



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS  
SOPORTADAS PARA SU APLICACIÓN EN LA  
REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE IONES NITRATOS

ING. NOELIA ZURITA

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2023

## Prefacio

La presente tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (I.N.E.C.), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el periodo comprendido entre el 1° de agosto de 2018 y el 7 de julio del año 2023, bajo la dirección de la profesora Dra. Silvana G. García, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.

Ing. Noelia Zurita



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

## Agradecimientos

Todo el trabajo realizado fue posible gracias a:

- ✓ la Dra. Silvana G. García, por ofrecer generosamente su guía y experiencia, compartiendo su vocación y entusiasmo cada día.
- ✓ la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) por el apoyo financiero a lo largo de estos cinco años.
- ✓ la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Departamento de Ingeniería Química, por brindar la posibilidad de desarrollar este trabajo.
- ✓ el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC) y sus integrantes, por su aceptación y calidez.
- ✓ el Dr. Miguel Sánchez, del Depto. de Física de la UNS, por su contribución con las experiencias de XPS.
- ✓ el Dr. Rubén E. Ambrusi, por su colaboración en los estudios teóricos de la presente tesis.

Finalmente, expreso mi más sincero agradecimiento a mi familia y a mi compañero por su apoyo incondicional.

## Resumen

Durante la presente Tesis se estudió el proceso de formación por electrodeposición y caracterización de nanopartículas constituidas por uno y dos metales, y sus propiedades electrocatalíticas hacia la reacción de reducción de iones nitrato. Los sistemas estudiados fueron estructuras de Cu, Cd y Cu/Cd soportadas sobre sustratos carbonosos de CV y HOPG. Las mismas fueron obtenidas a partir de soluciones acuosas conteniendo los iones de dichos metales empleando técnicas electroquímicas convencionales y caracterizadas mediante microscopía AFM ex-situ, SEM-EDX y XPS.

Inicialmente, se analizó el proceso de nucleación y crecimiento del Cu sobre SC. Se demostró que la cinética de electrodeposición de Cu sobre los sustratos en los distintos electrolitos soporte analizados, sigue un mecanismo de nucleación sobre sitios activos y crecimiento de cristales controlado por difusión. Se encontró que, con el empleo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el proceso de reducción comienza a valores más positivos de potencial. Para el sustrato de CV se evidenciaron dos procesos catódicos, con la formación de iones  $\text{Cu}^+$  como especies intermedias. Las imágenes de SEM y AFM mostraron partículas de Cu distribuidas al azar, presentando distinta morfología sobre ambos sustratos.

Se determinó la factibilidad de formar partículas bimetálicas Cd-Cu por electrodeposición secuencial de ambos metales a partir de las diferentes soluciones conteniendo los respectivos iones. Los resultados voltamperométricos evidenciaron la existencia del fenómeno de deposición a subpotencial para el Cd sobre los distintos electrodos modificados NPsCu/SC. Los espectros de desorción de los sistemas bimetálicos generados mostraron picos de disolución en valores de potencial asociados a la formación de distintas fases aleadas Cu-Cd, resultados que fueron respaldados mediante el análisis por XPS y a partir de los estudios teóricos basados en DFT.

Posteriormente, se evaluó el desempeño de las nanoestructuras formadas como electrocatalizadores para la reacción de reducción de iones nitratos. Inicialmente, se encontró un mejor efecto catalítico de los sistemas NPsCu/HOPG cuando fueron generados a partir de soluciones que contienen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, en forma individual, en comparación

con las formadas con la solución combinada. Seguidamente, se compararon los sistemas análogos sobre CV y se determinó que los depósitos formados a partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  presentaron mejores resultados sobre HOPG, y los generados a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtuvieron corrientes de reducción máxima similares para los dos sustratos.

Por otra parte, los sistemas compuestos por nanopartículas bimetálicas Cu-Cd sobre los sustratos carbonosos también fueron implementados como electrodos para la reacción de iones nitratos. Los mismos mostraron resultados superadores a los sistemas compuestos por los metales en forma individual, evidenciando el efecto sinérgico de ambos metales.

Con el propósito de determinar la posible utilización de las estructuras bimetálicas en la medición de la concentración de iones nitratos en solución se midió, a partir de experiencias voltamperométricas, la corriente obtenida en el pico de reducción asociado a la reacción de interés, en medios con distintas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ . Se obtuvo, para los diferentes sistemas SC/Cu-Cd, una muy buena linealidad de la corriente de pico catódico con la concentración de nitratos en el rango de concentraciones analizado.

## Abstract

During the present Thesis, the electrochemical formation process and characterization of nanoparticles constituted by one and two metals, and their electrocatalytic properties towards the reduction reaction of nitrate ions, were studied. The systems were Cu, Cd and Cu/Cd structures supported on CV and HOPG carbonaceous substrates. They were obtained from aqueous solutions containing the ions of the corresponding metals using conventional electrochemical techniques and characterized by ex-situ AFM microscopy, SEM-EDX and XPS.

Initially, the nucleation and growth process of Cu on HOPG and CV was analyzed. It was shown that the electrodeposition kinetics of Cu on the substrates in the different supporting electrolytes analyzed, follows a nucleation mechanism on active sites and crystal growth controlled by diffusion. It was found that, with the use of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the reduction process begins at more positive potential values. In the case of CV substrate, two cathodic processes were evidenced, with the formation of Cu<sup>+</sup> ions as intermediate species. The SEM and AFM images showed Cu particles randomly distributed, presenting different morphology on both substrates.

The feasibility of forming Cd-Cu bimetallic particles by sequential electrodeposition of both metals from the different solutions containing the respective ions, was determined. The voltammetric results evidenced the existence of the Cd underpotential deposition phenomenon on the different modified CS/Cu electrodes. The desorption spectra of the generated bimetallic systems showed dissolution peaks at potential values associated with the formation of different Cu-Cd alloyed phases, results that were supported by the XPS analysis and from theoretical studies based on DFT.

Subsequently, the performance of the formed nanostructures was evaluated as electrocatalysts for the nitrate ion reduction reaction. Initially, a better catalytic effect of the NPsCu/HOPG systems was found when they were generated from solutions containing Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as supporting electrolyte, individually, compared to those formed with the combined solution. Afterwards, the analogous systems on VC were compared and it was determined that the

deposits formed from  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  presented better results on HOPG, however, those generated from  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as supporting electrolyte obtained similar maximum reduction currents for the two substrates.

On the other hand, the systems composed of Cu-Cd bimetallic nanoparticles on carbonaceous substrates were also implemented as electrodes for the nitrate ion reaction. They showed superior results with respect to the systems composed of the individual metals, evidencing the synergistic effect of both metals.

With the purpose of determining the possible use of the bimetallic structures in the measurement of the concentration of nitrate ions in solution, the current obtained in the reduction peak associated with the reaction of interest was measured in solutions with different  $\text{NO}_3^-$  concentrations. It was obtained a very good linearity of the cathodic peak current with the nitrate concentration for the different CS/Cu-Cd systems in the range of concentrations analysed.

