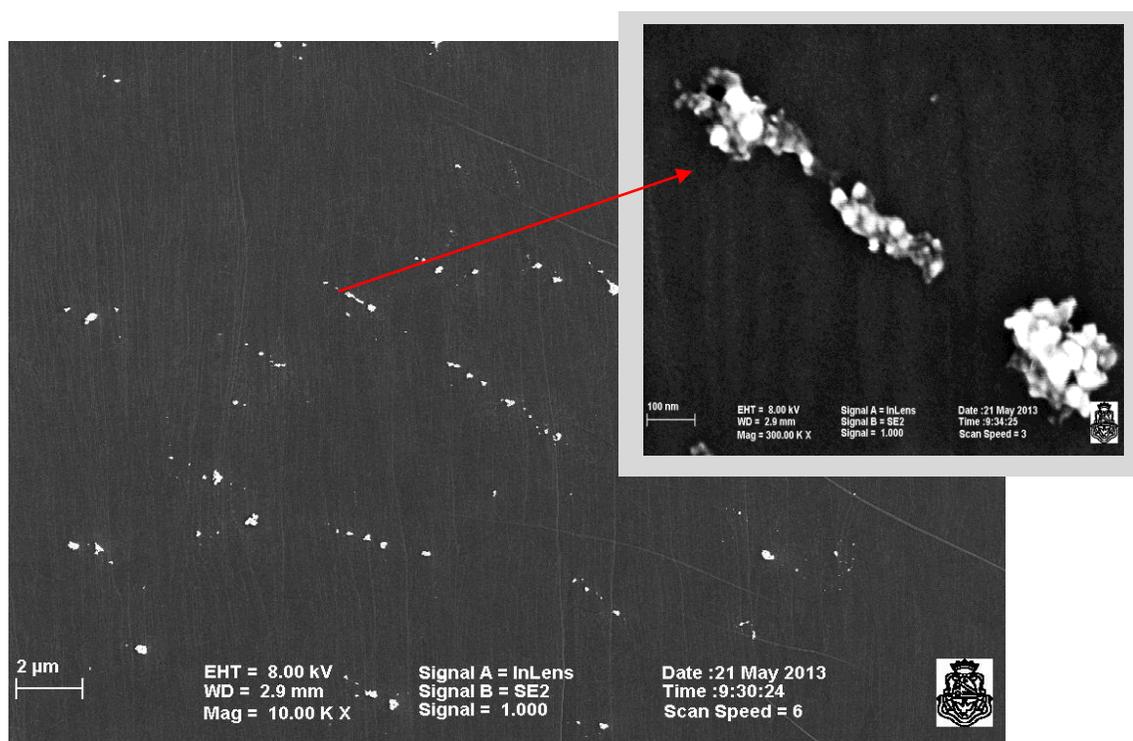


Figura 3.21: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG tiempo de deposición 1 s

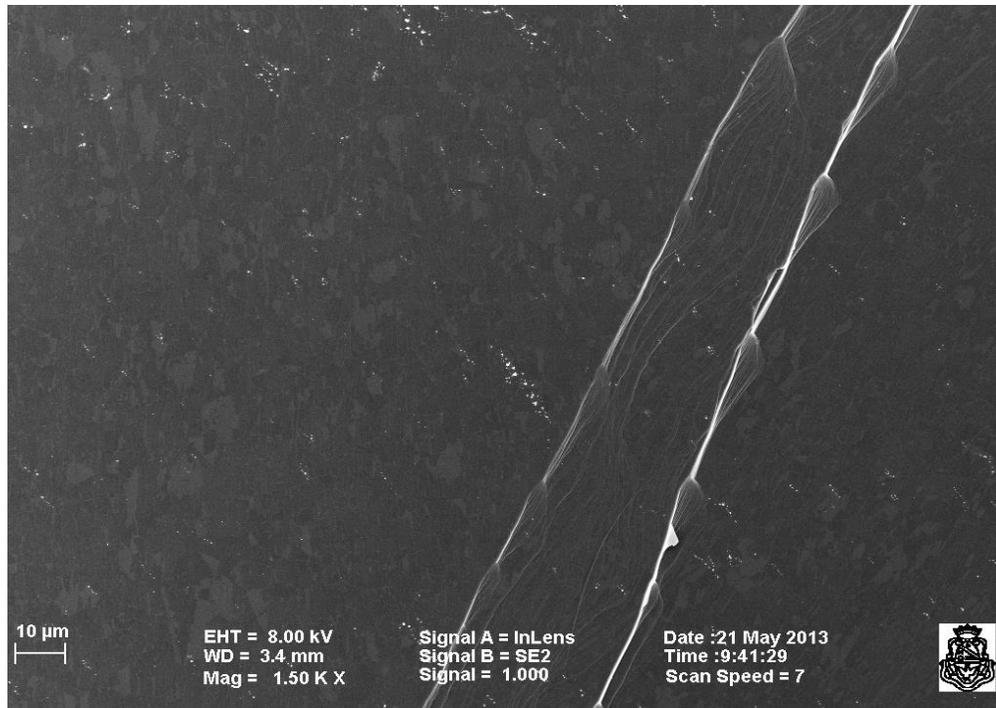


Figura 3.22: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG tiempo de deposición 10 s

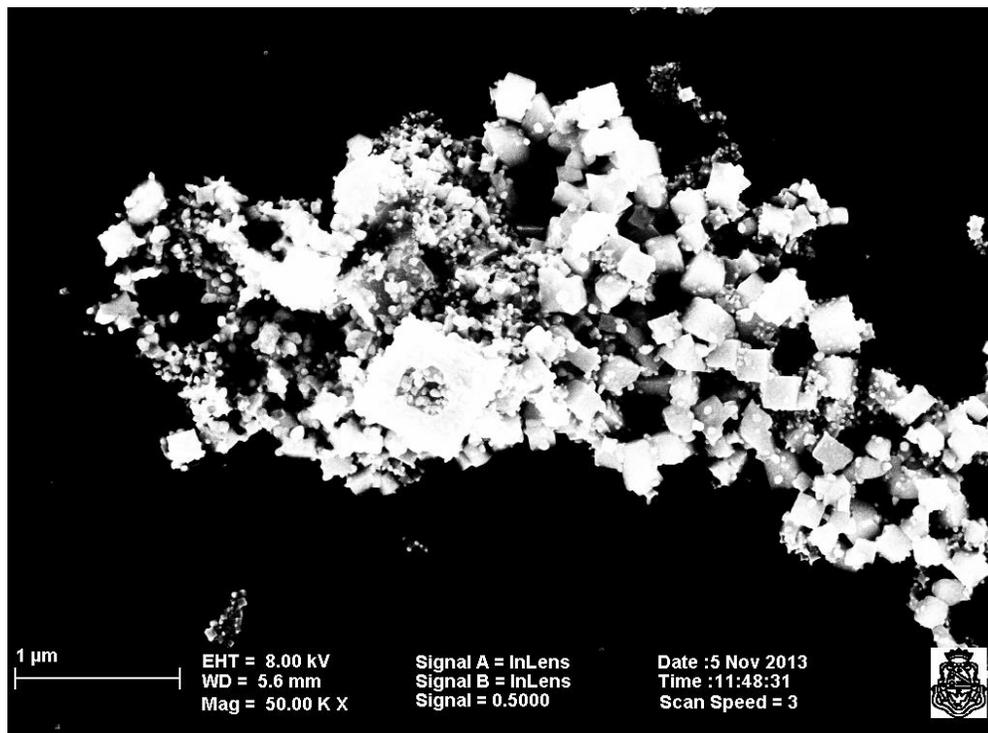


Figura 3.23: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG tiempo de deposición 10 s

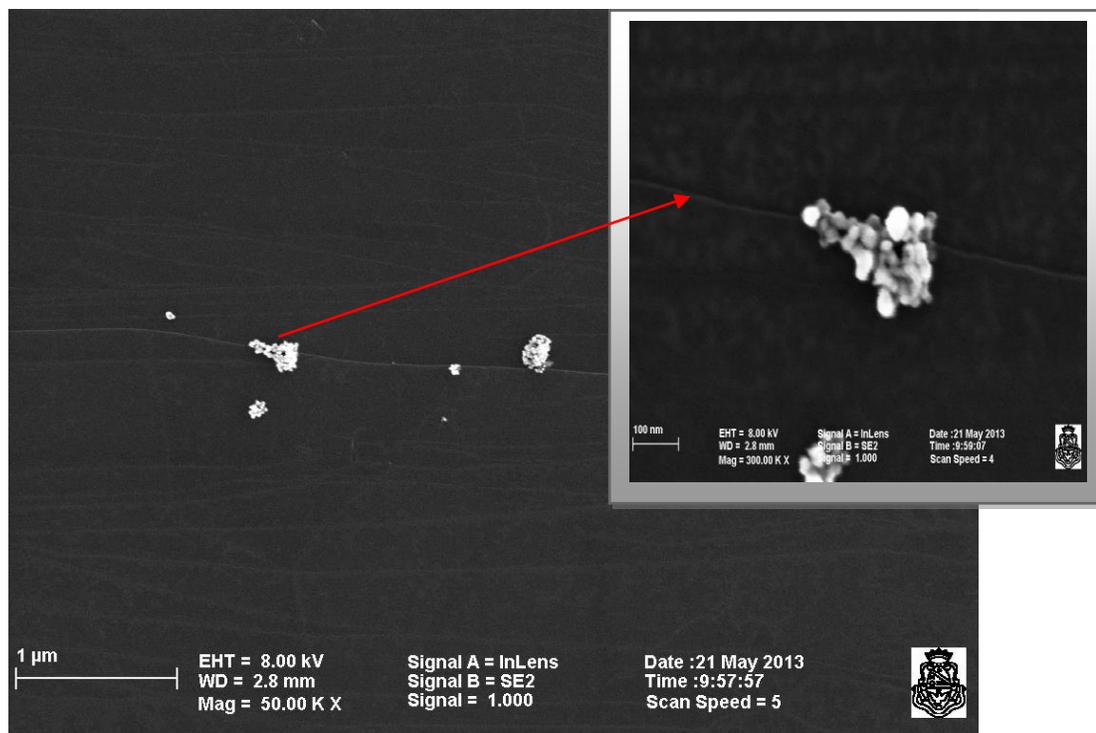


Figura 3.24: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG tiempo de deposición 90 s.

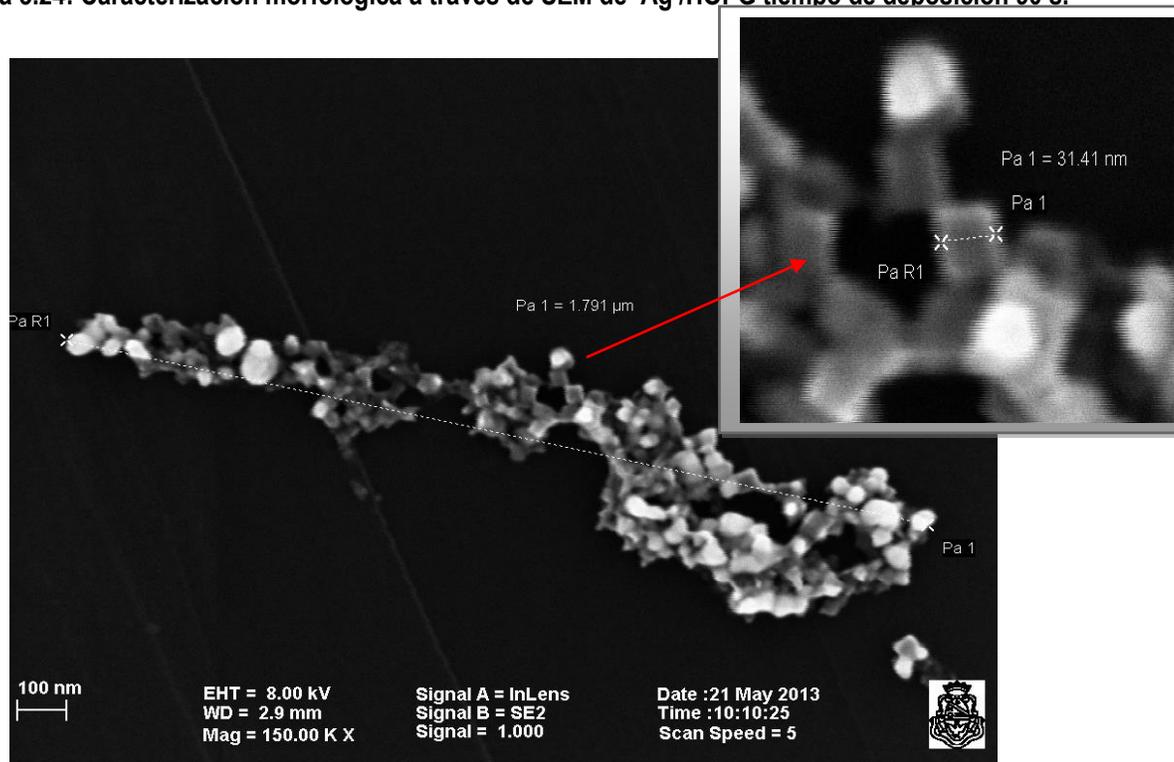


Figura 3.25: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG – tiempo de deposición 180 s

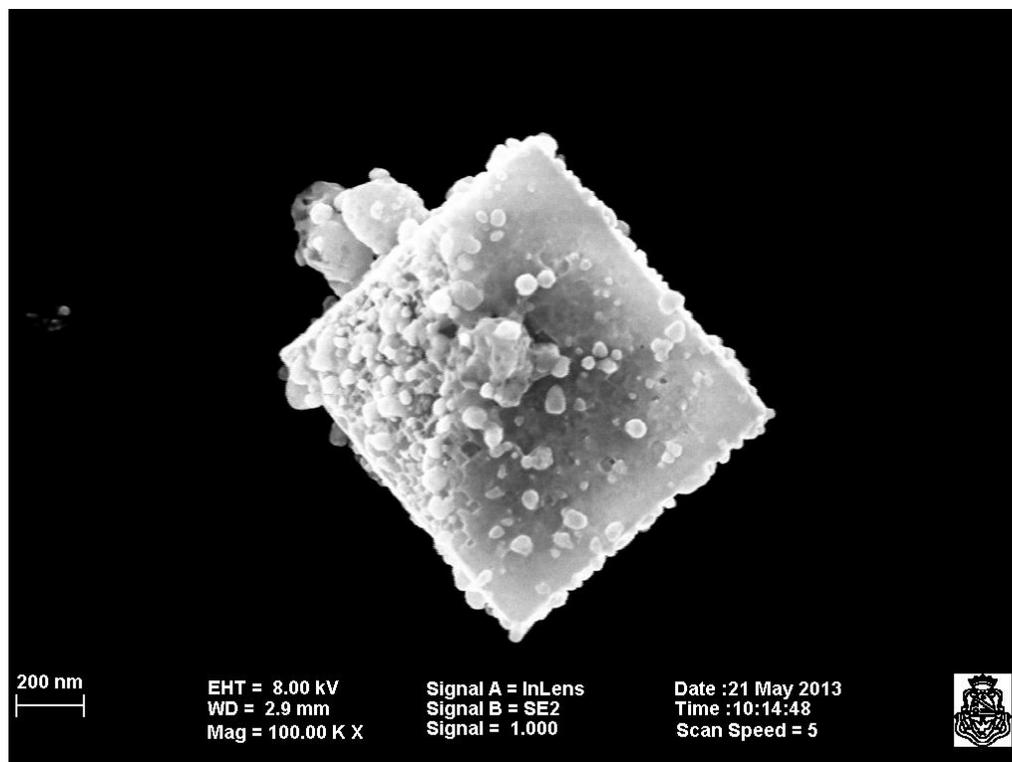


Figura 3.26: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG – tiempo de deposición 180 s.

A través de los espectros obtenidos por EPMA/EDS realizado a los depósitos de Ag (Figura 3.27) ha quedado demostrado que se encuentra además del C perteneciente a la estructura grafitica en la capa externa del HOPG, vestigios de Ag relacionada con las nanoestructuras generadas después de la deposición. En la muestra de los depósitos de Ag/HOPG el porcentaje de oxigeno también es significativo ya que se observa este elemento en los espectros mientras que azufre también está presente pero en menor proporción. Esto puede deberse a la capacidad que presenta la Ag en adsorber iones [29] de manera que estos vestigios pueden estar contenidos en las nanoestructuras.

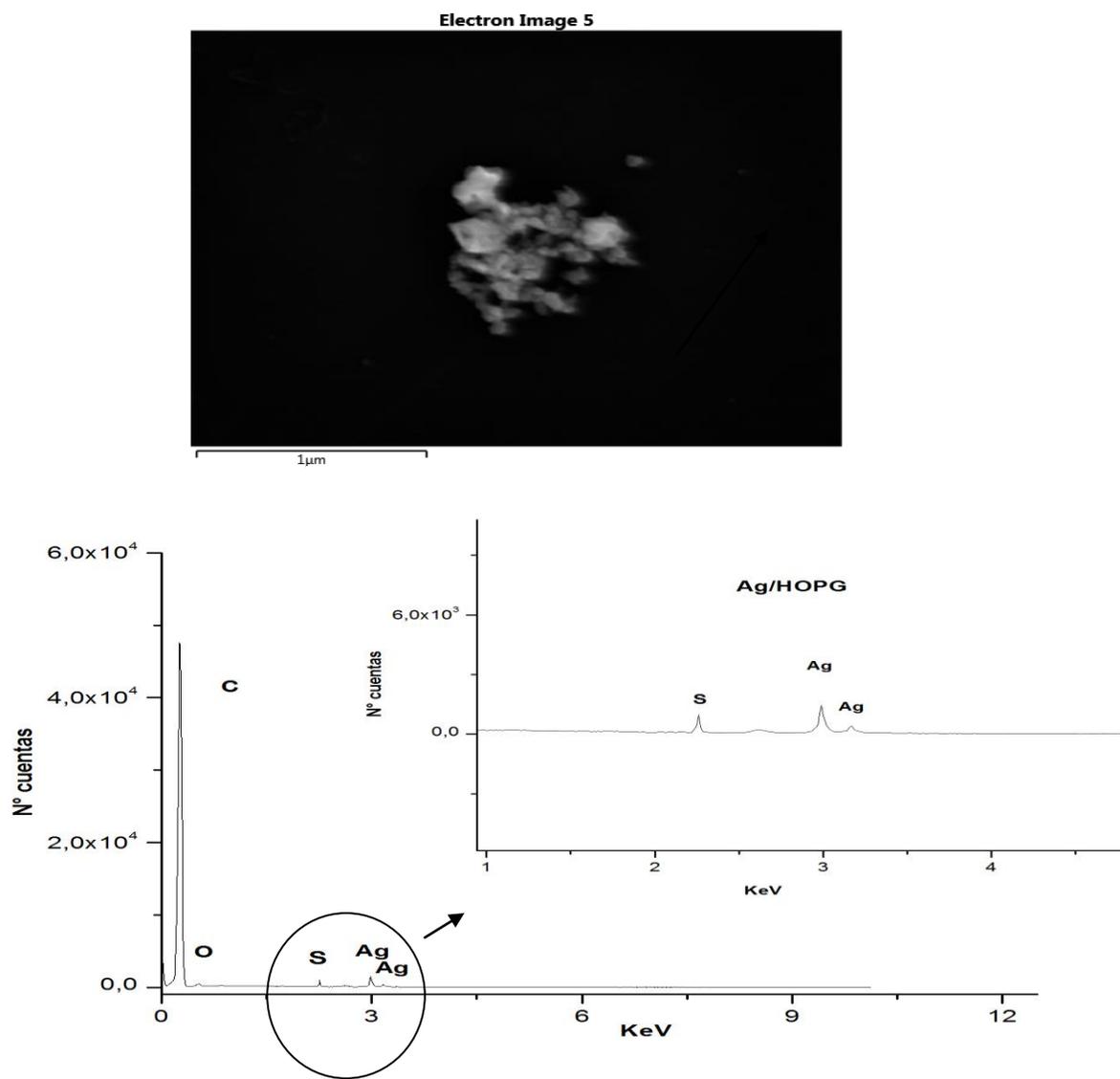


Figura 3.27. Imagen de SEM de nanoestructuras de Ag/ HOPG y espectro obtenido a través de EPMA/EDS.

En los párrafos anteriores se hizo hincapié en que unos de los factores que influyen en la morfología de las nanopartículas es la competencia entre la interacción metal-metal y metal-substrato (HOPG). El HOPG utilizado como substrato proporciona una superficie plana con amplias terrazas que contienen átomos de carbono en la matriz hexagonal. Estos al ser oxidados (contener grupos aldehídos, cetonas y carbonilos) durante la exfoliación proporcionan defectos con mayor energía. Los ad-átomos se depositan iniciando su nucleación hasta llegar a un tamaño crítico, crecen a lo largo y además se van ensanchando en dirección perpendicular hasta que coalescen en NW como

se observa en la **Figura 3.25**, debido a la movilidad de los ad-átomos de Ag y la fuerte interacción entre ellos, (comparada con la interacción entre Ag-substrato). Como las terrazas son suficientemente amplias, ocurre la coalescencia de las nanopartículas, obteniéndose pequeñas formas irregulares y porosas en grupos de nanocristales. Los nanocristales de Ag son adsorbidos en la superficie del HOPG, se nuclean preferentemente en defectos con alta reactividad.

En el espectro obtenido de la muestra Ag/HOPG a partir de EPMA/EDS (**Figura. 3.27**) se advierte la presencia de azufre, esto nos orientan a la posible existencia de iones sulfato en la superficie de las nanoestructuras [20-21], lo que aumentaría la movilidad de las partículas en la superficie. Efectivamente, se puede afirmar la existencia de iones sulfatos sobre Ag por otros métodos. Smolínski y colaboradores [30] han realizado estudios sistemáticos de la interacción de estos iones con diferentes estructuras cristalinas de Ag y por medio de mediciones radiométricas han detectado claramente su presencia en dichas superficies. Por otro lado, Schweizer y Kolb [31] también han probado la existencia de capas ordenadas de sulfato adsorbidas sobre monocristales de Ag mediante experimentos de STM in-situ.

En todas las deposiciones las nanoestructuras parecen estar formadas por nanocristales cúbicos, unidos algunas veces por los vértices como se observa en la **Figura. 3.23**, a diferencia de lo que ocurre en las deposiciones de Pt y Au. Como se puede observar en las **Figura. 3.23, Figura 3.25 y Figura 3.26**, para un tiempo de deposición de 10 s y 180 s la forma cúbica indica que los nanocristales exponen predominantemente facetas (100). Este resultado es de gran importancia porque está en contraposición con estudios realizados por Sun [32] donde consideraron que nanocubos de plata con {100} son difíciles de preparar en solución, y siempre deben utilizar un agente de estabilización. En nuestro caso es posible que los iones sulfato actúen como agente de estabilización.

La deposición espontánea de partículas de Plata sobre HOPG fue seguida a través de la dependencia del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) con respecto al tiempo, esto se puede observar en la **Figura 3.28**. Todos los experimentos llevados a cabo indican que el potencial a circuito abierto siempre estaba comprendido entre $0,58 \leq E_{OCP}/V \leq 0,81$, tendiendo a un valor constante. Estos valores son un promedio de los observados para todas las deposiciones de Ag.

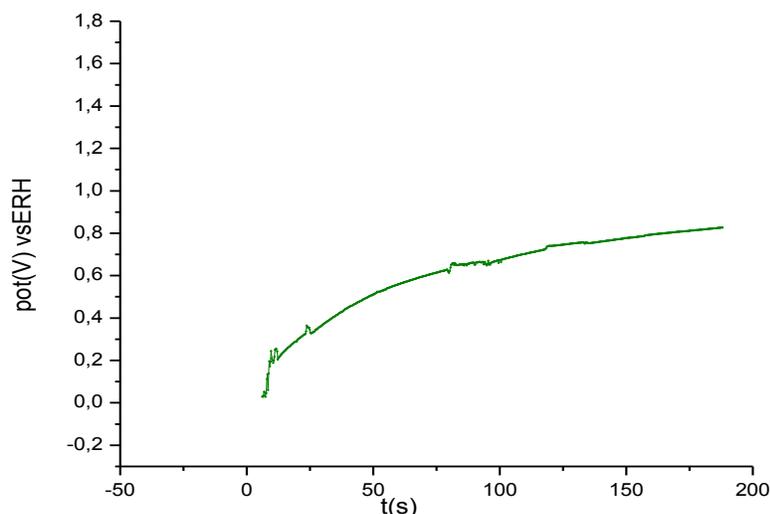
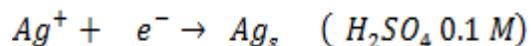


Figura 3.28: Potencial a circuito abierto del HOPG sumergido en Ag_2SO_4 10 mM disuelto en H_2SO_4

El valor obtenido experimentalmente se encuentra cercano al potencial obtenido a través de la ecuación de Nerst para la cuplas $Ag^+ / Ag_s (1 mol. dm^{-3} H_2 SO_4)$ que es 0,77 V vs ERH considerando los potenciales estándar para la semi-reacción [17] y teniendo en cuenta las concentraciones de la sal utilizada como precursor (Ag_2SO_4 10 mM) y el electrolito soporte (H_2SO_4 0,1 M). Por lo tanto se podría considerar que la reducción de Ag^+ a $Ag(0)$ sobre muestras del HOPG puede ocurrir en forma completa de la siguiente manera, en una única etapa:



La nucleación y crecimiento de la Ag sobre planos de HOPG ha sido reportada por varios autores [33-35]. Este tipo de deposición de nanopartículas de Ag sobre HOPG podría considerarse que ocurre mediante el mecanismo de Volmer-Weber. Una situación similar ha sido observada por Zoval y colaboradores [2]; ellos depositaron electroquímicamente nanocristales de plata en grafito utilizando como método pulsos potencioestáticos. A diferencia de este trabajo las deposiciones ocurrieron sobre los bordes y/o escalones, mientras que en nuestro trabajo tienden a depositarse preferentemente sobre los defectos perpendicularmente a los bordes y/o escalones. Los métodos

más empleados para estudiar el crecimiento de Ag sobre HOPG son STM [35-38], y microscopía SEM [34]. También se estudia este tipo de deposición desde el punto de vista teórico mediante simulación por dinámica molecular [39]. Se ha demostrado con estos métodos que el crecimiento de las nanoestructuras de Ag posee un comportamiento similar al obtenido en esta tesis.

Nuestro grupo ha realizado cálculos teóricos [3] utilizando datos experimentales obtenidos en esta tesis para poder simular la formación de nanoalambres de los tres metales nobles en escalones y/o bordes desnudos y funcionalizados. Se ha encontrado que la interacción entre los alambres de metal y los escalones del carbono sigue la secuencia: Pt > Au > Ag. Esto explica por qué se obtienen mayor cantidad de depósitos de Pt y por qué el crecimiento de las nanoestructuras de Ag no ocurre preferencialmente sobre los escalones como se observa claramente en las imágenes del SEM (**Figura 3.21, Figura 3.22 y Figura 3.25**).

Y también hemos encontrado que todavía es posible la adsorción de platino en escalones oxidados, pero la energía obtenida es menor que en los escalones desnudos o hidrogenados.

Se ha demostrado con este método que el crecimiento de las nanoestructuras de Pt, Au y Ag es tridimensional presentando un comportamiento similar al obtenido en esta tesis.

3 I-3a Estudio de depósito Ag/HOPG en solución de NaCl a través de EDS

Debido a los resultados obtenidos del EPMA/EDS para las nanoestructuras de Ag, se trató estas nanoestructuras electroquímicamente en presencia de soluciones electrolíticas que contenían iones haluros (NaCl). Este análisis se tratará en el capítulo siguiente. Una vez realizada la caracterización electroquímica, se adquirieron nuevamente espectros a través de EPMA/EDS en estos depósitos de Ag. En la **Figura 3.29** se presenta el resultado, donde se observa que además de encontrarse átomos de C pertenecientes a la estructura grafitica del HOPG, aparecen vestigios de Ag relacionados con las nanoestructuras generadas y también la presencia de Cl⁻, esto es un ejemplo más para demostrar la capacidad que poseen estos metales en adsorber iones (Cl⁻, Br⁻, I⁻ y SO₄²⁻) [29].

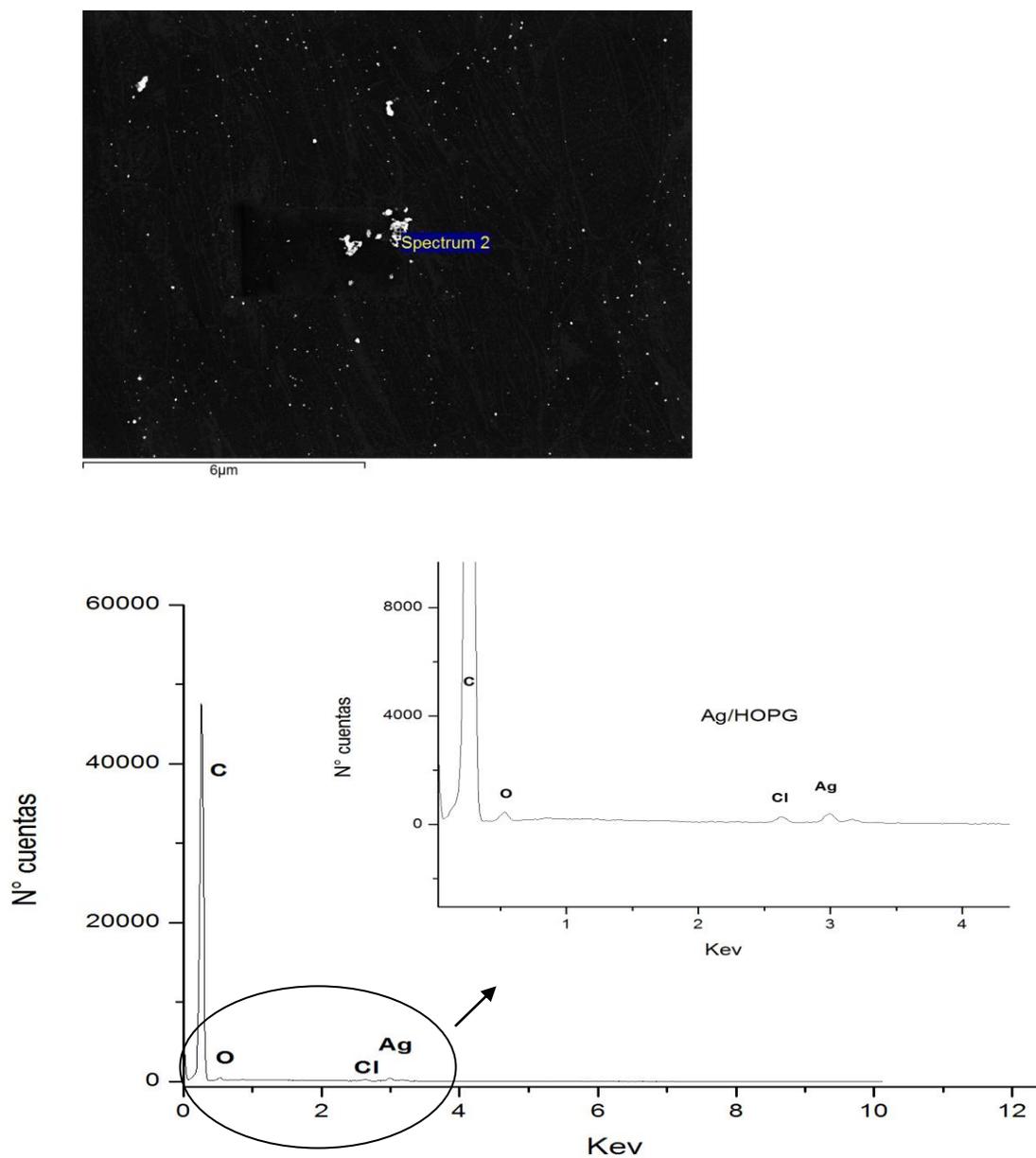


Figura 3.29: Imagen de SEM de Ag/ HOPG y espectro a través EPMA/EDS después de la caracterización electroquímica con NaCl.

Bibliografía

1. M. Lahav; A. N.; Shipway, I. Willner, *Journal of the Chemical Society- Perkin Transactions 2* (1999), 1925.
2. J. V. Zoval, R. M. Stinger, P. R. Biernacki, R. M. Penner, *J. Phys. Chem* 100 (1996), 837.
3. M. F. Juárez, S. Fuentes, G. J. Soldano, L. Avalle and E. Santos, *Faraday Discuss*, 2014, 172, 327–347.
4. R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990.
5. G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mat. Sci.* 36 (2006) 354-360.
6. D. V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic and N. M. Markovic, *Faraday Discuss.*, 2008, 140, 25–40.
7. E. Santos, P. Quaino, G. Soldano, and W. Schmickler, “Electrochemical reactivity and fractional conductance of nanowires,” *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 9, pp. 1764–1767, (2009).
8. J. V Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M Penner, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 1166.
9. P.A. Simonov, V.A. Likholobov, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas, Eds. Marcel Dekker: New York, (2003).
10. F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Electrochim, Acta* 44 (1999).
11. A. C. Hill, R. E Patterson, J. P. Sefton, M. R. Columbia, *Langmuir* 15 (1999), 4005.
12. A. E. Alvarez, D. R. Salinas, *J. Electroanal. Chem* 566 (2004) 393.
13. I. Lee, K. –Y. Chan, D. L. Phillips, *Ultramicroscopy* (1998) 69
14. I. Lee, K. –Y. Chan, D. L. Phillips, *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) 321.
15. S. C, Roy P.A Christensen, A. Hammentt, K. Thomas, V. Trapp, *J. Electrochim. Soc.* 143 (1996) 3073.
16. J. L Zubimendi, L. Vázquez, P. Ocón, J. M. Vara, W. E. Triaca, R. C Salvarezza, A. J Arvia, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5095.
17. Shriver and Atkins. “*Química Inorgánica*”- Apéndice 3- Pág. 782-783. Cuarta Edición. Ed. Mac GrawHill- (2006).
18. G. Lu and G. Zangari, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2531-2538.
19. P.M Quaino; M.R Gennero de Chialvo; M.E Vela; R.C. Salvarezza, *The Journal of the Argentine Chemical Society* - Vol. 93 - N° 4/6, (2005),215-224.