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

**Dra. Silvana G. García**

## Glosario de Símbolos y Acrónimos

*A*: constante de velocidad de nucleación

*A<sub>j</sub>*: constante de proporcionalidad

$a_{Me_{iD}}$ : actividad de los iones Me en la fase *i*

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

*AFM*: microscopía de fuerzas atómicas

*c*: concentración del ion metálico

*CV*: carbón vítreo

*D*: coeficiente de difusión

*DFT*: teoría del funcional de la densidad

*d*: diámetro

*dE/dt*: velocidad de barrido en voltamperometría cíclica

*e*: carga del electrón

*E*: potencial eléctrico

$E_{Me/Me^{z+}}^0$ : potencial estándar de equilibrio Me/Me<sup>z+</sup>

$E_{Me/Me^{z+}}$ : potencial de equilibrio Me/Me<sup>z+</sup>

$E_{Me_{iD}/Me^{z+}}$ : potencial estándar de equilibrio  $Me_{iD}/Me^{z+}$

*ECS*: electrodo de calomel saturado

*EDX*: espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

*F*: constante de Faraday, 96500 C/mol e<sup>-</sup>

*h*: altura de la monocapa de depósito en proceso 2D

*HOPG*: grafito pirolítico altamente orientado

*i*: densidad de corriente

*i<sub>máx</sub>*: densidad de corriente máxima

*I*: corriente

*J*: velocidad de nucleación

$k$ : constante de Boltzmann,  $1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$k_g$ : constante de velocidad de crecimiento del núcleo

$M$ : masa molar

$Me$ : fase metálica

$Me_{ads}$ : adátomo.

$N$ : el número de núcleos

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

$OPD$ : deposición a sobrepotencial

$R$ : constante universal de los gases ideales,  $8,314 \text{ J/mol K}$

$SC$ : sustrato carbonoso

$SEM$ : microscopía electrónica de barrido

$T$ : temperatura

$t$ : tiempo

$t_{dep}$ : tiempo de deposición

$t_{m\acute{a}x}$ : tiempo al cual se registra  $i_{m\acute{a}x}$

$UPD$ : deposición a subpotencial

$z$ : moles de electrones intercambiados

$\psi_{Me_{ads}-S}$ : energía de unión sustrato-adátomo metálico

$\psi_{Me_{ads}-Me}$ : energía de unión sustrato metálico- adátomo metálico

$\Delta E$ : subpotencial

$\Delta G$ : energía de formación de Gibbs

$\eta$ : sobrepotencial

$\emptyset$ : exceso de energía libre

$\rho$ : densidad del metal

## Índice

1	Introducción .....	2
1.1	Materiales Nanométricos.....	2
1.2	Electrodeposición Metálica.....	5
1.2.1	Conceptos básicos del proceso de deposición electroquímica .....	5
1.2.2	Mecanismos de crecimiento.....	8
1.2.3	Deposición a Subpotencial (UnderPotential Deposition, UPD).....	9
1.2.4	Nucleación y Crecimiento.....	11
1.2.5	Electrodeposición Bimetálica .....	17
1.3	Objetivos.....	19
1.3.1	Objetivo general .....	19
1.3.2	Objetivos específicos.....	19
1.4	Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados .....	20
1.4.1	Sistema Cu/HOPG y Cu/CV .....	20
1.4.2	Sistema Cd/HOPG y Cd/CV .....	23
1.4.3	Sistema bimetalico Cd-Cu/sustrato carbonoso .....	24
1.4.4	Electroreducción de iones nitrato .....	26
1.5	Referencias Capítulo 1 .....	31
2	Técnicas experimentales e Instrumentación.....	39
2.1	Técnicas electroquímicas.....	39
2.2	Soluciones empleadas .....	42
2.3	Electrodos.....	42
2.4	Microscopia electrónica de barrido.....	44
2.5	Microscopía por fuerzas atómicas.....	46
2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	49
2.7	Referencias Capítulo 2.....	51
3	Resultados y Discusión .....	53
3.1	Caracterización de los sustratos carbonosos .....	53
3.1.1	Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) .....	55
3.1.2	Carbón vítreo (CV) .....	58
3.2	Sistemas Cu/HOPG.....	61
3.2.1	Voltamperometría cíclica.....	61
3.2.2	Cronoamperometría .....	67
3.2.2.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento .....	70
3.2.2.2	Determinación del coeficiente de difusión.....	73
3.2.3	Caracterización de los depósitos de Cu sobre HOPG .....	75
3.2.4	Teoría del funcional de la densidad (DFT) aplicado la deposición de Cu sobre grafito .....	78

3.3	Sistemas Cu/CV .....	83
3.3.1	Voltamperometría cíclica.....	83
3.3.2	Cronoamperometría .....	86
3.3.2.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento .....	90
3.3.2.2	Determinación del coeficiente de difusión.....	92
3.3.3	Caracterización de los depósitos de Cu sobre CV.....	94
3.4	Sistemas Cd/HOPG.....	98
3.4.1	Voltamperometría cíclica.....	98
3.4.2	Cronoamperometría .....	99
3.4.2.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento .....	101
3.4.2.2	Determinación del coeficiente de difusión.....	102
3.4.3	Caracterización de los depósitos de Cd sobre HOPG .....	102
3.5	Sistemas Cd/CV .....	104
3.5.1	Voltamperometría cíclica.....	104
3.5.2	Cronoamperometría .....	106
3.5.2.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento .....	107
3.5.2.2	Determinación del coeficiente de difusión.....	108
3.5.3	Caracterización de los depósitos de Cd sobre CV.....	108
3.6	Sistema Cd-Cu/HOPG.....	110
3.6.1	Voltamperometría cíclica.....	110
3.6.2	Caracterización de los depósitos bimetalicos mediante SEM-EDX.....	115
3.6.3	Caracterización de los depósitos bimetalicos mediante XPS .....	118
3.6.4	Espectros de desorción.....	122
3.6.5	Estudio Teórico - Simulación computacional de la deposición Cd sobre la superficie de Cu.....	126
3.6.6	Formación de nanopartículas bimetalicas de Cu-Cd mediante el método de co-electrodeposición.....	130
3.7	Sistema Cd-Cu/CV .....	135
3.7.1	Voltamperometría cíclica.....	135
3.7.2	Caracterización de los depósitos bimetalicos .....	139
3.7.3	Espectros de desorción.....	142
3.7.4	Formación de nanopartículas bimetalicas de Cu-Cd mediante el método de co-electrodeposición.....	146
3.8	Electrocatalisis.....	150
3.8.1	Reducción de iones nitrato mediante NPs de Cu soportadas.....	151
3.8.2	Reducción de iones nitrato en sistema Cd-Cu/HOPG .....	155
3.8.3	Reducción de iones nitrato en el sistema Cd-Cu/CV .....	163
3.9	Referencias Capítulo 3.....	171
4	Conclusiones y Líneas de trabajo futuras .....	177

# Capítulo 1: Introducción

## 1 Introducción

En el primer capítulo se presentan los conceptos fundamentales de los materiales nanométricos y de los procesos electroquímicos en los que se sustenta el trabajo realizado en la presente tesis. Además, se expone el relevamiento bibliográfico realizado sobre los estudios existentes a la fecha vinculados con las temáticas desarrolladas.