20. C. Alonso, R.C. Salvarezza, J. M Vara, a. J Arvia, L. Vazquez, A. Bartolome, A. M Baro, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2161.
21. M. Krufft, M. Wilms, P. Broekmann, B. Wohlmann, Z. Park, C. Stuhlmann, K. Wandelt, Meeting Abstracts for the 1997- Joint International Meeting of the Electrochem. Soc. And the Int. Soc. of Electrochem. P 957.
22. L. J Wen, K. Itaya, Meeting Abstracts for the 1997 Joint International Meeting of Electrochem. Soc. And the Int. Soc. of Electrochem. p.1159.
23. K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, and G. A. Somorjai, Nano Letters (2007), Vol 7 N° 10, 3097-3101.
24. Y. Gimeno, A. Hernandez Creus, S. Gonzales, R.C. Salvarezza, a. J. Arvia, Chem ater 13 (2001), 1857.
25. C. A. Foss and D. L. Feldhein, Metal Nanoparticles: synthesis, Characterization, and Applications, CRC Press 2001.
26. E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, B. J. Murray ,K. Inazu, J. C. Hemminger, and R. M. Penner, Chem. Phys. Chem. 4 (2003), 131 ± 138.
27. M. Aktary, C. E. Lee, Y. Xing, S. H. Bergens, M. T. McDermott, Langmuir 16 (2000), 5837.
28. C. E. Cross, J. C. Hemminger and R. M Penner, Langmuir 23 (2007), 10372.
29. W. Schmickler, E. Santos, Interfacial Electrochemistry. 2nd. Ed. Springer-Verlag Berlin Heiderberg. (2010). Cap 7.
30. S. Smolinski et al, Journal of Electroanalytical Chemistry 442, 41–47,(1998).
31. M. Schweizer and D.M. Kolb, Surface Science 544, 93–102, (2003).
32. Y. Sun and Y. Xia, Science 2002, 298, 2176.
33. S. Gorer, H. Liu, B. Stinger, R. M. Penner. In D. Feldheim, C. Foss (eds, Handbook of metals Nanoparticles, Marcel Dekker, New York (2000).
34. G.M. Francis, L. Kuipers, J. R. A. Cleaver, R. E Palmer, J. Appl, Phys. 79 (1996) 2942.
35. C. Douketis, Z. Wang, T. L. Haslett, M. Moskovits. Phys. Rev. B 51 (1995) 11022.
36. E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke, Surf. Sci, 219 (1989) 33.
37. H. Hovle, Th. Becker, A. Bettac. B. Reihl, M. Tschudy, E.J. Williams, J. Appl. Phys. 81 (1997) 154.
38. H. –L. Sun, Ph. D. Thesis, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, (2002).
39. H. Raffi-Tabar, H. Kamiyama, M. Cross, Surf. Sci 385 (1997) 187.

CAPITULO IV

Caracterización electroquímica - Resultados y Discusión

Las técnicas electroquímicas resultan de gran utilidad en la caracterización de nanopartículas metálicas. El análisis del comportamiento de las nanoestructuras de Pt, Au y Ag por voltamperometría cíclica permite controlar no solo la limpieza del experimento sino también estudiar las propiedades estructurales y catalíticas, ya que la forma del voltamograma y la posición de los picos son muy sensibles a la composición y estructura de la superficie [1-4].

La actividad electrocatalítica para una determinada reacción electroquímica se caracteriza a través de la corriente que circula a un dado potencial que se toma como referencia. Cuando se comparan diferentes materiales que componen los electrodos se debe elegir un criterio para la normalización de dicha corriente. En el caso de electrodos con una composición homogénea de un único material masivo que presentan una superficie con muy baja rugosidad generalmente es suficiente dividir la corriente observada por el área geométrica expuesta al medio electrolítico donde ocurre la reacción. Este es el caso de electrodos monocristalinos de alta pureza, como por ejemplo si se desea comparar la actividad de distintas orientaciones cristalinas de Pt. En el caso de electrodos metálicos policristalinos que presentan una cierta rugosidad, es más conveniente dividir la corriente observada por el área "real". Para ello se debe tomar como referencia una reacción cuya corriente o carga por unidad de área real sea perfectamente conocida. Ejemplos típicos son la adsorción/desorción de hidrógeno sobre Pt y la electroreducción de especies oxigenadas de Pt y de Au.

Sin embargo, esta normalización se torna más complicada en el caso de materiales porosos o electrodeposiciones con estructuras no homogéneas. Especialmente en ánodos o cátodos de las celdas de combustión resulta muy complicado conocer el área real, ya que el material activo para la reacción se encuentra disperso en una membrana porosa. En estos casos suele usarse como factor de normalización la masa del catalizador que se dispersó en el electrodo de membrana.

A diferencia de electrodos policristalinos de metales donde TODA el área geométrica está ocupada por átomos del metal, en los electrodos preparados a través de deposiciones solamente una fracción de la superficie del sustrato (en nuestro caso HOPG) está ocupada por nanopartículas metálicas,

como se hace evidente de las caracterizaciones a través de SEM presentadas en el capítulo anterior. Sin embargo, solamente los átomos de metal expuesto al electrolito son activos para los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno o especies oxigenadas. El substrato de HOPG es inactivo para estas reacciones y no influye en la evaluación del área real del metal depositado.

En los tres sistemas que se investigaron en esta tesis (deposiciones espontáneas de nanoestructuradas de Pt, Au y Ag sobre HOPG) se presentan distintos grados de dificultad en el criterio elegido para la normalización de la corriente, como se analizará a continuación en este capítulo.

4.1-1 Caracterización Electroquímica de Pt sobre HOPG

En las **Figura 4.1** se presentan las curvas voltamperométricas registradas a 0,100 V/s en solución de H₂SO₄ 0,5 M correspondientes a los electrodos obtenidos a partir de la deposición de Pt sobre HOPG para un tiempo de 180s a diferentes intervalos de potencial - variando los límites positivos entre $0,0 < E / V < 1,6$ vs ERH, donde la dirección de barrido comienza en el sentido anódico. A los efectos de comparación, también se muestra la respuesta de un electrodo de Pt policristalino en el mismo intervalo de potenciales. Cuando el límite positivo del barrido de potencial se extiende a valores mayores de 1.6 V se observa el desprendimiento de burbujas que indican el comienzo de la reacción de desprendimiento de oxígeno. Por esta razón no se utilizarán límites mayores a 1.6V para la estimación del óxido formado en los cálculos mostrados posteriormente. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias en ciclos sucesivos. No se muestran en la figura los voltamogramas para los otros tiempos de deposición ya que la tendencia es similar.

En la figura también se observa la respuesta J vs V (densidad de corriente - teniendo en cuenta el área geométrica vs potencial) correspondiente al electrodo de HOPG (limpio y exfoliado) utilizado como substrato. La respuesta es típica de un proceso interfacial pseudo capacitivo, siendo las corrientes observadas mucho menores que las correspondientes a los electrodos obtenidos con las electrodeposiciones. Por otro lado, la presencia de nanopartículas de Pt depositadas sobre la superficie de HOPG modifica el perfil electroquímico. De hecho, la curva voltamperométrica del electrodo que contiene nanopartículas Pt depositadas sobre HOPG exhibe un incremento progresivo en la densidad de corriente durante el barrido anódico a partir de 0,9 V (**Figura 4.1**). Esto indica que

se forman especies oxigenadas sobre el Pt electrodepositado en la superficie de HOPG. Alrededor de 1,5V se observa un hombro, la corriente aumenta nuevamente hasta alcanzar un máximo a 1,55V. Posteriormente comienza la reacción de desprendimiento de oxígeno, la que se hace evidente por la aparición de burbujas tal como se mencionó más arriba.

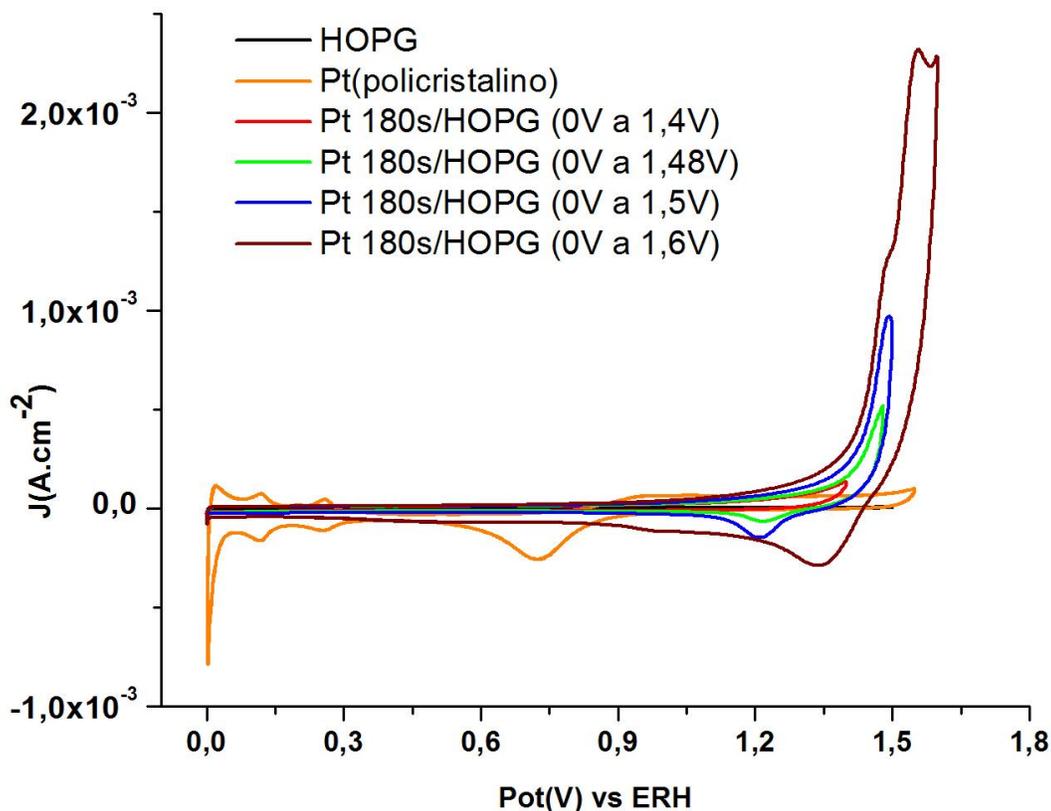
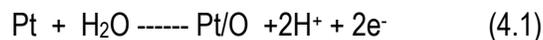


Figura 4.1: Voltamperometría Cíclica de HOPG, Pt (polycristalino) y Pt / HOPG a un tiempo de deposición de 180s con diferentes límites positivos en H_2SO_4 0,5 M a 25 °C a 0,100 V/s. La densidad corriente se normalizó utilizando el área geométrica.

Si se comparan los voltamogramas obtenidos para la deposición de 180s con el voltamograma del Pt polycristalino (ver Figura 4.1) se percibe que el comportamiento no es el mismo. Por una parte, a potenciales donde se espera que ocurra la adsorción/desorción de hidrógeno ($0,0 < E / \text{V} < 0,3$ vs ERH) no se observan los picos característicos para estos procesos. Si se extiende el límite negativo

a menores valores de potencial, comienza directamente el desprendimiento de hidrógeno (la cinética de esta última reacción se analizará en otra sección de este capítulo). Esto se asemeja a estudios realizados por Zoval [5] quien ha caracterizado con la misma solución electrolítica utilizada en este trabajo a las nanopartículas de Pt electrodepositadas sobre el HOPG. De igual manera Guojin Lu [6] observó que a medida que el tamaño de las partículas de Pt se hacían más pequeñas, no se exhibían picos de adsorción o desorción de hidrógeno. Este es probablemente un efecto debido o bien a la influencia que ejerce el HOPG a la respuesta electroquímica de las nanopartículas en este intervalo de potenciales [7], o que el tamaño nanoscópico produce cambios en los procesos de adsorción. Es ampliamente conocido que la distribución de estos picos es muy sensible tanto a la orientación cristalina (ver por ejemplo Figs. 4.2 y 4.4 en [8]) como a la coadsorción de iones [9]. Por otro lado, los procesos asociados a la electroformación y electroreducción de especies oxigenadas se encuentran desplazados hacia valores más positivos de potencial. Esto podría deberse a la presencia de iones Cl^- que se encuentran en las nanoestructuras de Pt por la reducción incompleta que el complejo experimenta. La presencia de estos iones claramente se observa en el espectro obtenido a través de EPMA/EDS realizados para los depósitos de Pt (ver **Figura 3.9b**).

La presencia de iones Cl^- ocluidos en las nanopartículas de Pt pueden impedir (bloquear) la etapa inicial de electroadsorción de especies oxigenadas generando así un desplazamiento de la formación de óxido a potenciales más positivos que para el Pt (policristalino). Un comportamiento similar ha sido observado por Conway y colaboradores [10-12] con electrodos de Pt policristalino polarizados anódicamente en H_2SO_4 0,5 M, y en presencia de iones cloruros. Estos autores en base a cálculos de carga de reducción del pico observado en el barrido catódico para la oxidación en la superficie de Pt y medidas nanogravimétricas in-situ propusieron el siguiente mecanismo:



Este proceso continua hasta alcanzar un recubrimiento de especies oxigenadas entre 0,5 V a 1,1 V vs ERH. A partir de este potencial ocurren dos procesos simultáneamente, las especies oxigenadas alcanzan un recubrimiento de una monocapa a 1,4 V acoplado a un proceso de intercambio entre OPt (place exchange):



Ellos también demuestran que la presencia de iones cloruros bloquea selectivamente la primera etapa (4.1). Por el contrario a potenciales mayores a 1,1 V la formación de especies oxigenadas no se ven afectadas por la presencia de Cl^- . Estos autores sugieren que la naturaleza del óxido formado a potenciales mayores a 1,1 V es similar al formado en la usencia de Cl^- en este intervalo de potencial. Ellos también concluyen que en estas regiones de potencial coexisten especies oxigenadas adsorbidas con el cloruro previamente adsorbido a potenciales menores de acuerdo a las caracterizaciones que realizaron con voltamperometría cíclica, donde proponen que el cloruro adsorbido presumiblemente se encuentra sobre los sitios donde ocurrió "place exchange". Aún a altas concentraciones de iones cloruros, ellos observan que el máximo bloqueo de la adsorción de especies oxigenadas alcanza solamente el 50 %.

Otro trabajo importante de Li y Lipkowski [13] sobre la adsorción de Cl^- sobre Pt(111) utilizando la técnica de cronocoulometría confirma la coexistencia entre del Cl^- y las especies oxigenadas. Aunque es difícil de relacionar los resultados de los depósitos de Pt con Pt(111) ambos indican las fuertes interacciones de los iones Cl^- con el Pt que pueden ser la causa del desplazamiento del intervalo de potencial de la electroadsorción de especies oxigenadas. De la misma manera, la presencia de cloruros podría estar afectando los procesos de electroadsorción de hidrógeno, tal como se ha observado en electrodos masivos de Pt [9].

En la zona de reducción de óxidos, cuando el límite del barrido en la dirección positiva es de 1,6 V, a diferencia del único pico de reducción alrededor de 0,7 V observado con electrodos de Pt policristalino, en los depósitos realizados sobre HOPG se obtiene un pico con un hombro a potenciales más positivos (alrededor de 1,33 V y 0,95 V respectivamente). Si el límite positivo del barrido de potencial se reduce a valores inferiores a donde aparece el hombro de corriente en el barrido positivo (alrededor de 1,5V), en el sentido negativo el pico de reducción aparece a 1,2 V.

Esto puede deberse a varios efectos uno es como dijimos anteriormente por la presencia de los iones Cl^- . Otra posible causa sería que el proceso de reducción se desplaza hacia valores más positivos debido a un efecto catalítico de las nanoestructuras. Recientemente Simonov y colaboradores [14] observaron un leve desplazamiento en el pico de reducción a valores de potencial más positivo cuando electrodepositaron Pt sobre carbono vítreo utilizando para ello el mismo complejo Platínico. Sin embargo lograron recuperar la respuesta de Pt policristalino polarizando la muestra a un potencial de 0,10 V vs ERH en una solución de H_2SO_4 0,10 M. Ellos

atribuyeron este efecto a la eliminación de los iones cloruros mediante este tratamiento. En nuestro caso la eliminación de los cloruros por polarización de la muestra no fue efectiva, probablemente debido a que el cloruro se encuentra ocluido en las nanoestructuras y no adsorbido en la superficie. En base a lo anteriormente expuesto concluimos que es una aproximación razonable asumir que la relación Pt/O es 1:1.

4. I-2 Caracterización Electroquímica de Au sobre HOPG

En las **Figura. 4.2** se presentan las curvas voltamperométricas registradas a 0,100 V/s en solución de H_2SO_4 0,5 M correspondientes a las deposiciones de Au sobre HOPG obtenidas para los diferentes tiempos de deposición en un intervalo de potencial entre $-0,42 < E / V < 1,40$. La dirección de barrido es en sentido anódico. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias con ciclos sucesivos. En la figura se observa que la respuesta J vs V (densidad de corriente vs potencial con respecto al ERH) correspondiente al desprendimiento de hidrógeno obtenida para el electrodo de HOPG (limpio y exfoliado) utilizado como sustrato, es prácticamente despreciable. Por otro lado, la presencia de nanopartículas de Au depositado sobre la superficie de HOPG modifica el perfil electroquímico exhibiendo un aumento de corriente catódica (**Figura. 4.2**). En los electrodos con tiempos de inmersión de 1s y 10 s el proceso comienza alrededor de -0,40 V, mientras que a tiempos de inmersión 90 s y 180 s estos procesos comienzan alrededor de -0,15 V. En la misma figura se observa el voltamograma obtenido para un electrodo policristalino de Au en las mismas condiciones de trabajo de las deposiciones, notándose que la densidad de corriente asociada al desprendimiento de hidrógeno se encuentra a los mismos potenciales que las deposiciones de las nanopartículas de Au (NPAu) sobre HOPG. Por lo que se podría suponer que se encuentra depositado sobre la superficie del HOPG una cierta cantidad de Au y estas NPAu son capaces de catalizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Entre los potenciales $0,80 < E / V < 1,4$ vs ERH en el caso del electrodo policristalino de Au aumenta marcadamente la corriente asociada a la formación de óxido, mientras que en la zona de corriente catódica a potenciales de 0,70 V se observa un pico característico debido a la reducción del óxido formado. En los electrodos de Au/HOPG la adsorción y desorción de especies de óxido también se observa en el mismo intervalo de potencial, sin embargo estos procesos están menos definidos. La similitud con la

respuesta de Au policristalino es mayor para un tiempo de inmersión de 180s. Resultados similares han sido reportados por Feliu y colaboradores [15] para depósitos de nanopartículas de Au sobre carbono vítreo.

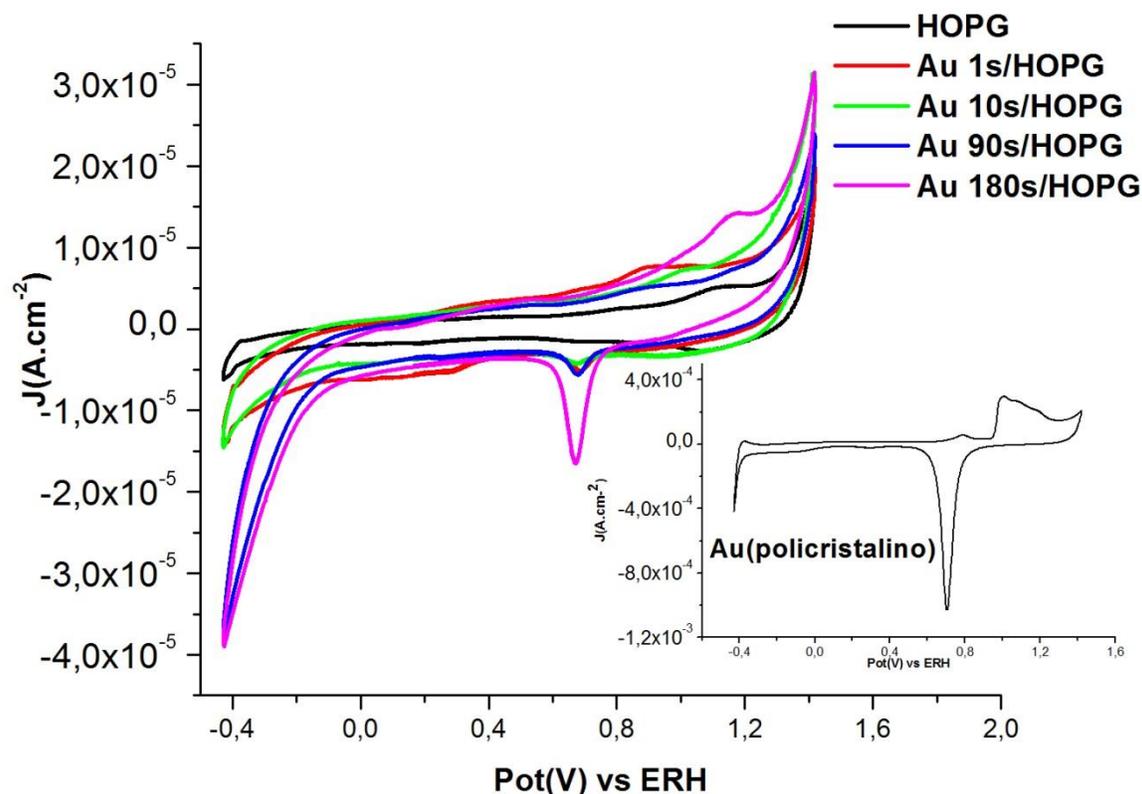


Figura 4.2: Voltamperometría Cíclica de HOPG, Au/HOPG y Au (policristalino) en H₂SO₄ 0,5 M $\nu = 0,100$ V/s. Densidad corriente normalizada por área geométrica.

4. I-3 Caracterización Electroquímica de Ag sobre HOPG

La respuesta J vs V correspondiente a las deposiciones de Ag sobre HOPG en un intervalo de potencial entre $-0.9 < E / V < 0$ se muestran en la **Figura 4.3**. La dirección de barrido es en el sentido anódico y después de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan cambios en ciclos sucesivos. A diferencia del electrodo de HOPG limpio y exfoliado utilizado como sustrato, se observa un incremento de la densidad de corriente en las regiones de potencial catódico a partir de $-0,6$ V. Como ya se mencionó en los casos de los depósitos de Pt y Au, el electrodo de HOPG en ausencia de depósito muestra en este intervalo de potencial una respuesta típica de un proceso

interfacial pseudo capacitivo por lo que se podría considerar que en este caso el desprendimiento de hidrógeno (HER) es prácticamente despreciable. Si se observan los voltamogramas de los electrodos con depósitos de Ag sobre HOPG para cada tiempo de deposición, la corriente catódica varía de acuerdo al tipo y la cantidad de nanoestructuras generada con un incremento mayor para las deposiciones de 10 s y 180 s. Debido a que de acuerdo con las caracterizaciones por SEM observadas en el capítulo III (Figura 3.27) es probable que en los depósitos predomine la orientación (100), por lo que se comparan los resultados con la respuesta de un electrodo monocristalino Ag(100) un intervalo de potencial entre $-1 < E / V < 0$. Se observa en la Figura 4.3 que el aumento de las corrientes catódicas de los voltamogramas obtenidos de las nanoestructuras se encuentran desplazados hacia valores de potencial menos negativos que para el Ag (100). Este es probablemente un efecto debido a la influencia que provoca el HOPG a la respuesta electroquímica de las nanoestructuras [7].

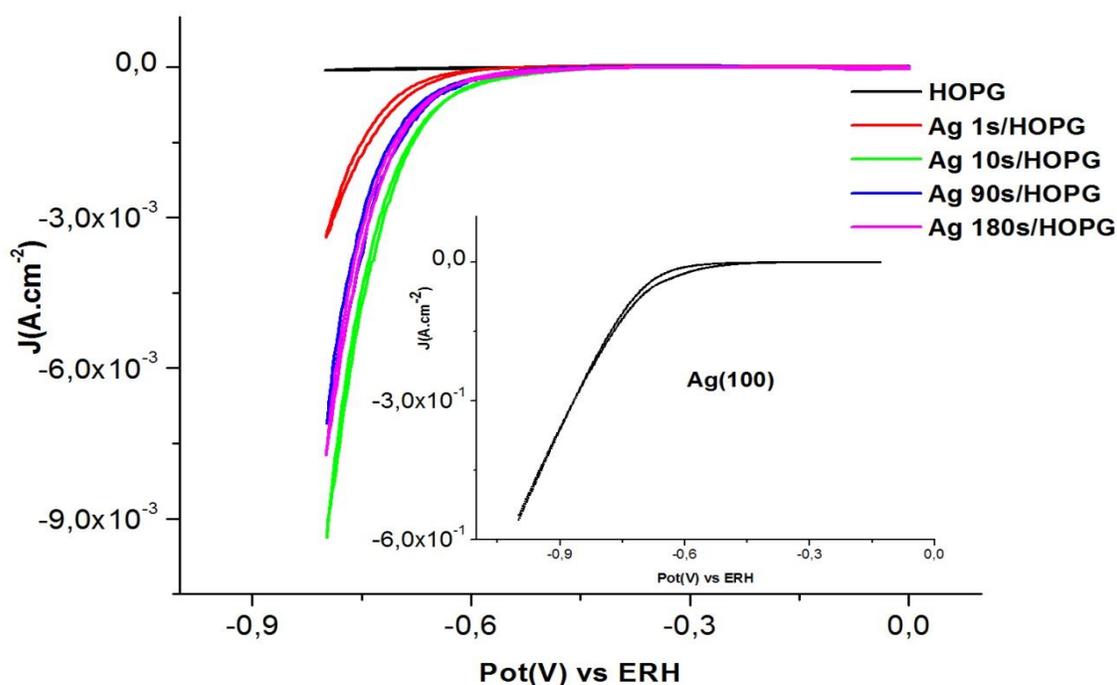


Figura 4.3: Voltamperometría Cíclica de HOPG, Ag/HOPG y Ag(100) en H_2SO_4 0,5 M $v = 0,100V/s$. Densidad corriente normalizada por área geométrica.

Respecto de los tratamientos superficiales realizados al HOPG y su incidencia en los voltamperogramas, puede afirmarse que la presencia de depósitos de los metales nobles sintetizados afectan notablemente la respuesta de este material (HOPG). El electrodo después de las deposiciones espontáneas (**Figura 4.1, 4.2 y 4.3**) exhibe incrementos muy notorios en la densidad de corriente en regiones de desprendimiento de hidrógeno. A diferencia de los sistemas con Au y Pt los incrementos de la densidad de corriente en la región de desprendimiento de hidrógeno para los depósitos de Ag no aumentan linealmente con los tiempos de deposición. Existen dos aspectos principales a considerar para analizar la variación de los valores de estas corrientes catódicas para los depósitos de Pt, Au y Ag sobre HOPG. Por un lado, la normalización a través del área geométrica no refleja el área real del metal que se encuentra expuesta al ambiente electroquímico. Este punto se discutirá en el siguiente apartado. Por otro lado, la geometría de las nanoestructuras obtenidas para los distintos metales presenta una gran variedad de formas como se observa en las imágenes obtenidas con microscopía electrónica (**Figura 3.8, 3.16 y 3.27**) al igual de la manera en la que se distribuyen sobre la superficie del sustrato. Por lo tanto, diferentes estructuras con la misma área expuesta pueden presentar propiedades electrocatalíticas diferentes.

4. II Estimación del Área real de nanoestructuras de Pt y Au sobre HOPG

Como dijimos anteriormente los electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o oxígeno en soluciones ácidas, por lo que es posible su caracterización por técnicas electroquímicas [16-17]. En el presente trabajo se utilizará la electroreducción de especies oxigenadas para estimar las áreas reales de los electrodos diseñados con nanoestructuras de Pt y Au sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición. Para ello se tomará como referencia la respuesta electroquímica de electrodos policristalinos de Pt y Au cuyas áreas reales son conocidas (los valores estimados se informaron previamente en el **capítulo II**). En el caso de las electrodeposiciones de Au es de esperar que esta estimación sea razonable, ya que los procesos de electroreducción son similares a los observados en Au policristalino. Sin embargo, en el caso de las electrodeposiciones de Pt, si bien también se observa el proceso de electroreducción de especies oxigenadas, es de esperar una mayor incerteza ya que se obtuvieron importantes corrimientos de potencial debido a la presencia de iones cloruros ocluidos en las nanoestructuras. En el caso de las nanoestructuras de Ag sobre HOPG no es posible estimar el área

real a partir de estos procesos electroquímicos debido a que este metal presenta procesos que ocurren en forma irreversibles [16-17].

4. II-1 Estimación del Área real de las nanoestructuras de Pt sobre HOPG

Para poder estimar el área real de las nanoestructuras de Pt sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición, se hicieron voltamperometrías cíclicas en las mismas condiciones utilizadas para el electrodo de Pt (policristalino), en el mismo intervalo de potencial, a una velocidad de barrido de 0,100 V/s. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias con ciclos sucesivos (ver Figura 4.4).

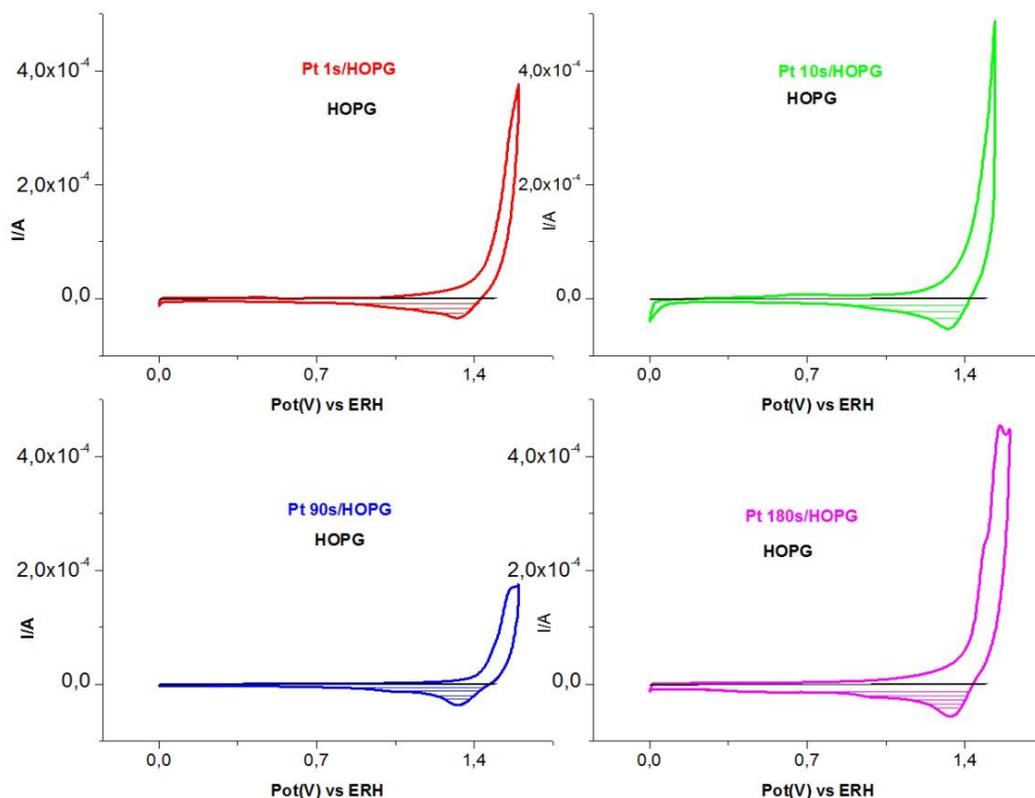
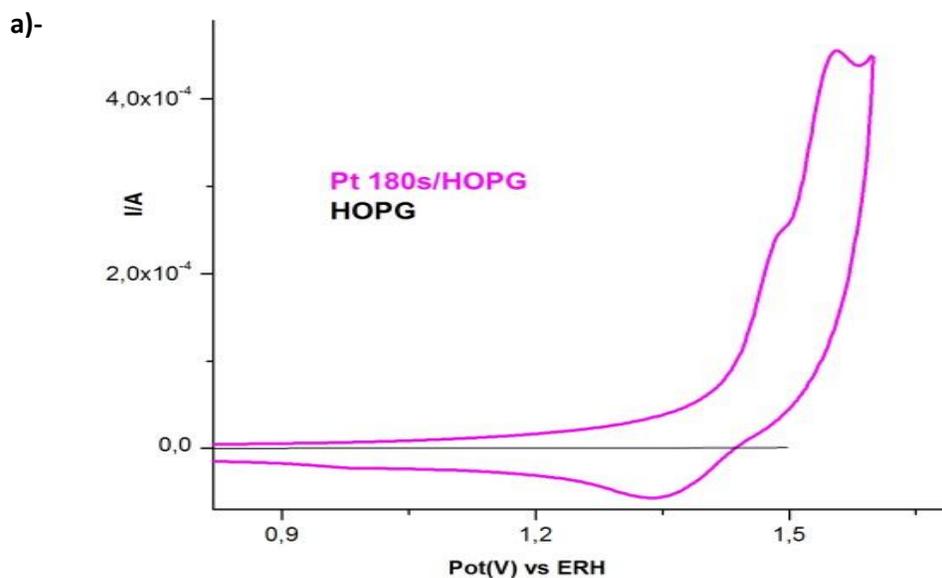


Figura 4.4: VC del Pt/ HOPG para diferentes tiempos de deposición obtenidos en H_2SO_4 0.5 M a 25 °C

Para poder estimar el área real de las nanoestructuras de Pt se tiene en cuenta la zona de reducción de óxidos. La carga se calculó con la integración numérica de las curvas de reducción de óxido usando una línea de base constante entre los dos potenciales en los que se observa el proceso de desorción (ver **Figura 4.4-** zona sombreada y **Figura 4.5b**). El área real se estimó siguiendo la misma relación que se utilizó para el Pt (policristalino) es decir que la relación estequiometría es de 1:1. La estimación del área utilizando voltamperometría cíclica es un procedimiento estándar ampliamente utilizado. Conway y colaboradores [11] han estimado un error de alrededor de $\pm 10\%$ en la utilización de este procedimiento. Sin embargo, estas estimaciones para el caso de los electrodos de Pt/HOPG deben tomarse con precaución ya que los procesos de electroreducción de las especies oxidadas ocurren en un intervalo de potenciales diferente al Pt policristalino aparentemente debido al efecto del cloruro ocluido en las nanoestructuras ya que no podemos eliminarlo por ningún método ni tampoco sabemos en las proporciones en las que se encuentra. Suponiendo de acuerdo a la literatura que el cloruro bloquea como máximo el 50 % de la superficie, ésta sería la incerteza en estas determinaciones. En las **Figura 4.5 a y Figura 4.5 b** se observa como el HOPG utilizado como sustrato sin deposición de nanopartículas de Pt presenta una respuesta típica de un proceso interfacial pseudo capacitivo es decir la adsorción y desorción del oxígeno en el HOPG es prácticamente despreciable (cabe aclarar que esto se observa para los cuatro depósitos, solo se presenta la deposición de 180 s ya que es en forma ilustrativa).