### 1.1 Materiales Nanométricos

Los materiales nanométricos han sido estudiados en las últimas décadas debido a que presentan propiedades diferentes a las que exhiben en macroescala, permitiendo aplicaciones tecnológicas únicas, por ejemplo, en plantas de tratamiento de agua, industrias petroquímicas y refinerías, procesos industriales, procesos catalíticos, así como también en el diagnóstico y suministro de fármacos. Estas diferencias en las propiedades según su escala, se sustentan principalmente en la relación extraordinaria que presentan entre el área superficial y el volumen [1,2]. Se han reportado nanomateriales con excelentes propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, mecánicas y catalíticas que son sustancialmente diferentes a las obtenidas por el mismo material a macroescala [3].

Se consideran nanoestructuras a los componentes básicos de los nanomateriales que tienen al menos una dimensión con valores menores a 100 nm. En función de su dimensionalidad y la forma general de estos materiales, se pueden dividir en cuatro clases: cero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D), como se muestra en la Figura 1.1. Se consideran nanoestructuras de dimensión cero (0D), denominadas nanopartículas, cuando las tres dimensiones del material se encuentran en el rango nanométrico, como por ejemplo, adátomos, nanomateriales esféricos y de núcleo-carcasa (core-shell), etc. Las nanoestructuras que presentan solo una dimensión en escala nanométrica (1D) se presentan como estructuras filamentosas llamadas comúnmente nanohilos o nanoalambres. En el caso de que los materiales exhiban dos dimensiones indefinidas (2D) y el espesor en escala nanométrica, las estructuras son de tipo laminar, presentando nanoestructuras en capas. Por último, se encuentran las nanoestructuras

tridimensionales (3D) denominadas nanoestructuras cristalinas, formadas por sucesiones de bloques de estructuras 0D, 1D o 2D en forma ordenada.

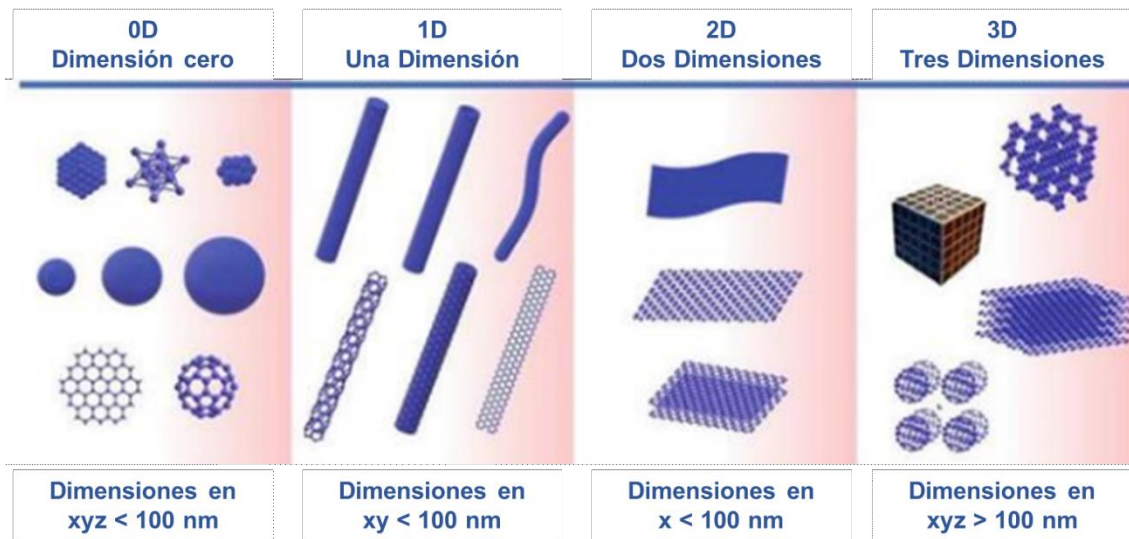


Figura 1.1: Nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D [4].

Como se indicó anteriormente, las nanopartículas presentan un amplio abanico de aplicaciones dada sus características especiales. Por ejemplo, en el área clínica se han utilizado como vehículos para transportar fármacos, mejorando la selectividad y localización del medicamento. Estudios vinculados al tratamiento contra el cáncer indican que la liberación controlada, orientación específica y la biocompatibilidad de los nanomateriales los convertirán en un componente importante de la terapia personalizada en un futuro próximo [5].

Las industrias vinculadas a las refinerías de petróleo, entre otras, han implementado también el uso de nanomateriales. Se ha encontrado que los nanocatalizadores no solo son más efectivos que los catalizadores tradicionales debido a su alta superficie activa, sino que también pueden disminuir la cantidad de catalizadores necesarios, mejorando además la rentabilidad del proceso. Esta situación hace que se intensifique su uso y se prevé que la próxima generación de catalizadores se oriente hacia los nanocatalizadores y se extienda en todos los procesos químicos del sector [6].

Dentro de los campos de aplicación de los nanomateriales se encuentra el desarrollo de sensores electroquímicos [7], los cuales, además de mostrar una

alta sensibilidad y selectividad, permiten la miniaturización de los dispositivos, facilitando las mediciones en campo [8,9].

Existen distintas técnicas para la síntesis de nanomateriales, clasificándose en dos grandes grupos: técnicas descendentes o *top-down* y técnicas ascendentes o *bottom-up*. En la Figura 1.2 se muestra una esquematización de las mismas.

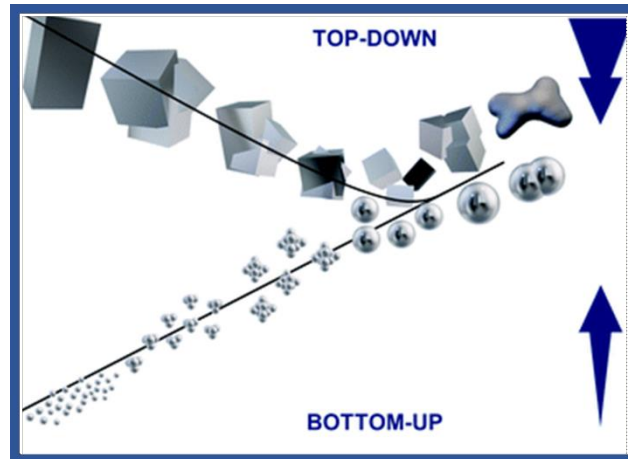


Figura 1.2: Síntesis de nanopartículas: enfoques top-down y bottom-up [10].

Las técnicas *top-down* consisten en la reducción o división de un material macroscópico hasta alcanzar la estructura con tamaño nanométrico. Para ello, se implementan métodos físicos como la molienda o el desgaste, diferentes métodos químicos y la volatilización de un sólido y posterior condensación de los componentes volatilizados, obteniendo una serie de ensambles hasta llegar al tamaño deseado. Este método es utilizado por la industria de los semiconductores para crear circuitos integrados mediante la técnica específica denominada fotolitografía [10].