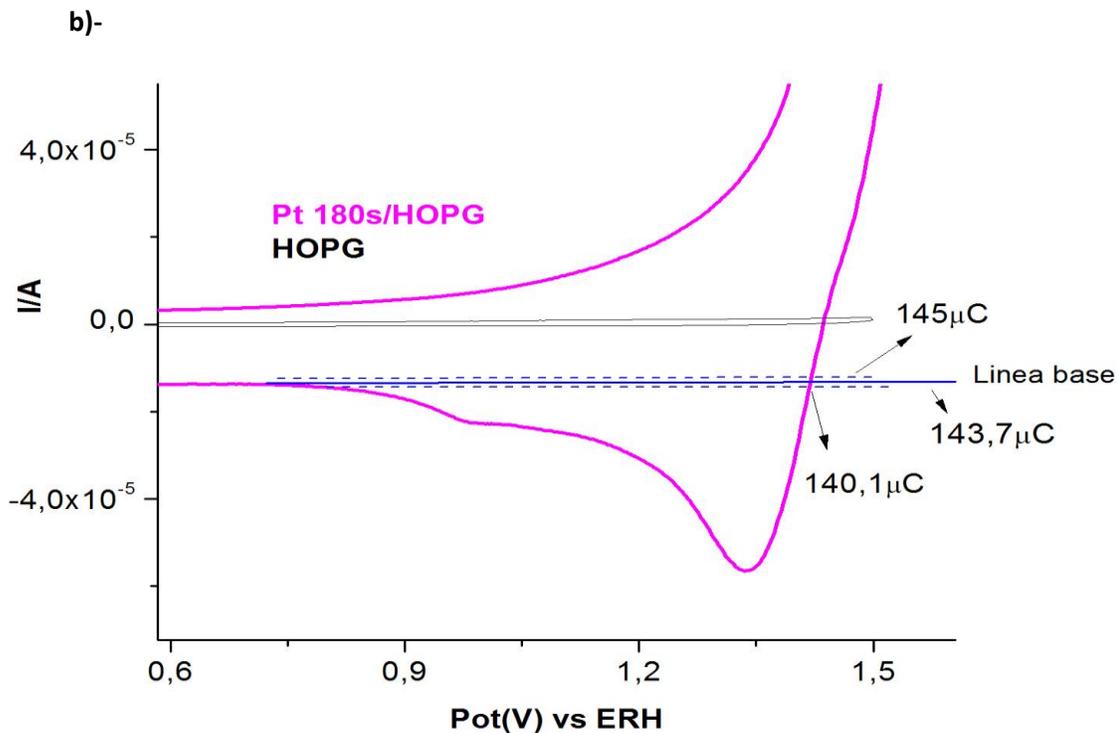


Figura 4.5: a)-Respuesta electroquímica en la zona de adsorción y desorción de especies oxigenadas para el Pt/ HOPG a un tiempo de depósito de 180 s y para el electrodo de HOPG utilizado como referencia. b)- Ventana de potencial ampliada de la respuesta voltamperométrica de (a) mostrando la respuesta del sustrato de HOPG libre de depósito (línea negra) y la línea de base (línea llena azul) utilizada para sustraer la contribución del cargado de doble capa del Pt cuando se estima la carga del proceso de reducción. Líneas de bases punteadas representa los errores (aprox. 10%) que se podría llegar a cometer en la estimación de la carga.

Los valores obtenidos de las cargas experimentales ($Q_{Pt/HOPG}$), el valor del área real (A_r) y área relativa ($A_{re(M/HOPG)}$) se informan en la **Tabla 4.1**. El $A_{re(M/HOPG)}$ se determinó teniendo en cuenta el área real en función el área geométrica del sustrato ya que este nos brinda una idea de la cantidad nanopartículas de Pt depositadas sobre el HOPG.

Tabla 4.1: Valores de cargas experimentales, áreas reales y áreas relativas de las nanoestructuras de Pt/ HOPG a diferentes tiempos.

Pt/HOPG Tiempos de deposición	q Pt/HOPG	A_{rNPt}	$A_{re(NPt/HOPG)}$ ($A_{rNPt}/A_g(HOPG)$)
1 s	75,1 μ C	0,17 cm ²	0,85
10 s	124,6 μ C	0,28 cm ²	1,40
90 s	92,4 μ C	0,21 cm ²	1,05
180 s	143,7 μ C	0,33 cm ²	1,65

Sabiendo que el A_g de los electrodos de trabajo es de 0,20 cm² se observa que los valores de A_{rNPt} estimadas son mayores a la geométrica excepto para la deposición de 1s. Si comparamos las áreas reales obtenidas de las nanoestructuras de Pt, se advierte que el A_{rNPt} a un tiempo de 180 s es mayor. Esto es debido al tamaño (aprox. 500 nm) que presentan los conglomerados (**ver Figura 3.8 y Figura 3.9**). Mientras que en el caso de los depósitos de 1 s, 10 s y 90 s las diferencias no son tan marcadas. A pesar de no haber podido estimarse el error de carga los resultados sugieren que el crecimiento de las nanoestructuras de Pt con el tiempo de deposición no es monótono. Es curioso que las áreas reales estimadas de Pt no crecen sistemáticamente con los tiempos de deposición. Por ejemplo, se observa que a tiempos de deposición de 180 s, 10 s las áreas son mayores que para los otros tiempos de deposición. Esto llevaría a suponer que la cantidad de Pt depositado se encuentra con una mayor distribución sobre el substrato, debido a la manera en la que han crecido las nanopartículas en estos tiempos. A un tiempo de deposición de 90 s se observa que el valor del $A_{re(M/HOPG)}$ es menor que para los tiempos de 10 s y 180 s. En este caso las nanopartículas de Pt se han nucleado y crecido de forma diferente (**Ver Figura 3.7**). Por lo que se podría concluir que los tiempos de deposición no influyen en la cantidad de deposición de Pt, sino la diferencia radica exclusivamente en la manera en que se nuclean y crecen las nanopartículas debido a los defectos que presentan el substratos. Los defectos dependen exclusivamente del substrato y no es un parámetro fácil de controlar.

4. II- 2 Estimación del área de la nanoestructuras de Au sobre HOPG

En la **Figura 4.6** se muestran los voltamogramas correspondientes Au/HOPG (tiempos de depósito: 1 s, 10 s, 90 s, 180 s) teniendo en cuenta solamente la región donde ocurren los procesos de adsorción y desorción de las especies oxigenadas, trabajando en las mismas condiciones que para el Au (policristalino). En un intervalo de potencial entre $-0,02 < E / V < 1,4$ vs ERH a una velocidad de barrido de 0,100 V/s, luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias con ciclos sucesivos. Si se observa el voltamograma correspondiente a la deposición de Au a un tiempo de deposición de 1s, estos procesos se inician a un potencial de 0,75 V. Observando en la zona de corriente anódica un hombro a potenciales 0,91 V, pasando por un mínimo a 1,12 V, y luego vuelve a incrementarse. Esto podría ser originado por la adsorción de especies oxigenadas. En el caso de los demás electrodos el proceso de oxidación de las nanopartículas de Au se inicia a potenciales más positivos, esto podría deberse a la morfología que presenta la nanopartículas en esos tiempos. A diferencia del voltamograma obtenido para el Au(policristalino) (**Figura 2.7**), en estos ciclos, en la región de adsorción de especies oxigenadas solo se observa un solo pico, por lo que se podría suponer que solo una especie oxigenada de oro se genera. En la zona de corriente catódica se observa que a potenciales de 0,70 V a diferencia de los resultados con depósitos de Pt, se obtiene un único pico en todos los voltamogramas para los distintos tiempos de deposición, el cual es coincidente con los resultados obtenidos con un electrodo policristalino de Au. La corriente correspondiente a este pico se incrementa con el tiempo de depósito siendo máxima para un tiempo de deposición de 180 s. Estos resultados corroboran la existencia de depósitos de Au sobre HOPG. Mientras que si se analiza los voltamogramas de HOPG limpio y exfoliado, y se compara con los obtenidos para las diferentes deposiciones se observa que en esa región no ocurren estos procesos de electroreducción.

Debido a que el pico de reducción de oxígeno de los depósitos coinciden en el mismo potencial que el Au(policristalino), se podría suponer que el óxido formado en los depósitos de Au_2O_3 .

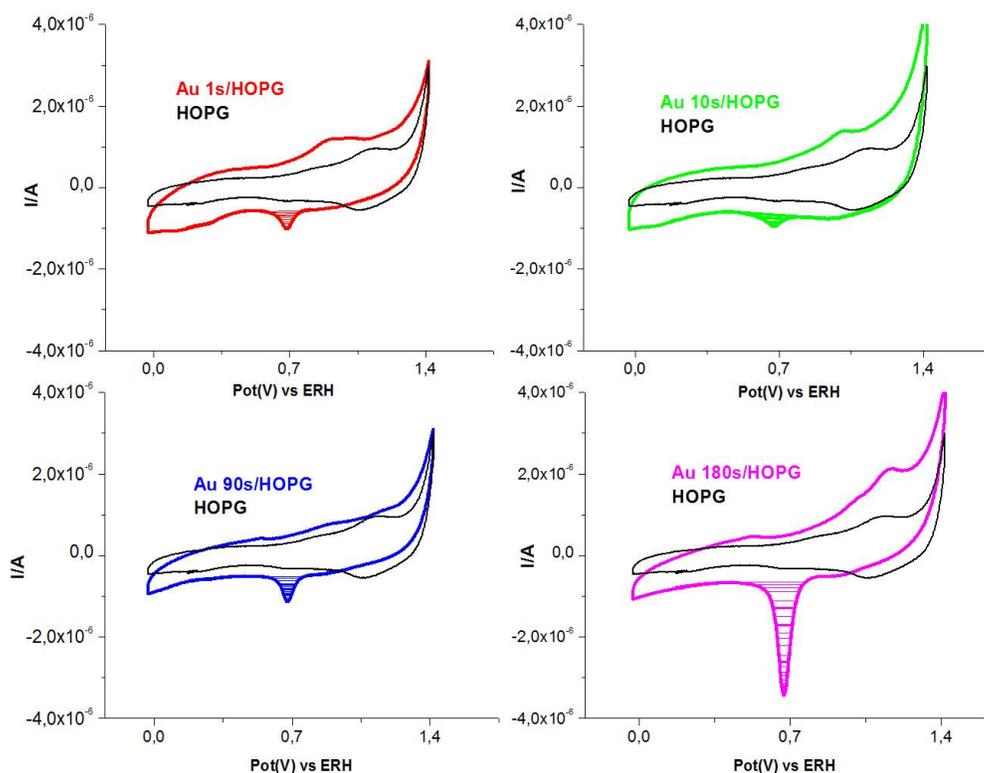


Figura 4.6: Voltamperometría Cíclica de Au / HOPG a diferentes tiempos y HOPG en H_2SO_4 0,5 M

Si consideramos que las nanoestructuras de Au generadas presentan un comportamiento similar al Au policristalino, donde varias orientaciones cristalinas están expuestas al electrolito, se puede estimar el área de igual forma que se determinó para Au (policristalino) [18-20].

De los compuestos oxigenados de Au el más estable es Au_2O_3 . Así el área real de electrodos constituidos por nanoestructuras de Au sobre HOPG se puede determinar en base a la estequiometría AuO de 2/3.

Los valores obtenidos de las cargas experimentales ($Q_{\text{Au/HOPG}}$), el valor del área real (A_r) y área relativa ($A_{r\text{e(M/HOPG)}}$) se informan en la **Tabla 4.2**. El $A_{r\text{e(M/HOPG)}}$ se determinó de la misma manera que los electrodos de Pt/HOPG.

Tabla 4.2: Valores de cargas experimentales, áreas reales y áreas relativas de las nanoestructuras de Au/ HOPG a diferentes tiempos.

Au/HOPG Tiempos de deposición	$q_{\text{Au/HOPG}}$	A_{rNAu}	$A_{\text{re(NAu/HOPG)}}$ $(A_{\text{rNAu}}/A_{\text{g(HOPG)}})$
1 s	0,38 μC	$6.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	$3,4 \times 10^{-3}$
10 s	0,28 μC	$5,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	$2,5 \times 10^{-3}$
90 s	0,47 μC	$8,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	$4,2 \times 10^{-3}$
180 s	2,35 μC	$4,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	$2,1 \times 10^{-2}$

Sabiendo que el A_g de los electrodos de trabajo es de $0,20 \text{ cm}^2$, se observa que los valores de A_{rNAu} estimada son mucho menores a la geométrica y mucho menores a los valores obtenidos con los depósitos de Pt. Si se compara las A_{rNAu} obtenidas entre las nanopartículas, se observa que la que posee mayor área real es a un tiempo de deposición de 180 s, aproximadamente cinco veces mayor con respecto a las otras deposiciones. También se observa claramente que el crecimiento de las nanoestructuras de Au con el tiempo de deposición no es monótono. Es de destacarse que el área relativa $A_{\text{re(NAu/HOPG)}}$ definida como el cociente entre el área real y el área geométrica del substrato muestra valores menores a uno. Se debe tener en cuenta que este parámetro es diferente a lo que normalmente se calcula como rugosidad de un electrodo metálico. En nuestro caso nos aporta una idea de que la cantidad de Au expuesto al electrolito es muy pequeña, aun considerando la rugosidad de las nanoestructuras en sí mismas. Solamente una pequeña fracción del substrato se cubre con el depósito metálico. El área real estimada y el área relativa no aumentan linealmente con el tiempo de deposición. La cantidad de Au depositado depende estrictamente del tipo de defectos del HOPG utilizado, y del modo en que se han nucleado y crecido las nanopartículas de Au sobre el HOPG (ver **Figura 3.13**, **Figura 3.15** y **Figura 3.18**).

4. III Determinación de la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de metales nobles

La reacción de desprendimiento de hidrógeno es una reacción muy importante en el conjunto de los procesos electrocatalíticos, y por lo tanto, ha sido una de las reacciones catódicas más estudiadas. El conocimiento de la cinética y mecanismo por el cual esta reacción ocurre permite una

sistematización del conocimiento sobre las propiedades electrocatalíticas de los metales [4]. Al estudiar la cinética de reacciones electroquímicas (actividad electrocatalítica), es necesario conocer la densidad de corriente que fluye a través del electrodo donde estas ocurren. La densidad de corriente la podemos evaluar a través de las áreas reales expuestas calculadas anteriormente para los electrodos de nanoestructuras de metales nobles sintetizados en esta tesis.

4. III-1 Nanoestructuras de Pt sobre HOPG

Con el propósito de estudiar la reacción de desprendimiento de hidrogeno y poder de esta manera determinar las propiedades electrocatalíticas de las nanoestructuras generadas en esta tesis se obtuvieron representaciones semi-logarítmicas - $\log J$ vs V (logaritmo de la densidad de corriente vs potencial) [3-4,21-22] para las deposiciones de Pt sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición. Estos resultados fueron evaluados a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) en medio ácido, a una velocidad de barrido de 0,010 V/s. En los gráficos se incluye la respuesta de los electrodos de HOPG y Pt(policristalino) en forma comparativa.

Los resultados de las actividades catalíticas de los electrodos de Pt/HOPG respecto a la HER se muestran en las **Figura 4.7** donde la densidad de corriente está normalizada por área geométrica, mientras que la **Figura 4.8** la densidad de corriente está normalizada por el área real.

De acuerdo a la **Figura 4.7** se observa que la actividad catalítica de las nanopartículas de Pt aumenta con el tiempo de deposición, esto es a 180 s > 90 s > 10 s > 1 s. Se observa además que el HOPG sin depósitos presenta una actividad significativamente menor que aquellos electrodos de Pt/HOPG. Y si se compara con el Pt (policristalino) el que posee mayor actividad catalítica es a un tiempo de 180 s.

En la **Figura 4.8** se observan que las actividades catalíticas de los electrodos de Pt/HOPG presentan un comportamiento similar cuando se tiene en cuenta el área real, siendo el electrodo de Pt/HOPG de 180 s el de mayor actividad catalítica. En cambio si se compara con el Pt (policristalino) las respuestas son diferentes en cuanto a forma de la respuesta. Esto estaría dando una idea de que los mecanismos de adsorción-desorción de hidrogeno en los electrodos Pt/HOPG son diferentes. Esto podría deberse a que no toda la superficie del substrato está cubierta por Pt. Por lo que el substrato tiende a enmascarar la actividad de las nanoestructuras de Pt. Es importante recordar la

presencia de iones cloruros ocluidos en las nanoestructuras. Estos iones también podrían estar afectando los procesos de electroadsorción de hidrógeno, tal como se ha observado en electrodos masivos de Pt [9]. Esto se refleja en las Figuras 4.7 y Figura 4.8 en la que las respuestas esta desplazadas hacia potenciales más negativos respecto al Pt (policristalino). Estos resultados no están en concordancia con los obtenidos por el grupo de Stimming [23] para Pt depositado sobre HOPG utilizando pulsos potencioestáticos, donde no se observan cambios. Pero si encuentran una mayor actividad cuando el depósito de Pt es sobre Au. Lo que sugiere que el substrato tiene una gran influencia en la actividad de las nanopartículas de Pt.

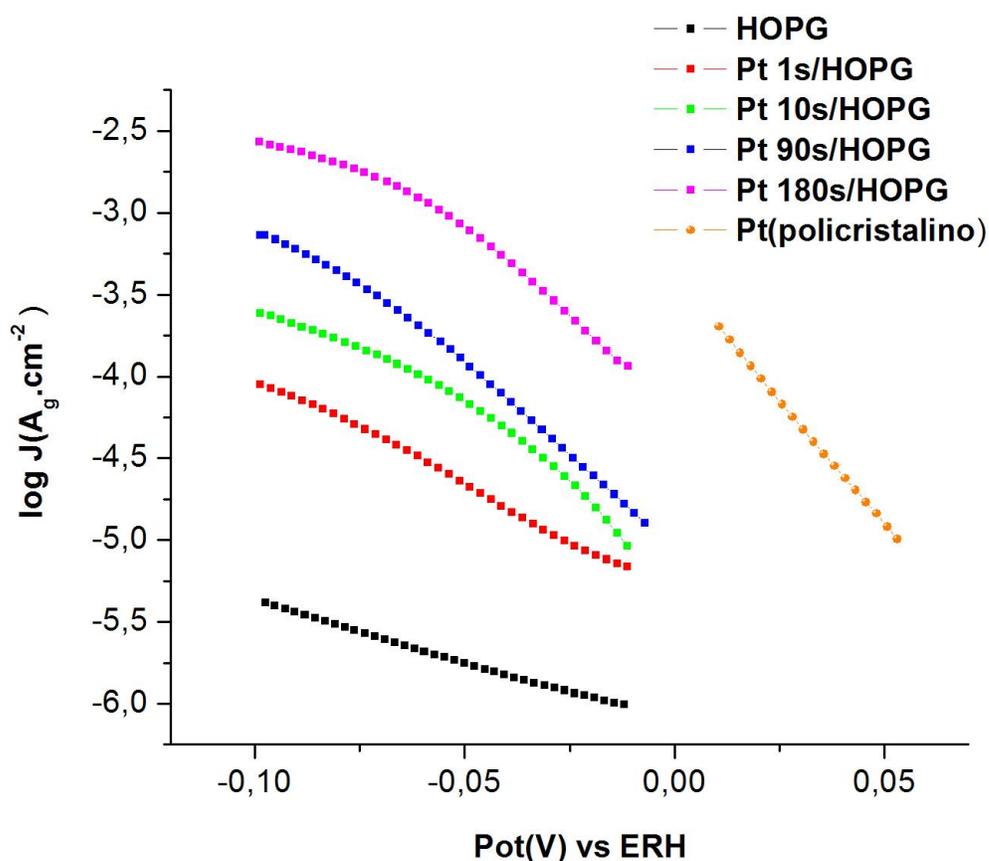


Figura 4.7: Representaciones semi-logarítmicas de Pt/HOPG, Pt (policristalino) y HOPG en H_2SO_4 0,5M (densidad de corriente normalizada por unidad de área geométrica).

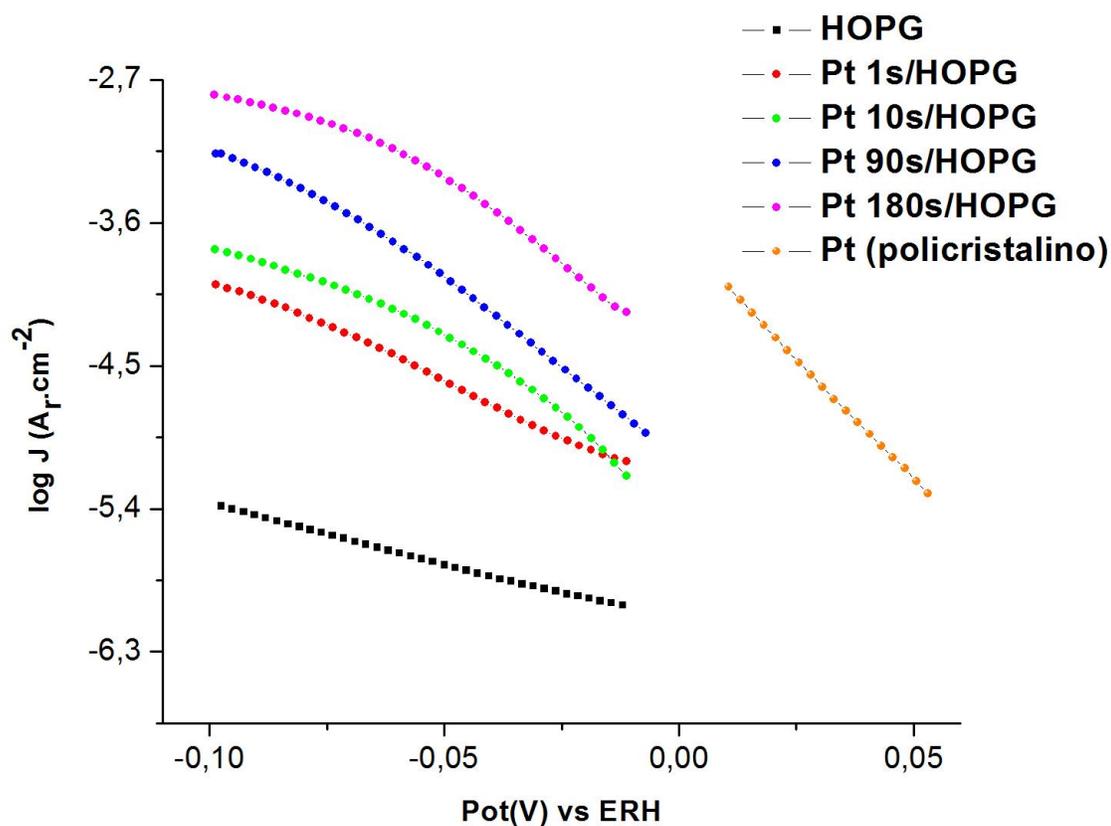


Figura 4.8: Representaciones semi-logarítmicas de Pt/HOPG, Pt(policristalino) y HOPG en H₂SO₄ 0,5 M (densidad de corriente normalizada unidad de área real (activa)).

4. III- 2 Nanoestructuras de Au sobre HOPG

Con el propósito de estudiar la reacción de desprendimiento de hidrógeno y poder de esta manera determinar las propiedades electrocatalíticas de las nanoestructuras de Au generadas en esta tesis se obtuvieron representaciones semi-logarítmicas - log J vs V (logaritmo de la densidad de corriente vs potencial [3-4,21-22], para las deposiciones de Au sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición. Los resultados se evaluaron a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio ácido a una velocidad de barrido de 0,010 V/s. También se analizó la respuesta de los electrodos de HOPG y Au (policristalino) en forma comparativa **Figura 4.9** y **Figura 4.10**.

Los resultados de las actividades catalíticas de los electrodos Au/HOPG respecto a la HER se muestran en las **Figura 4.9** donde la densidad de corriente está normalizada por el área geométrica, y en la **Figura 4.10** donde la densidad de corriente está normalizada por el área real.

De acuerdo a la **Figura 4.9** se observa que las actividades catalíticas van aumentando de acuerdo al tiempo de deposición, siendo la deposición de 180s la que poseen mayor actividad catalítica. El HOPG limpio y exfoliado presenta una actividad significativamente menor que aquellos electrodos con las nanopartículas de Au. Y si comparamos con respecto al electrodo de Au (policristalino) este posee una actividad mucho mayor que las nanoestructuras sintetizadas.

En la **Figura 4.10**, se observa que la actividad de cada electrodo diseñado ha cambiado significativamente. En este caso se observa claramente que las actividades catalíticas no aumentan de acuerdo al tiempo de deposición, sino que depende exclusivamente del tipo de nanoestructuras generada en la síntesis y las diferencias se hacen menos notorias que al analizarse respecto al área geométrica. Sin embargo, se pueden distinguir algunas pequeñas diferencias en las actividades catalíticas. Esto es, en un tiempo de deposición de 90 s la actividad catalítica es ligeramente mayor con respecto a las otras deposiciones, donde la actividad va decreciendo según $90\text{ s} > 10\text{ s} > 180\text{ s} > 1\text{ s} \gg \text{HOPG}$. También se puede apreciar en la **Figura 4.10** pequeños entrecruzamiento para los cuatros tiempos de deposición y esto se podría suponer que es debido a la dispersión de las nanoestructuras obtenida para los distintos depósitos.

Es decir las actividades catalíticas de las nanopartículas dependen más bien de su morfología y no del tiempo de deposición. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Feliu [15] donde observó que las actividades catalíticas de las nanopartículas de Au depositadas sobre carbono vítreo dependían del tamaño y de la forma de éstas. Si se compara con el electrodo de Au (policristalino) éste posee una actividad catalítica menor a los electrodos Au/HOPG. Si se observa las **Figura 4.9 y Figura 4.10** la ventana de potencial que abarca la respuesta el Au(policristalino) es menor a la de los electrodos Au/HOPG esto también podría deberse a que no toda la superficie del substrato está cubierta por las nanoestructuras de Au y la respuestas que se observa de los electrodos sintetizados es un conjunto dos superficies expuestas(Au-Substrato).

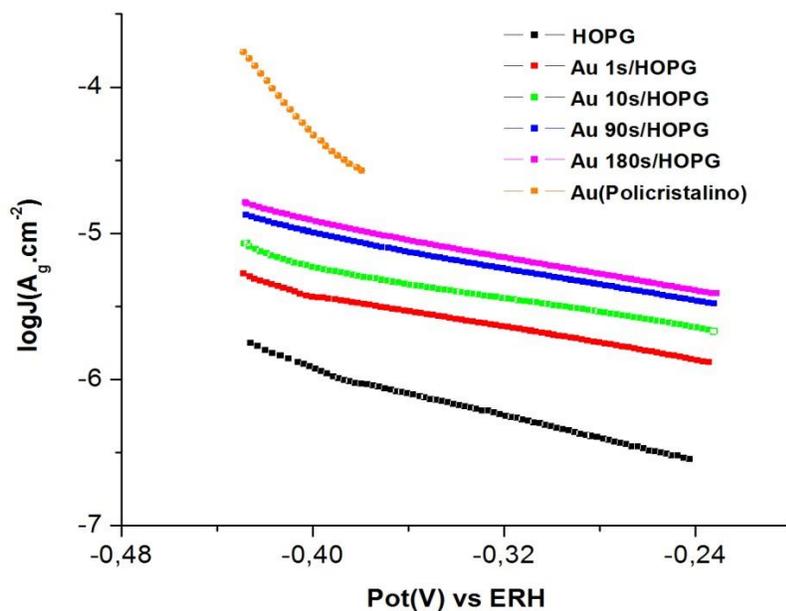


Figura 4.9: Representaciones semi-logarítmicas de nanoestructuras de HOPG, Au/HOPG y Au (policristalino) en H_2SO_4 0,5 M, (densidad de corriente normalizada por unidad de área geométrica).

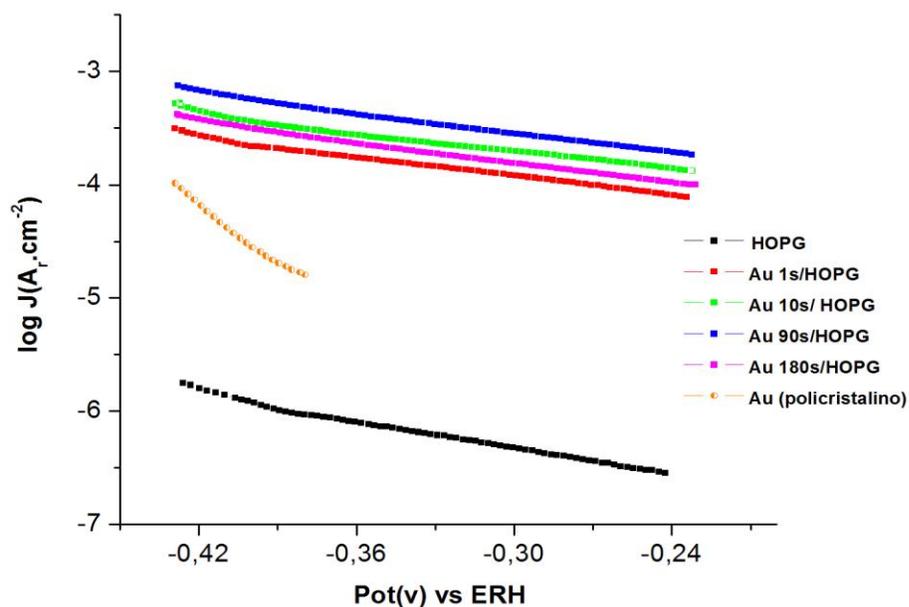


Figura 4.10: Representaciones semi-logarítmicas de nanoestructuras de HOPG, Au/HOPG y Au (policristalino) en H_2SO_4 0,5 M, (densidad de corriente normalizada por unidad de área real (activa)).

4. III- 3 Nanoestructuras de Ag sobre HOPG

Con el propósito de estudiar la reacción de desprendimiento de hidrogeno y poder de esta manera determinar las propiedades electrocatalíticas de los electrodos Ag/HOPG generadas en esta tesis se obtuvieron representaciones semi-logarítmicas $-\log J$ vs V (logaritmo de la densidad de corriente vs potencial [3-4,21-22], para las deposiciones de Ag sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición. La actividad catalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno se evaluó a 25 °C en medio ácido a una velocidad de barrido de 0,010 V/s. También se incluye la respuesta de un electrodo de HOPG y Ag (100) en forma comparativa.

Los resultados de las actividades catalíticas de los electrodos de Ag/HOPG respecto a la HER se muestran en la **Figura 4.11** donde la densidad de corriente esta expresada en función del área geométrica, por no poder determinar el área real de igual manera que para las otras deposiciones. En la **Figura 4.11** se observa que los electrodos que presenta mayor actividad catalítica son a un tiempo de deposición de 10 s y 180 s. El electrodo de Ag (100) presenta una actividad catalítica aparentemente mayor que los depósitos de Ag generados en esta tesis. Sin embargo, esta conclusión debe tomarse con precaución ya que se desconoce el área real que exponen las nanopartículas depositadas. Si se compara el HOPG utilizado como substrato, este presenta una actividad significativamente menor que aquellos electrodos de Ag/HOPG.

Esto indica que la presencia de las nanopartículas de Ag sobre el substrato permite que este aumente su actividad catalítica. De acuerdo a la caracterización morfológica por SEM (**ver Figuras 3.24 y 3.26**) los depósitos de Ag presentan mayormente estructuras con orientación (100). Como ya se mencionó arriba, una comparación de la actividad catalítica con la respuesta de un electrodo monocristalino de Ag(100) es muy difícil ya que la superficie del substrato de HOPG no está completamente cubierta y la distribución de las nanoestructuras no es homogénea. A diferencia de materiales compuestos por Au o Pt, la Ag no presenta procesos electroquímicos de los que pueda inferirse el área real expuesta al electrolito.

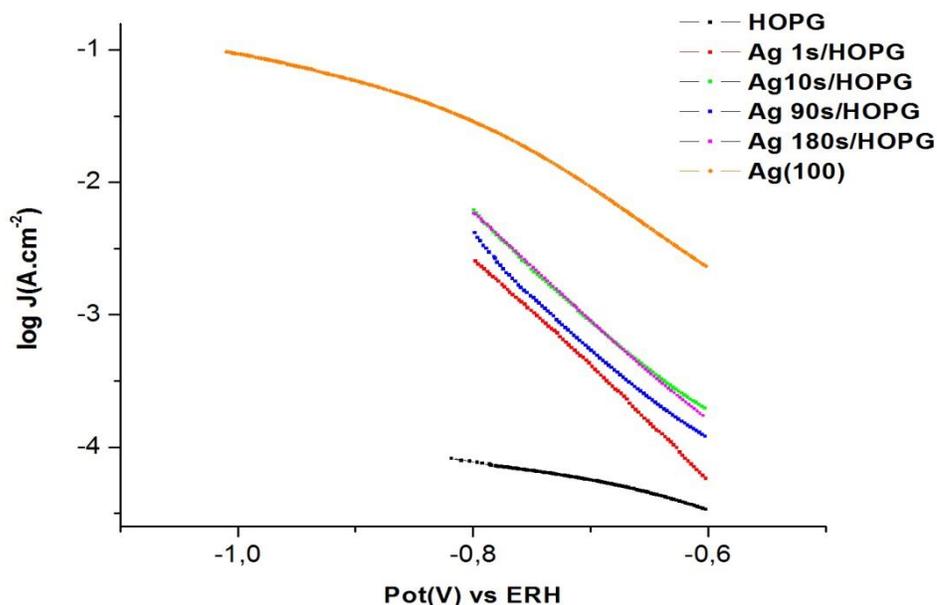


Figura 4.11: Representaciones semi-logarítmica de nanoestructuras de Ag/HOPG, HOPG y Ag(100) en H_2SO_4 0,5 M (densidad de corriente normalizada por unidad de área geométrica).