Por su parte, las técnicas *bottom-up* son las más utilizadas en la síntesis de nanopartículas. Esta técnica construye la estructura a partir de los átomos o entidades moleculares hasta alcanzar el tamaño nanométrico, en general mediante procesos químicos. La fuente de la especie en crecimiento se denomina precursor, el cual puede ser tanto sales inorgánicas estables como compuestos orgánicos volátiles. Las estrategias *bottom-up* permiten mayor control sobre las características fisicoquímicas de las nanopartículas, mediante la manipulación de las etapas de nucleación y crecimiento durante la síntesis [11].

Existen numerosos métodos dentro de las técnicas *bottom-up*, como la deposición física y química de fase vapor, los métodos sol- gel, la reducción química, los métodos hidrotermal y solvo-térmico, los métodos biológicos y los procesos de electrodeposición, siendo estos últimos los únicos que producen nanopartículas de tamaño y morfología controlada [2]. Este método también presenta otras ventajas como la posibilidad de trabajar a presión y temperatura ambiente, la simplicidad del equipamiento y su bajo costo.

## 1.2 Electrodeposición Metálica

### 1.2.1 Conceptos básicos del proceso de deposición electroquímica

La deposición electroquímica, como todo proceso de naturaleza electroquímica, vincula el paso de corriente eléctrica con una reacción química. Los sistemas electroquímicos no espontáneos se alimentan de una fuente de energía eléctrica, la cual impone una diferencia de potencial entre los electrodos generando un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora para el movimiento electrónico.

La circulación de corriente en el proceso, se realiza a través de los componentes del sistema, siendo los electrodos y el electrolito los elementos principales. Los electrodos son materiales sólidos conductores eléctricos sobre los que se realiza la transferencia electrónica que constituye la reacción electroquímica. Por su parte, el electrolito es el medio acuoso que actúa como conductor iónico y contiene las especies a oxidarse o reducirse. Los componentes del sistema electroquímico intervienen en el paso de la carga eléctrica facilitando o restringiéndolo. En este sentido, la selección óptima de los mismos es parte del estudio del proceso.

El contacto de un electrodo metálico con la solución electrolítica genera un reordenamiento inicial de cargas en la interfase. Si bien ambas fases son eléctricamente neutras, al sumergir, por ejemplo, el electrodo conductor en la solución se genera un exceso de cargas negativas en la zona de la interfase. Este efecto es contrastado por un exceso de dipolos con extremos positivos orientados hacia el electrodo, generando una carga igual de signo opuesto del lado de la solución. Este fenómeno se conoce como doble capa eléctrica y fue

descrito por el modelo de Helmholtz, surgiendo posteriormente tres modelos más complejos para describir su estructura física (Gouy-Chapman, Stern y Grahame) [12]. En virtud de la separación de cargas en la interfase, se genera una diferencia de potencial absoluta electrodo/solución, que provee la fuerza impulsora para las reacciones de transferencia de electrones a través de la interfase. Esta diferencia de potencial está localizada sobre distancias moleculares, generando un gradiente de potencial elevado que posibilita la ocurrencia de reacciones energéticamente dificultosas, y puede alterarse externamente cuando la interfase forma parte de un sistema electroquímico (reactor o pila), pudiéndose controlar la velocidad de una reacción electroquímica dada.

En particular, la electrodeposición de metales o aleaciones es un proceso electroquímico que involucra la reacción de reducción de iones metálicos a partir de electrolitos acuosos, orgánicos o de sales fundidas. En la presente tesis se trata la electrodeposición metálica a partir de disoluciones acuosas.

La deposición electroquímica involucra procesos complejos que incluyen la formación de distintas fases. Inicialmente, los iones metálicos solvatados difunden desde el seno del líquido, atravesando la doble capa eléctrica, hasta alcanzar la superficie del sustrato. Una vez en contacto con el sustrato, se produce la transferencia de electrones, en donde el catión recibe el o los electrones y de esta forma el ion neutralizado se adhiere al cátodo. Seguidamente, el metal pierde parcial o totalmente la solvatación, formándose el *adátomo* metálico ( $Me_{ads}$ ). El átomo depositado sobre el sustrato puede difundir sobre el mismo, lo que resulta en la formación de núcleos o *clusters*. Los núcleos a su vez, pueden continuar su crecimiento hasta alcanzar el solapamiento con otros núcleos, desarrollando estructuras 2D o 3D con características cristalográficas y morfológicas específicas del depósito. El esquema de las etapas descritas se muestra en la Figura 1.3 [13].

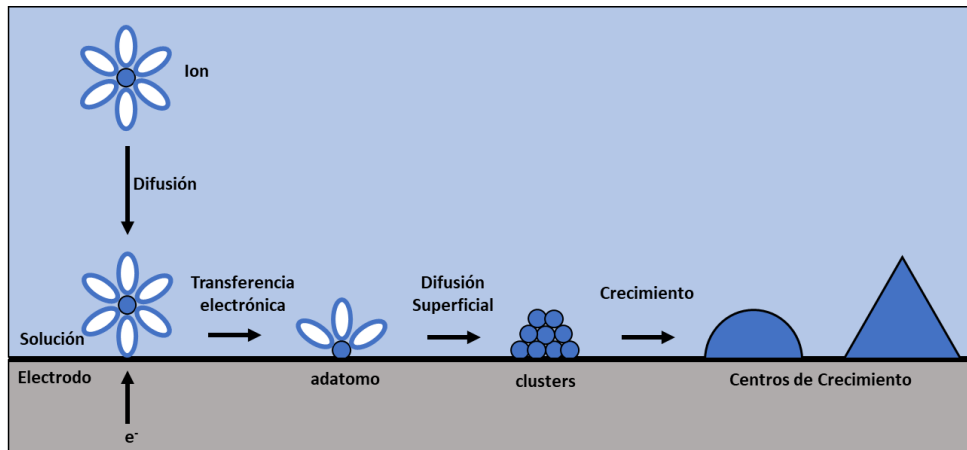


Figura 1.3: Esquema de las etapas de formación de depósitos metálicos.

La reacción de reducción de los iones metálicos producida durante la transferencia de electrones puede expresarse de la forma:



El potencial de equilibrio reversible de Nernst,  $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$  para la reacción está dado por la ecuación:

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

donde  $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0$  es el potencial estándar de equilibrio,  $a_{\text{Me}^{z+}}$  corresponde a la actividad de los iones  $\text{Me}^{z+}$  en el electrolito,  $a_{\text{Me}}$  a la actividad de la fase  $\text{Me}$ , la cual es igual a la unidad en una fase metálica pura,  $T$  es la temperatura,  $R$  y  $F$  corresponden a las constantes de los gases y de Faraday, respectivamente.

La diferencia entre el valor de potencial aplicado y el potencial de equilibrio determina el tipo de deposición. Los procesos en los que el potencial aplicado en el electrodo es más negativo que el potencial de Nernst, se denomina electrodeposición a sobrepotencial o *OverPotential Deposition* (OPD). Como contraparte, cuando el potencial es más positivo, el proceso recibe el nombre de deposición a subpotencial o *UnderPotential Deposition* (UPD). El valor negativo de la diferencia de potenciales se denomina sobrepotencial, denotado por  $\eta$ , y el valor positivo, subpotencial, denotado por  $\Delta E$ . Esto es:

$$E - E_{3DMe} = \begin{cases} \Delta E \text{ (subpotencial)} > 0 & \text{para } E > E_{3DMe} \\ \eta \text{ (sobrepotencial)} < 0 & \text{para } E < E_{3DMe} \end{cases}$$

### 1.2.2 Mecanismos de crecimiento

Considerando el proceso de deposición en valores cercanos al potencial de equilibrio, se pueden identificar distintos mecanismos de crecimiento, dando lugar a la creación de diferentes fases. Su formación está determinada por la energía de enlace entre los adátomos metálicos, así como por el desfase cristalográfico entre los parámetros de red del metal y el sustrato [14]. Específicamente, según la relación entre la energía de unión sustrato-adátomo metálico ( $\psi_{\text{Meads-S}}$ ) y la energía de unión sustrato del mismo metal - adátomo metálico ( $\psi_{\text{Meads-Me}}$ ), asumiendo influencias cinéticas insignificantes y descartando la formación de aleación superficial, se presentan dos modos de crecimiento:

\*  $\psi_{\text{Meads-S}} < \psi_{\text{Meads-Me}}$ : el proceso se conoce como mecanismo de crecimiento Volmer-Weber o crecimiento de islas 3D. La formación de una fase masiva 3D tiene lugar solo en condiciones de OPD [15]. En este caso, la deposición es independiente del desfase cristalográfico entre el metal y el sustrato. El proceso de nucleación es energéticamente favorecido en defectos superficiales 0D (codos, vacancias, intersticios, impurezas químicas, etc.) y 1D (escalones monoatómicos, límites de grano, fallas de apilamiento, etc.), debido a que el trabajo de nucleación es relativamente alto, por lo que dichos sitios serán preferenciales para la formación de la nueva fase [16]. Ej.: HOPG (0001)/Ag<sup>+</sup> [17], HOPG/Zn<sup>2+</sup> [18], Au(111)/Ni<sup>2+</sup> [19], entre otros.

\*  $\psi_{\text{Meads-S}} > \psi_{\text{Meads-Me}}$ : la deposición sobre el sustrato metálico puede comenzar en la región de potenciales correspondientes a UPD. Dentro de esta situación se pueden diferenciar dos mecanismos en función del desfase cristalográfico entre los metales:

- Cuando la diferencia es insignificante, la deposición sigue un modo de crecimiento capa por capa o de Frank-van der Merwe. Durante la deposición se forman núcleos bidimensionales, creciendo en forma epitaxial, hasta formar monocapas. Posteriormente, los nuevos núcleos se forman sobre la monocapa existente [16,20]. Ej.: Au(hkl)/Ag<sup>+</sup> [21] y Au(hkl)/Pd(II) [22].

- Cuando el desfase cristalográfico es significativo, el proceso de deposición sigue el modo de crecimiento de Stranski-Krastanov. En este caso, se produce la deposición de capas monoatómicas en regiones de UPD y, posteriormente, debido a la acumulación de tensiones internas, continúa con un proceso de deposición tridimensional en forma de islas sobre las monocapas. Ej.: Ag(hkl)/Pb<sup>2+</sup> [23].

En la Figura 1.4 se muestra en forma esquemática los diferentes mecanismos descriptos.

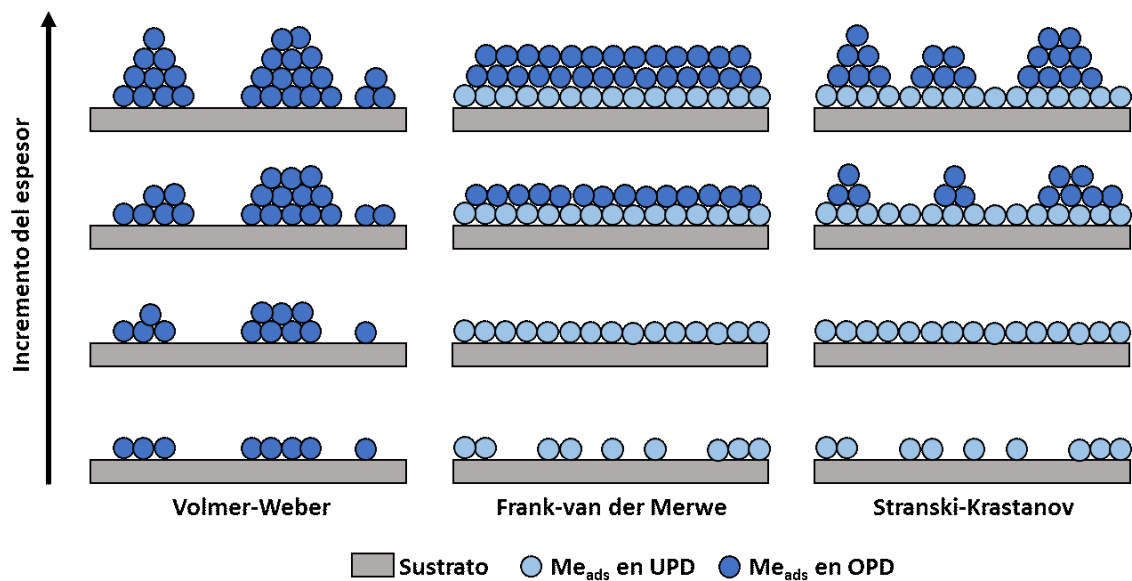


Figura 1.4: Mecanismos de deposición metálica.

### 1.2.3 Deposición a Subpotencial (UnderPotential Deposition, UPD)

Como se describió anteriormente, el término UPD refiere a la deposición que ocurre a valores de potencial mayores al del potencial de equilibrio de Nernst. Este fenómeno ocurre cuando existe una fuerte energía de enlace entre el sustrato y el Me adsorbido, dando lugar a la formación de fases metálicas de baja dimensionalidad.

En una situación ideal, en donde el sustrato presenta una disposición perfecta de sitios de adsorción, la formación en condiciones de UPD de una monocapa 2D resulta la situación más probable, como se explica con los mecanismos de Frank-van der Merwe y Stranski-Krastanov. Sin embargo, el sustrato contiene una serie de imperfecciones como escalones, codos y vacancias que

proporcionan sitios de adsorción para la formación de depósitos. Dado que estos sitios son energéticamente más favorables que la formación de la monocapa, la misma estará precedida por la formación de estructuras de menor dimensionalidad [14].

Una interpretación gráfica del fenómeno de UPD se expone en la Figura 1.5, donde se plantea la variación del potencial de equilibrio en función de la actividad del catión  $Me^{z+}$  en forma cualitativa. La recta de color azul representa la situación de equilibrio obtenida por la ecuación de Nernst (Ec. 1.2), la cual define la coexistencia de la fase sólida con los iones en solución y los electrones en el metal. Por encima de la línea se encuentra el área de subsaturación, donde se producirá la disolución espontánea del metal, y por debajo de la línea, el área de sobresaturación, donde se depositará el metal. En ambos casos se establece un estado de no-equilibrio.