De acuerdo a lo que se puede apreciar en las representaciones semi-logarítmicas obtenidas para los depósitos de Au, Pt sobre HOPG **Figura 4.8** y **Figura 4.10**, (densidad de corriente normalizada por unidad de área real) y depósitos de Ag sobre HOPG (**Figura 4.11**) (densidad de corriente normalizada por unidad de área geométrica) se presentan regiones donde las pendientes se mantienen prácticamente constantes. A partir de los valores de la pendiente y de la ordenada al origen de las representación semi-logarítmica obtenidas para los electrodos de Pt/HOPG, Au/HOPG y Ag/HOPG a diferentes tiempos de deposición, se obtuvieron los parámetros cinéticos $\log J_0$ y α . Utilizando para ellos la ecuación 2.7 (Ecuación de Butler-Volmer) discutida en el **capítulo II**. En la **Tabla 4.3**, **Tabla 4.4** y **Tabla 4.5** se presentan los resultados obtenidos para los electrodos de Pt/HOPG, Au/HOPG y Ag/HOPG respectivamente en H_2SO_4 0,5 M a diferentes tiempos de deposición.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos para los electrodos de Pt/HOPG en H₂SO₄ 0,5 M a diferentes tiempos de deposición.

Electrodo	$-\log J_0 (A. cm^{-2})$	α
Pt 1 s/HOPG	$5,501 \pm 0,005$	$0,42 \pm 0,02$
Pt 10 s /HOPG	$5,37 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,04$
Pt 90 s /HOPG	$5,13 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,04$
Pt 180 s /HOPG	$4,48 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,04$
Pt (policristalino)	$3,695 \pm 0,004$	$0,87 \pm 0,10$
Pt [19,22-26].	2,5-4	0,70-0,90

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos para los electrodos de Au/HOPG en H₂SO₄ 0,5 M a diferentes tiempos de deposición.

Electrodo	$-\log J_0 (A. cm^{-2})$	α
Au 1 s/HOPG	$5,85 \pm 0,02$	$0,321 \pm 0,001$
Au 10 s /HOPG	$5,720 \pm 0,001$	$0,334 \pm 0,004$
Au 90 s /HOPG	$4,95 \pm 0,02$	$0,252 \pm 0,002$
Au 180 s /HOPG	$5,234 \pm 0,002$	$0,255 \pm 0,005$
Au(policristalino)	$7,34 \pm 0,01$	$0,472 \pm 0,009$
Au [19,27-31].	4,5-7,09	0,49 – 0,93

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos para los electrodos de Ag/HOPG en H_2SO_4 0,5 M a diferentes tiempos de deposición.

Electrodo	$-\log J_0 (\text{A cm}^{-2})$	α
Ag 1 s/HOPG	$9,26 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$
Ag 10 s /HOPG	$8,36 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,04$
Ag 90 s /HOPG	$8,6 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,06$
Ag 180 s /HOPG	$8,59 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,02$
Ag (100)	$6,11 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,09$
Ag [32-34]	4,5-8,0	$\leq 0,5$

Comparando los valores obtenidos $-\log J_0$ de los electrodos sintetizados con la literatura para electrodos metálicos, se observa que para el caso de Au/HOPG las corrientes de intercambio obtenidas son similares a las obtenidas con electrodos metálicos en la literatura pero menor a la obtenida para el Au (policristalino). Contrario es el comportamiento de los electrodos de Pt/HOPG. Sin embargo, aquí tenemos que tener en cuenta que la determinación del área real fue menos precisa. Es probable que en el caso de los depósitos de Pt, el área fuera sobreestimada. En el caso de los depósitos de Ag, los valores obtenidos de $-\log J_0$ son mayores con respecto a la literatura y al Ag(100), esto podría deberse a que los valores calculados están en función del área geométrica debido a que no se ha calculado el área real. Como dijimos anteriormente J_0 es una medida de la velocidad de la reacción del electrodo, por lo tanto debe proporcionar información de la tendencia a la polarización de un sistema de electrodo particular. Un electrodo con una densidad de corriente de intercambio baja significa que se trata de una reacción lenta y así será más fácilmente polarizado [21].

Con respecto a los coeficientes de transferencia de carga, los valores obtenidos para los casos del Pt/HOPG y Au/HOPG son menores a los de la literatura. Por lo que se podría suponer que el mecanismo por el cual ocurre la HER sobre las nanoestructuras sintetizadas de Pt y Au es diferente al de los electrodos policristalinos de los mismos metales.

En el caso de las nanoestructuras de Ag/HOPG los valores de coeficientes de transferencia de carga son muy próximos a los de la literatura, por lo que se podría suponer que estas nanoestructuras presentan un mecanismo similar a su material masivo.

Como se ha expuesto en el **capítulo II**, el coeficiente de transferencia de carga α es una medida de la fracción de potencial aplicado al electrodo, que se utiliza para aumentar la energía libre de los electrones de la especie electroactiva, hasta que forme un complejo activado que sea capaz de transferir un electrón a la especie oxidada y de esta manera obtener el producto reducido. Cuando $\alpha \neq 0,5$, esto nos indica que la electrotransferencia se lleva a cabo de una manera complicada y que el potencial aplicado no solo es utilizado para la activación de la especie electroactiva, sino que está siendo utilizado para otros procesos tales como: adsorción, desorción, etc [20]. Como consecuencia un sistema con valor de α grande (mayores a 0,5) necesita pequeños sobrepotenciales para que la reacción se realice esto ocurre en los electrodos de Pt/HOPG y un sistema con un α pequeño (menores a 0,5) necesita sobrepotenciales mayores para que la reacción se lleve a cabo y es lo que se observa en los de Ag/HOG y Au/HOPG.

De acuerdo a las representaciones semi-logarítmicas para todas las deposiciones de los metales nobles utilizando en esta tesis, podemos afirmar, que las nanoestructuras generadas, poseen una actividad catalítica mayor que el HOPG utilizado como sustrato. Probablemente la morfología de las nanoestructuras diseñadas influye en gran medida en la actividad catalítica de éstas. La comparación con los electrodos metálicos se complica por diferentes razones. En el caso del Au, la estimación del área real de las nanoestructuras es más confiable, ya que la electroreducción del óxido de Au presenta un comportamiento muy similar al material masivo. Nuestros resultados coinciden aproximadamente con el límite superior de la corriente de intercambio para electrodos metálicos. Sin embargo, los valores de literatura presentan una gran dispersión de valores (más de dos órdenes de magnitud). Esto se debe a que la superficie del Au se reconstruye fácilmente y la actividad catalítica depende fuertemente de la orientación cristalina. En el caso del Pt la estimación del área real es más incierta.

4. IV Adsorción de Aniones en nanoestructuras de Ag

La estructura y propiedades de la interfase electroquímica son el resultado de las interacciones que se producen entre los distintos componentes de una solución electrolítica y el electrodo metálico. En particular, las interacciones anión/metal han sido objeto de considerable interés en los últimos años gracias al desarrollo de nuevas técnicas que han permitido el estudio tanto “in- situ” como “ex situ” de las características de este enlace de adsorción. Los iones específicamente adsorbidos modifican la distribución de carga y la estructura de la interfase y consecuentemente influyen en los procesos que ocurren en ella. De allí que la comprensión de las interacciones anión/electrodo es de fundamental importancia en relación con procesos electroquímicos de relevancia tales como corrosión, UPD y electrocatálisis.

La fuerte adsorción de aniones influye en la estructura y dinámica de las capas adsorbidas sobre electrodos [35-37]. La adsorción de haluros sobre metales monocristalinos es un ejemplo paradigmático de la competición entre la interacción adsorbato-substrato y adsorbato-adsorbato. Debido a que sus esferas de solvatación son débiles, los aniones se adsorben fácilmente en la superficie de los metales, particularmente a potenciales positivos del potencial de carga cero (pzc) [35]. En estos sistemas los haluros adsorbidos sobre superficies de metales monocristalinos han sido extensamente estudiados desde un punto de vista experimental y teórico en las últimas décadas. Ejemplos de estos estudios incluyen la adsorción de halogenuros sobre superficies de Ag de bajo índice [37-38] empleando técnicas electroquímicas clásicas [34,35, 38-39], microscopía de efecto túnel (STM) [40-42] y técnicas estructurales como la electroreflectancia [43]. El primer estudio sistemático de adsorción de Cl^- sobre estructuras cristalina de Ag(111) usando voltamperometría cíclica fue realizada por Hubbard en 1987 [44], mientras que adsorción de haluros sobre Au(111) ha sido descritos por Lipkowski y su grupo [45-47]. Nuestro grupo ha investigado los procesos de adsorción de cloruro y bromuro en Ag(111) por medio de espectroscopia de impedancia [48] y por generación de segundos armónicos [49] y también la adsorción de aniones (ClO_4^- , F^- , Br^- , Cl^-) sobre Au (100), Au(111) y Au(210) [34]. Pero hasta este momento hay pocos estudios de adsorción de aniones sobre nanoestructuras, es por eso, que en esta parte de la tesis, y de acuerdo a los resultados obtenidos de los espectros obtenidos a través de EPMA/EDS (Figura

3.29) de las nanoestructuras de plata, se analizará la tendencia que presentan estos electrodos diseñados en adsorber aniones haluros como Cl^- y Br^- .

4. IV- 1 Adsorción de Cl^- y Br^- en Nanoestructuras de Ag

La adsorción de aniones se caracterizó mediante voltamperometría cíclica. Aquí se mostrarán los resultados obtenidos de un electrodo diseñado de Ag/HOPG a un tiempo de deposición de 10 s. Esto se debe a los resultados obtenidos en las representaciones semi-logarítmicas $-\log J$ vs V donde indican que el electrodo de Ag/HOPG a 10 s es uno de los que presenta mayor actividad catalítica (**Figura 3.11**)

Para las caracterizaciones del electrodo Ag/HOPG se utilizó soluciones acuosas de NaCl y KBr 50 mM. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observaron diferencias con ciclos sucesivos. Se trabajó en un intervalo de potencial entre $-0,47 < E / V < 0,20$. Siempre a una velocidad de barrido de 0,100 V/s, a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$. También se caracterizó el electrodo de Ag/HOPG en una solución de H_2SO_4 0,5 M en las mismas condiciones de trabajo para luego utilizarlo como referencia.

En la **Figura 4.12** se observa la respuesta potenciodinámica del electrodo de Ag/HOPG a un tiempo de deposición de 10 s. Observando en la zona anódica un pico agudo a potenciales cercanos a 0,03 V que podría deberse a la adsorción de iones Cl^- . En la zona catódica el pico se encuentra desplazado a valores más negativos cercanos a -0,22 V producido por la desorción de Cl^- . La integración del pico voltamperométrico correspondiente a la desorción de los iones Cl^- nos proporciona la densidad de carga sobre el electrodo y esto es de $71\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos en esta tesis se diferencian notablemente a las reportadas por nuestro grupo [34,48-49] y otros autores como ser White [50], Hubbards [44] cuando trabajaron con monocristales Ag (111) y Rokvold [51] Ag(100). En el caso de superficies metálicas planas, se observa un proceso de transición de fase, evidente a través de un pico muy agudo con una componente reversible en el barrido negativo de potencial. Para que ocurra una transición de fase es necesaria la presencia de terrazas amplias donde las interacciones de largo alcance se tornan evidentes. Esto no es posible en las nanoestructuras, ya que se trata de estructuras irregulares y porosas, exhibiendo

predominantemente facetas (100) (ver **Figura. 3.27**). En cuanto a la densidad de carga obtenida a 10 s es muy similar a la reportada por White [50].

La adsorción de iones Br^- sobre el electrodo de Ag/HOPG se representa en la **Figura 4.12**. En el caso de las nanoestructuras de Ag/HOPG la adsorción de Br^- proporciona un comportamiento similar. Con un pico de menor intensidad que los de los cloruros y más desplazados hacia valores negativos, la adsorción del ion Br^- se encuentra a potenciales -0,14 V y el de desorción a potenciales -0,31 V. La integración del pico voltamperométrico correspondiente a la desorción de los iones Br^- sobre los electrodos de Ag/HOPG a 10 s es $6,16 \mu C.cm^{-2}$. En el caso de las nanoestructuras de Ag/HOPG la adsorción de Br^- es menor que para los Cl^- diferentes a las Ag (111) [44-46] esto podría deberse a la presencia del HOPG que tienden a disminuir la capacidad de adsorción de aniones haluros (ver **Figura 4.12**).

Estos valores de corrimiento en los potenciales de pico presentan similitud con los resultados de la literatura para la Ag [44,48-50].

En la misma grafica (**Figura 4.12**) se representa el voltamograma cíclico para el Ag/HOPG a 10 s en H_2SO_4 0,5 M. Se observa que el Ag/HOPG 10 s no muestra picos en esta región de potenciales.

Hubbard[44], al igual que nuestro grupo ha demostrado que para Ag(111) y Ag(100) [34,48-50] se observan dos picos, uno intenso debido a una transición de fase orden-desorden y otro más ancho referido a la difusión que experimentan los aniones sobre las superficie de los electrodos. En los voltamogramas de las nanopartículas de Ag/HOPG no se observa el pico agudo que se obtiene para electrodos monocristalinos de Ag [34,48-50], siendo la causa más probable que para observar una transición de fase se necesita una extensión grande de superficie, como en el caso de los monocristales, que existe un orden de largo alcance. En el caso de nanoestructuras este orden de largo alcance no existe y por eso no se pueden observar tales transiciones de fase, el pico es ancho y mucho más irreversible.

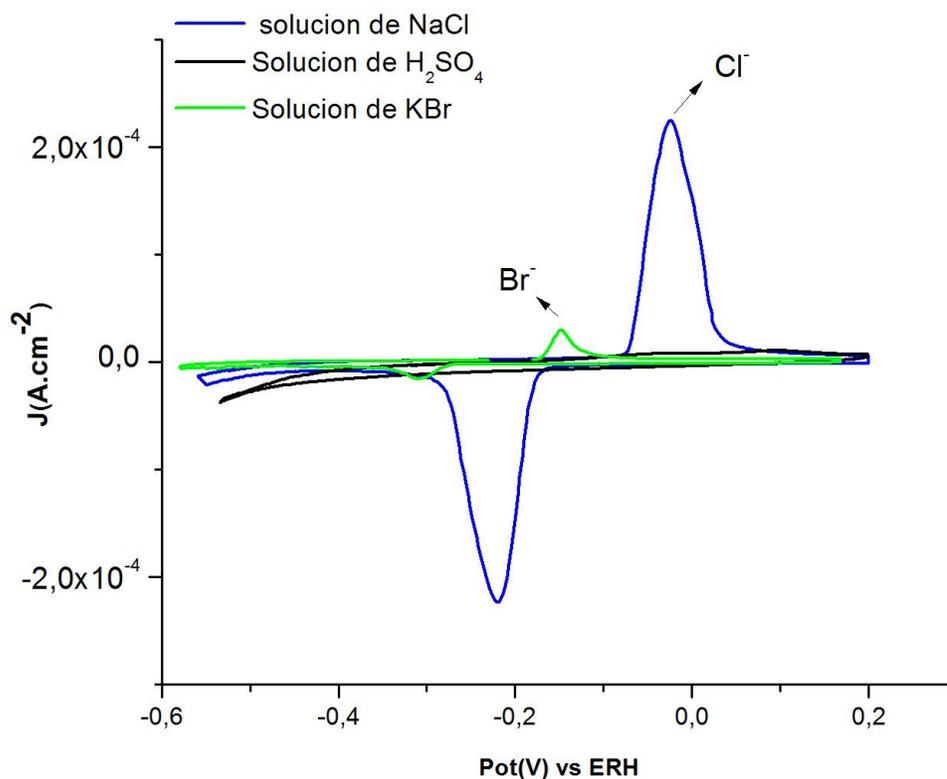
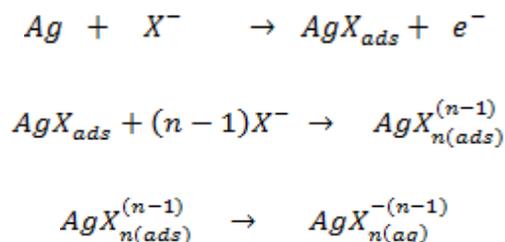


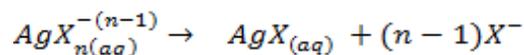
Figura 4.12: Voltamperometría Cíclica de electrodo de Ag/HOPG a un tiempo de deposición de 10 s en soluciones de NaCl, KBr 50 mM y H_2SO_4 0,5 M, a $v = 0,100$ mV/S. (densidad de corriente normalizada por área geométrica)

El proceso de adsorción de iones haluros sobre los electrodos de Ag, corresponden a la formación de AgX (Cl^- y Br^-) en estado sólido. Birss y colaboradores [52-53] sugieren que la capa de AgX ocurre inicialmente por la nucleación en islas, donde estas se extienden lateralmente hasta que solo pequeños poros quedan entre ellos. Es probable que el estado inicial del proceso de adsorción de iones X^- sobre electrodos de Ag/HOPG involucre la participación de iones haluros adsorbidos químicamente sobre átomos ionizados de Ag y la formación de complejos intermediarios que se difunden sobre la superficie del electrodo de la siguiente forma [52-53]:

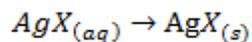


Donde $0 < n \leq 3$

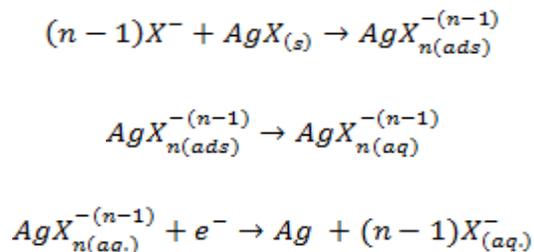
En la segunda etapa, el proceso involucra la participación de iones complejos y la nucleación para formar AgX de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es continuada por la precipitación de AgX en la superficie del electrodo:



La electroreducción de $AgX_{(s)}$ en la superficie de electrodo ocurre en sentido opuesto, la disolución de $AgX_{(s)}$ ocurre probablemente a lo largo de los límites de grano seguido por la difusión y la reacción de transferencia de carga sobre la superficie descubierta de Ag como se describe por la siguiente secuencia de reacción:



La presencia de excesos de iones X^- en la solución aumenta la solubilidad de AgX por la formación de complejos solubles de $AgX_{n(aq)}^{-(n-1)}$. Tal proceso de acomplejamiento conduce a disminuir la concentración de iones libre de Ag^+ en la superficie del electrodo y consecuentemente retrasa la precipitación de AgX, generando nuevamente la reducción de Ag.