Aunque el tratamiento termodinámico del proceso de UPD es complejo, puede plantearse, para un mejor entendimiento, una extensión de la ecuación de Nernst para el cálculo del potencial de equilibrio considerando la formación de las fases  $iD$ , siendo  $i=0,1,2$ :

$$E_{Me_{iD}/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me_{iD}}} \right) \quad (1.3)$$

donde  $E_{Me_{iD}/Me^{z+}}$  es el potencial en el que los iones  $Me^{z+}$  están en equilibrio con los átomos de Me adsorbido en la estructura  $iD$  y  $a_{Me_{iD}}$  es la actividad de la fase.

En esta situación, la actividad se convierte en una función de la estructura y de la dimensionalidad, lo que equivale a considerar que  $a_{Me_{iD}} < 1$ , esto hace que el equilibrio se desplace hacia el área de subsaturación, representado por la recta roja en la Figura 1.5. El posicionamiento de la recta indica la factibilidad de que el metal se deposite sobre la superficie a mayores potenciales que el calculado para una fase metálica masiva.

En la misma figura, se puede observar la diferencia de potencial entre ambas rectas, definida como el subpotencial, el cual verifica el valor positivo ( $\Delta E > 0$ ). Esta magnitud aumenta su valor al considerar estructuras de menor dimensionalidad. Este incremento está vinculado tanto con las energías de

enlace entre los adátomos metálicos en las nanoestructuras y la energía de enlace entre los adátomos y el sustrato, como así también con la presencia de defectos superficiales en el sustrato. Además, existe otro tipo de influencias vinculadas con las energías de enlace entre los dipolos del solvente y los aniones solvatados con la superficie del sustrato y la nanoestructura metálica [14].

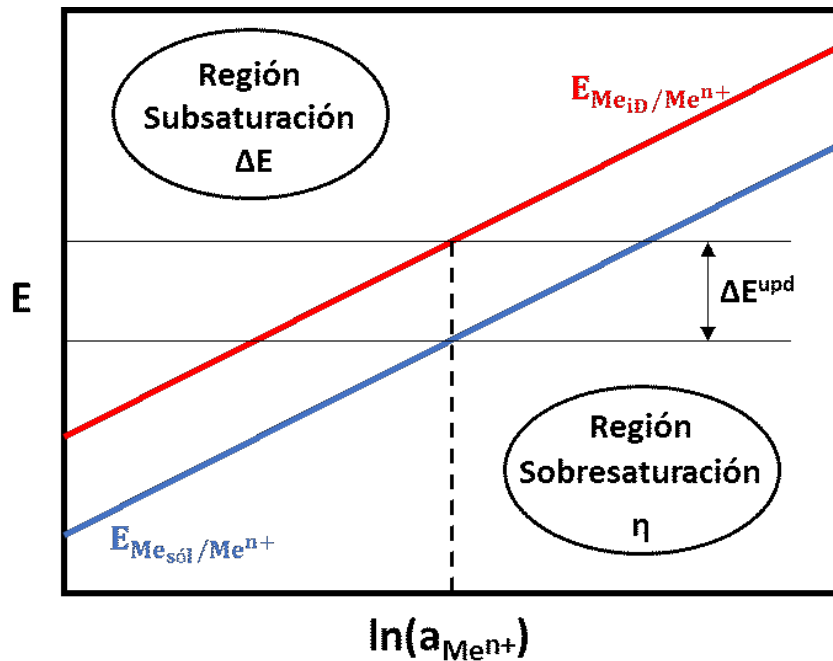


Figura 1.5: Esquema cualitativo de la variación del potencial de equilibrio en función de la actividad catiónica.

### 1.2.4 Nucleación y Crecimiento

La electrodeposición involucra procesos de nucleación y crecimiento de grupos de átomos formando núcleos o clústeres, que inicialmente se forman sobre los sitios activos del sustrato y luego crecen mediante la incorporación de más iones o átomos. Los mecanismos que intervienen definen la morfología final de los depósitos, específicamente la competencia entre la nucleación y el crecimiento de los cristales [15]. Estos procesos incluyen la llegada de los iones desde la solución hasta la superficie y la transferencia de electrones entre los iones y el sustrato. Con base en estos fenómenos, el crecimiento de los núcleos puede usualmente clasificarse en dos categorías: sistemas que presentan control difusional y aquellos controlados por transferencia de carga. En el primer caso,

la velocidad de crecimiento está limitada por el transporte de iones a través de la solución, y ocurre, en general, en los casos de bajas concentraciones y altos sobrepotenciales. Por el contrario, a altas concentraciones y bajos sobrepotenciales de deposición, se favorece el control por transferencia de carga, en el cual la velocidad está determinada por la transferencia electrónica. Los núcleos formados inicialmente continúan su crecimiento hasta la superposición de sus centros, en el caso del control por transferencia de carga se produce la coalescencia física de los núcleos, mientras que para el crecimiento controlado por difusión se debe considerar la interferencia de las zonas de difusión [24,25].

Los adátomos formados en la superficie no son estables, o lo son solo temporalmente, ya que su energía es pequeña, pero puede aumentar su estabilidad mediante la formación de núcleos. La energía de formación de Gibbs de un clúster de  $N$  átomos puede ser descrita por la siguiente ecuación:

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

donde el primer término está relacionado con la transferencia de  $N$  iones desde la solución hacia el sustrato por la acción del sobrepotencial  $\eta$ , siendo  $z$  el número de cargas y  $e$  la carga del electrón. El segundo término representa un exceso de energía libre vinculada con la creación de nuevos límites superficiales y las tensiones internas del clúster [15].

La relación  $\Delta G$  vs.  $N$ , representada cualitativamente en la Figura 1.6, presenta un máximo  $\Delta G_c$  que indica la barrera energética que debe superarse para la formación del núcleo crítico  $N_c$  (número de átomos en el clúster), a partir del cual el sistema crece y su energía de formación disminuye [12].

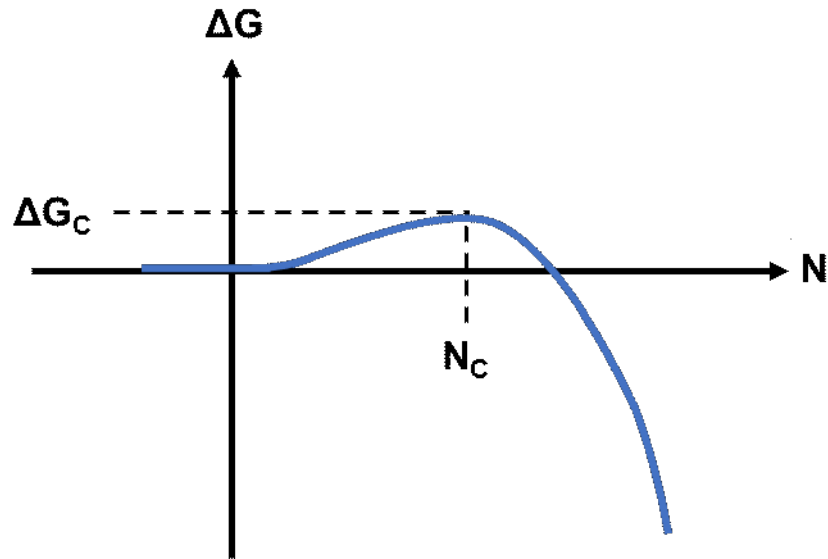


Figura 1.6: Representación cualitativa de la relación entre  $\Delta G$  vs.  $N$ .

Esta relación entre la energía de Gibbs y  $N$  puede presentar diferentes formas según el sobrepotencial aplicado y la relación entre la energía de enlace entre la superficie y los adátomos con la energía de los adátomos entre sí [26].

Debido a que la nucleación es un proceso probabilístico (existencia de una barrera energética), se puede obtener la velocidad de nucleación  $J$  (núcleos  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), dada por la probabilidad de su formación:

$$J = A_j \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (1.5)$$

donde  $A_j$  es una constante de proporcionalidad y  $k$  es la constante de Boltzmann. La barrera de energía  $\Delta G_{crit}$  puede obtenerse del máximo de la función  $\Delta G(N)$  (Ec. 1.4).

Los mecanismos de nucleación y crecimiento han sido estudiados ampliamente, basándose en métodos potenciostáticos implementados en las celdas electroquímicas. En la Figura 1.7 se muestra cualitativamente la variación de la corriente con el tiempo y una descripción gráfica de cada etapa. Como se puede observar, la curva del transitorio puede dividirse en varios intervalos. El primero corresponde al incremento inicial de la corriente, producida por la carga de la doble capa eléctrica, que luego cae bruscamente produciendo un pico muy agudo en el gráfico del transitorio. Seguidamente, se produce un segundo incremento de corriente, vinculado con el crecimiento de núcleos independientes

y al aumento simultáneo del número de núcleos. En esta instancia los efectos de superposición aún no están presentes ( $i_{\text{libre}}$ ). En el tercer intervalo, la corriente sigue aumentando y comienzan a solaparse las áreas de difusión por el crecimiento de los núcleos ( $i_{\text{solap.}}$ ), hasta alcanzar un valor máximo. A partir de este punto comienza a disminuir la corriente aproximándose a un régimen de difusión lineal sobre el electrodo plano.

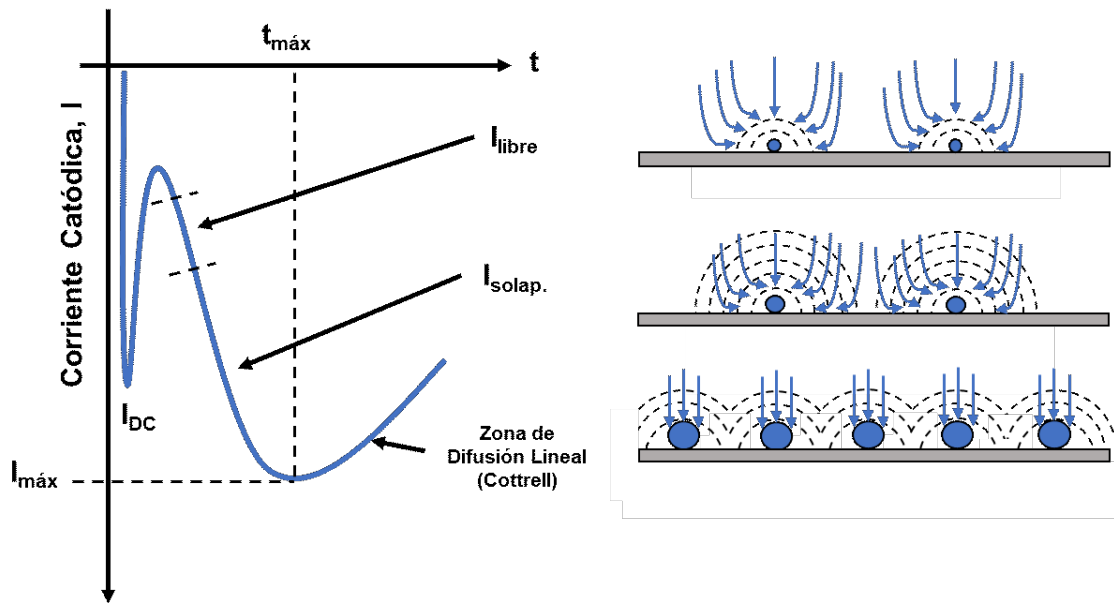


Figura 1.7: Esquema de un transitorio de corriente.

A partir de ensayos con distintos sistemas electroquímicos, se han desarrollado expresiones matemáticas para describir y predecir el comportamiento de la nucleación y crecimiento de núcleos. A principios de siglo, Cottrell [27] planteó una ecuación que vincula la corriente con el tiempo en la zona de difusión planar para sistemas controlados por difusión en donde no intervienen parámetros cinéticos:

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1.6)$$

donde  $z$  son los moles de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $c$  corresponde a la concentración del ion a depositar, en el seno de la solución y  $D$  es el coeficiente de difusión del ion en la solución.

La ecuación 1.6 ha conseguido un extendido reconocimiento, siendo la base para los desarrollos posteriores, y, además, es ampliamente utilizada para el cálculo del coeficiente de difusión de los iones en el sistema electroquímico.

A mediados de siglo, Fleischmann y Thirsk [28] demostraron que el decaimiento posterior al valor máximo de corriente de los transitorios es aproximadamente exponencial, proponiendo que la formación de núcleos podía plantearse con las siguientes expresiones:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0e^{(-At)} \quad (1.7)$$

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (1.8)$$

donde  $t$  es el tiempo desde que se aplicó el potencial,  $N$  es el número de núcleos,  $N_0$  es la densidad de sitios activos de saturación y  $A$  es la constante de velocidad de nucleación (dependiente del potencial con unidades de núcleos  $s^{-1}$ ).

Los estadios iniciales de la nucleación pueden presentar dos casos límites: instantáneo y progresivo. El primero tiene lugar cuando todos los sitios del sustrato se convierten en núcleos en forma simultánea, de esta forma  $A$  es muy grande y la ecuación se reduce a  $N \approx N_0$ . En el extremo opuesto, cuando la velocidad de nucleación es muy pequeña, la formación de núcleos con el tiempo puede expresarse como  $N \approx N_0At$ , de modo que la formación de núcleos es dependiente del tiempo [24,25].

Como se mencionó anteriormente, el tipo de nucleación que se desarrolle durante la electrodeposición determinará los tamaños y distribuciones de los depósitos formados. Dado que el parámetro  $A$  es dependiente del potencial aplicado, las ecuaciones previas sugieren que mediante su ajuste puede dirigirse la morfología final de los metales depositados.

Posteriormente, distintos planteos de la relación entre la corriente y el tiempo han sido propuestos, reportando una relación de  $i \propto t^\beta$ , donde  $\beta$  varia en términos del modelo de nucleación (2D cilíndrico o 3D hemisférico) y del tipo de nucleación y crecimiento de los núcleos (instantánea o progresiva).