Se sabe que los iones haluro pueden llegar a ser adsorbido químicamente en la superficie de Ag formando sitios potencialmente activos [52-53]. De acuerdo a los resultados obtenidos se observa claramente que los iones Br^- se adsorben a potenciales menores que los iones Cl^- , donde la competencia entre la interacción adsorbato-substrato y adsorbato-adsorbato es aún mayor.

Bibliografía

1. J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol,2, Plenum Press, New York(1970).
2. A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications, (2003).
3. W. Schmickler, E. Santos, Interfacial Electrochemistry.2nd.Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg . (2010).
4. A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications, (2003).
5. J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, and R. M. Penner, J. Phys. Chem. B.102 (1998), 1166-1175.
6. G. Lu, G. Zangari, Electrochimica Acta 51 (2006) 2531-2538.
7. L-C. Jiang and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 237.
8. J.M. Feliú, E. Herrero y V. Climent, en Catalysis in Electrochemistry, Cap. 4, editado por E. Santos y W. Schmickler, Wiley, 2011.
9. D. V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic and N. M. Markovic, Faraday Discuss., 2008, 140, 25–40
10. A. Zolfaghari, B. E. Conway, G. Jerkiewicz, Electrochimica Acta 47 (2002) 1173–1187.
11. B.E. Conway, D.M. Novak, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77 (1981) 2341.
12. B. E. Conway and J. Mazota , J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, 78. 1717-1732.
13. N. Li, J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem. 491 (2000) 95.
14. A. G. Oshchepkov, A. N. Simonov, P. A. Simonov, A. N. Shmakov, N. A. Rudina, A. V. Ishchenko, O. V. Cherstiouk, V. N. Parmon, Journal of Electroanalytical Chemistry 729 (2014) 34–42.

15. H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón and J. M Feliu, *ChemElectroChem*, vol. 1, pp. 1338–1347, (2014).
16. C.M. Elliot and R.W. Hlurray, *Anal. Chem.* 4s. (1976),1247.
17. R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 49, (1974), 217.
18. A. Hieking, *Trons. Faraday Soc.* 42,(1946) 518.
19. H. Kubicka, *J. Catal.* 12, 223 (1968).
20. S. Trasatti and A. Petrii, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 5, pp. 71 1-734, (1991).
21. B. Mahdavi, D. Miousse, J. Fournier, H. Menard and J. Lessard, *Can. J.Chem.* Vol 74, (1996).
22. J.O.'M. Bockris, B.E. Conway, *Trans. Faraday Soc.* 45 (1949) 989
23. T. Brülle, U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 636, 10–17(2009).
24. B.E. Conway, L. Bai, *J. Electroanal. Chem.* 198 (1986) 149.
25. K. Seto, A. Iannelli, B. Love and J. Lipkowski *J. Electroanal. Chem*, 226 (1987) 351-360.
26. M.C. Tavares, S.A.S. Machado *,1, L.H. Mazo. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4359–4369
27. G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters and A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem*181 (1984) 245-266.
28. A. Hamelin, M. J. Weaver, *J. Electrochem*, (1987), 223,171.
29. J. Pérez, E.R. González, H.M. Villullas, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 10931.
30. L. A. Khanova, L. I. Krishtalik, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 (2011),224–229.
31. J.OM. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol2, Plenum Press, New York (1970).
32. A. Ruderman, M.F. Juarez, G. Soldano, L.B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, E. Santos, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 403– 410.

33. L.M. Doubova, S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 467 (1999) 164.
34. D. Eberhardt, E. Santos, and W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999),76.
35. W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*. 2nd. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. Cap 7.
36. A. Wieckowski,; E. R. Savinova,; Vayenas, Eds CG. Marcel Dekker: Nueva York, 2003 [Links].
37. A.; Wieckowski, E. R. Savinova,; Vayenas, Eds CG. Marcel Dekker: Nueva York, 2003 [Links].
38. W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 152.
39. B. Mahdavi, D. Miousse, J. Fournier, H. Menard and J. Lessard, *Can., J. Chem.* Vol 74, (1996) 9.
40. O. Savadogo and D.L. Piron, *Int. J. Hydrogen Energy* 15, (1990), 715.
41. T. Iwasita, W. Schmickler, and J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges.* 89 (1985), 138.
42. E. Santos, T. Iwasita, and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 431.
43. N.M- Markovic and P. N, Ross, in *Interfacial Electrochemistry*, A. Wicckowski, Editor, -marcel Dekker, New York (1999).
44. G.N. Salaita, F. Lu, L. Laguren- Davidson, A. T. Hubbard. *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987)1.
45. Z. Shi and J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996), 225.
46. Z. Shi, J. Lipkowski, S. Mirwald and B. Pettinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, (1996), 3737.
47. J. Lipkowski, A. Shi, A. Chem, B. Pettinger and C. Bilger, *Electrochimica, Acta*, 43 (1998). Nos 19-20
48. G. Beltramo, E. Santos, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 556 (2003).
49. G. Beltramo, E. Santos and W. Schmickler, *Langmuir* 19, (2003), 4723-4727

50. K. J. Stevenson, X. Gao¹, D. W. Hatchett, H. S White, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 447(1998). Issues1–2.

51. A. Hamad, Th. Wandlowski, G. Brown and P.A. Rokvold, (2014). En etapa de publication

52. V.I. Briss, G. A. Wright, Electrochim, Acta 27 (1982) 1429.

53. V.I. Briss, G. A. Wright, Electrochim, Acta 27 (1982) 1439.

CAPÍTULO V

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante la síntesis de nanopartículas de Pt, Au y Ag sobre HOPG a partir de deposición autocatalítica (a circuito abierto) en diferentes tiempos se considera que este es un método alternativo adecuado para la formación de nanoestructuras y que la utilización de técnicas electroquímicas convencionales y técnicas microscópicas como el SEM ofrece una visión extremadamente rica en los procesos de deposición/HOPG, para poder así comprender los procesos de adsorción/desorción que tienen lugar sobre la superficie de los electrodos diseñados en esta tesis. Se puede concluir que:

- ∅ Las nanopartículas obtenidas por deposición autocatalítica tienen un mecanismo de crecimiento 3D Volmer-Weber, donde se puede describir este proceso mediante un modelo de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional bajo control difusional, generando islas o núcleos de nanopartículas (Au, Ag y Pt), los cuales están sometidos a un rápido proceso de relajación durante su propio crecimiento debido a la difusión superficial de los ad-átomos.
- ∅ Los experimentos muestran que los nanoalambres pueden ser obtenidos con los tres metales a lo largo de los bordes y/o defectos del substrato, pero las formas y estructuras son muy diferentes. En el caso del Au puede formar nanoalambres muy largos y delgados mediante la fusión o coalescencia de pequeñas nanopartículas. La presencia de H_2O e iones Cl^- en la superficie de las nanopartículas puede aumentar la movilidad de éstas en la superficie generando además estructuras dendríticas (nanoflores) con mayores ramificaciones. Las nanopartículas de Pt tienden a unirse en grupos mucho más grandes y casi esféricos, probablemente facilitados por el exceso de aniones cloruro acelerando la coalescencia y el crecimiento en 3D. Si el metal es Ag los crecimientos de los nanoalambres se producen perpendicularmente a los bordes, con nanocristales que muestran

preferentemente facetas (100), donde la presencia de iones SO_4^- favorece tal crecimiento. Las microfotografías de barrido electrónico (SEM) corroboraron esta afirmación.

- ⊗ El HOPG utilizado como sustrato presenta radicales oxigenados cuando este se activa. Esto fue confirmado por los espectros obtenidos a través de EPMA/EDS que mostró la presencia de oxígeno, lo que indica que funcionalidades tales como carboxilos, éteres, aldehídos o hidroxilos pueden estar presentes en los defectos favoreciendo así la nucleación y crecimiento de los metales nobles.
- ⊗ El HOPG utilizado como sustrato, influye con su topografía, ya que los bordes, escalones y/o defectos se van modificando cada vez que se activan, favoreciendo la formación de las nanoestructuras obtenidas y esto se observó en las micrografías SEM.
- ⊗ Las actividades electrocatalíticas de las nanoestructuras formadas es mayor que el HOPG utilizado como sustrato. Las nanoestructuras de Pt y Ag generadas para un tiempo de 180 s y las nanoflores de Au para un tiempo de deposición de 90 s fueron las que presentaron mayor actividad catalítica. De acuerdo a los parámetros cinéticos calculados para las nanoestructuras se podría suponer que el mecanismo por el cual transcurre la HER sobre las nanopartículas sintetizadas de Pt y Au es diferente al de los electrodos policristalinos de los mismos metales. Mientras que en el caso de las nanopartículas de Ag/HOPG, éstas presentan un mecanismo similar a su material masivo. *Probablemente la morfología de las nanopartículas diseñadas influyen en gran medida en las actividades catalíticas de éstas. Es posible plantear que las nanoestructuras obtenidas del Au, Ag y Pt son candidatas como materiales de electrodo para la generación de hidrógeno en medio ácido como sugieren los resultados de los experimentos realizados, ya que se puede llevar a cabo la RDH con pequeñas cantidades de estos metales.*
- ⊗ Las técnicas electroquímicas de caracterización mostraron que las nanoestructuras de metales nobles Pt o Au sobre HOPG pueden alcanzar áreas electroactivas importantes. Es decir que a pesar de sus tamaños nanométricos tienen una elevada capacidad de experimentar transferencia de carga. Siendo las nanopartículas de Pt con mayor área activa

que las nanopartículas de Au esto podría ser causado por el tipo de nanoestructuras generadas: nanoesferas (Pt) y nanoflor (Au).

- ∅ Es posible diseñar electrodos de HOPG que contengan nanoestructuras cuya morfología presenten faceta (100) y (110) como las nanoestructuras Pt y facetas (100) como las nanoestructuras Ag a través de deposición autocatalítica y utilizando solamente soluciones precursoras.

Perspectiva:

- ∅ Las nanoestructuras de Ag presentan la capacidad de adsorber aniones. Se observa claramente que los iones Br⁻ se adsorben más fuertemente, es decir, a potenciales menores que los iones Cl⁻. Estos resultados pueden considerarse como punto de partida para futuras investigaciones.
- ∅ Se continuará relacionando estudios experimentales con estudios teóricos para poder entender con más detalle la deposición de metales nobles sobre HOPG con una descripción teórica que incluya un entorno más realista, tal como, la presencia de cloruro o moléculas de disolvente.

ANEXO

PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE LA REALIZACIÓN DE TESIS

Artículos en Revistas

Decoración de Au y Pt sobre los bordes de escalón de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado. Fuentes S, Avalle L, Quaino P, Santos E, Revista "Aportes Científicos en PHYMATH" ISSN 2313-9455 Volumen 3, Julio 2013. Pág. 91-112.

Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): an ab initio and experimental study, María F. Juárez, Silvina Fuentes, Germán J. Soldano, Lucia Avalle and Elizabeth Santos, Faraday Discuss, 2014, 172, 327–347.

Trabajos en eventos científico-tecnológicos publicados

Determinación de parámetros cinéticos para la reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) sobre Au (111) en diferentes electrolitos. Autores A. Silvina Fuentes, Lucia Avalle, Elizabeth Santos. *Mención Especial – Área Disciplinaria: Infraestructura energética. Uso racional de la energía. Encuentros Binacionales de Jóvenes Investigadores del Bicentenario Argentino-Chileno 2010- ISBN : en trámite Pág. 215-221.*

Síntesis y Caracterización de Nanoalambres de oro sobre HOPG. Silvina Fuentes, Lucia Avalle, Paola Quaino, Elizabeth Santos. ISBN: 978-987-661-056-8- Tercera Jornadas Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales - Química 3° JUCEN Química. FACEN-UNCa- Catamarca 23 y 24 de Noviembre de 2010.

Presentaciones a Congresos y/o Jornadas

Determinación del coeficiente Difusional de Au(111) en Diferentes Ambientes Electroquímicos Autores: Fuentes Silvina; Santos Elizabeth, Avalle Lucia. SEGUNDA JUCEN-QUIMICA 2009 Organización: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca. 11/12/09.

Estudio Electroquímico de la Reacción de Desprendimiento de Hidrogeno sobre Au(111) en diferentes electrolitos". Autores: Fuentes A. Silvina; Avalle Lucia; Santos Elizabeth. Exposición Oral. Segunda jornada Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales: Física y Matemática. FACEN-UNCa- Catamarca 22 y 23 de Junio de 2010.

Mecanismo de la Reacción de Desprendimiento de Hidrogeno (RDH) sobre Au(111) en HClO₄. Fuentes S. Avalle L., Santos E. 95 Reunión Nacional de Física- Malague 2010. Mendoza.

Síntesis y Caracterización de Nanoalambres de Pt y Oro sobre HOPG. Autores: Fuentes S.,

Avalle L., Quaino P.; Santos E. Ha sido presentado en calidad de Poster en el marco 2° Reunión Conjunta SUF-AFA- XII Reunión de la SUF y 96° Reunión Nacional de la AFA. 20 y 23 de Septiembre de 2011. Montevideo Uruguay.

Decoración de bordes de escalón de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de átomos de Pt. Autores: S. Fuentes, L. Avalle; P. Quaino, E. Santos- Ha sido presentado en calidad de Poster en el marco de la Reunión Nacional Sólidos 2011- 8 al 11 de Noviembre de 2011- San Miguel de Tucumán.

Decoración de Au sobre bordes de Grafico Pirolítico altamente Orientado. Autores: Fuentes Silvina; Avalle Lucia; Quaino Paola; Santos Elizabeth. Ha sido presentado en calidad de Ponencia en las cuartas Jornadas Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales, JUCEN: Química 2012 Realizada en la Ciudad de San Fernando del Valle de Catamarca, los días 26 y 27 de Marzo de 2012.

Estudio Electroquímico y Morfológico de Nanoestructuras de Oro y Platino sobre Grafito Pirolítico altamente Orientado, Fuentes S, Avalle L, Quaino P, Santos E - ha sido expuesto como: CHARLA DE DIVISION en la 97- Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, llevada a cabo los días 25, 26, 27 y 28 de septiembre de 2012 en la ciudad de Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina.

Síntesis de nanopartículas de Ag utilizando deposición espontánea.- ha sido expuesto Poster en la 98- Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, llevada a cabo los días 23 al 27 de septiembre de 2013 en la ciudad de San Carlos de Bariloche. Argentina.

Síntesis autocatalítica de Nanopartículas de Ag sobre HOPG, Fuentes S, Avalle L A, Santos E, ha sido expuesto como póster en la Tercer Reunión NanoCórdoba 2014, llevada a cabo los días 22, 23 y 24 de Octubre de 2014 en la ciudad de Córdoba, Argentina.

Adsorción de Aniones en nanoestructuras de Ag y Au, Fuentes S, Avalle L A, Santos, ha sido expuesto como en forma oral en el VI congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida. 7° Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, 19 al 21 de Noviembre de 2014. Catamarca, Argentina. ISBN 978-950-746-227-6.