Considerando el crecimiento por control difusional, se puede asumir que, en los estadios iniciales, el crecimiento de un núcleo no interfiere en el crecimiento de

otro, es decir cada núcleo crece en forma independiente. De esta forma puede plantearse para una nucleación 2D cilíndrica:

$$i_{2D, \text{instantáneo}} = \frac{2zF\pi MhN_0k_g^2}{\rho} t \quad (1.9)$$

$$i_{2D, \text{progresivo}} = \frac{zF\pi MhAN_0k_g^2}{\rho} t^2 \quad (1.10)$$

donde  $z$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $M$  es la masa molar,  $h$  es la altura del núcleo cilíndrico,  $k_g$  es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) y  $\rho$  es la densidad del metal depositado.

Análogamente, se puede plantear para el modelo de nucleación 3D hemisférico:

$$i_{3D, \text{instantáneo}} = \frac{2zF\pi M^2 N_0 k_g^3}{\rho^2} t^2 \quad (1.11)$$

$$i_{3D, \text{progresivo}} = \frac{2zF\pi M^2 AN_0 k_g^3}{3\rho^2} t^3 \quad (1.12)$$

Las ecuaciones 1.9 a 1.12, corresponden a la  $i_{\text{libre}}$  que muestra la Figura 1.7, en la cual el efecto de solapamiento aún no es significativo.

En las instancias sucesivas del proceso de electrodeposición, la consideración del crecimiento de los núcleos en forma independiente deja de tener validez, siendo necesario estimar la superposición entre los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento. En las áreas de solapamiento se reduce la concentración y la velocidad de nucleación, dado que los núcleos ya no pueden crecer libremente en todas las direcciones por la cercanía con otros núcleos. Este efecto llega a detener el crecimiento en la zona de contacto, lo que produce una limitación en el tamaño final del núcleo [12].

Teniendo en cuenta este fenómeno, las expresiones para la corriente en la nucleación 2D y crecimiento cilíndrico pueden formularse:

$$i_{2D, \text{instantáneo}} = \frac{2zF\pi MhN_0k_g^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.13)$$

$$i_{2D, \text{progresivo}} = \frac{zF\pi MhAk_g^2}{\rho} t^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2 Ak_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (1.14)$$

Para el caso de la nucleación 3D, Scharifker y Hills [29] han desarrollado un modelo adimensional en términos de los valores máximos de corriente ( $i_m$ ) y tiempo ( $t_m$ ), para la predicción de la relación  $i$  vs.  $t$  de tipo instantánea y progresiva:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad \text{Instantánea} \quad (1.15)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2 \quad \text{Progresiva} \quad (1.16)$$

Las ecuaciones representan las dos situaciones límites de nucleación y crecimiento de los núcleos. La aplicación de las mismas ha sido ampliamente difundida para un primer análisis en los procesos de electrodeposición metálica, ya que permite la comparación con la adimensionalización realizada sobre datos experimentales y de esta forma, determinar el tipo de mecanismo que presenta el sistema en estudio.

### 1.2.5 Electrodeposición Bimetálica

La obtención de depósitos bimetálicos por vía electroquímica ha sido estudiada inicialmente por Deutscher and Fletcher [30], quienes la denominaron *nucleación facilitada*, debido a que encontraron que la presencia de un metal sobre el sustrato favorecía la nucleación de un segundo metal.

Los métodos electroquímicos de síntesis de nanomateriales bimetálicos se pueden dividir generalmente, en dos grandes grupos: reducciones sucesivas (electrodeposición secuencial) y co-reducción (co-deposición). La técnica de reducciones sucesivas se basa en dos instancias de reducción en periodos diferentes, en donde la segunda deposición se realiza sobre la superficie modificada. Está técnica es la más difundida y se conoce desde principios de

siglo. Por otro lado, en la co-reducción se efectúan las dos reducciones simultáneamente a partir de los precursores. En este caso, las morfologías y distribución espacial de los depósitos dependen fuertemente de los potenciales de reducción y de la difusión de cada tipo de ion [14].

Los depósitos bimetálicos obtenidos pueden presentar distintos ordenamientos de su estructura. Los patrones de mezcla más comunes, presentes en una gran variedad de sistemas metálicos, se muestran en la Figura 1.8.

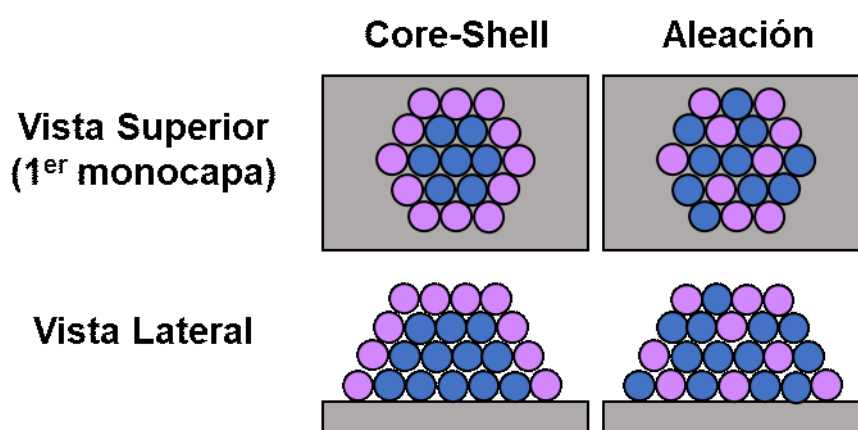


Figura 1.8: Tipos de estructuras comunes de partículas bimetálicas.

La disposición geométrica de tipo *core-shell* (núcleo-carcasa) está formada por un núcleo interno y una capa externa de diferentes componentes. La síntesis de estas nanopartículas, en general, se logra mediante deposiciones sucesivas, en las que inicialmente se forma el núcleo del metal más noble y luego se produce el recubrimiento del segundo metal. Este tipo de disposición ha sido reportado para diferentes pares metálicos [31], entre ellos Rh-Pd [32], Ag-Cu [33], Au-Ag [34,35].

Cuando existe una gran diferencia entre los potenciales de reducción de los metales a depositar, es posible obtener la disposición core-shell con la técnica de co-reducción. Inicialmente se forma el núcleo del metal con mayor potencial redox, seguido por la reducción del segundo componente que prevalecerá sobre la superficie del núcleo. La formación inversa de la disposición, es decir, que el núcleo se forme del metal de menor potencial, en algunos casos es posible mediante la formación de complejos que logran invertir los potenciales de reducción.

Por su parte, en las estructuras aleadas, los átomos de los diferentes componentes se encuentran en la misma fase formando una solución sólida. Los nanoaleaciones pueden presentar diferentes tipos de estructuras, tanto cristalinas (octaedros) como no cristalinas (icosaedros, decaedros, politetraedros y poliicosaedros). Dado que los átomos de los distintos metales no tendrán las mismas distancias interatómicas, se generarán tensiones internas, las cuales aumentarán con el volumen del clúster, haciendo desfavorables las estructuras de mayor tamaño [36]. Esta condición podrá conducir a la formación de los depósitos aleados de menor tamaño que los componentes puros [37].

Las aleaciones se pueden preparar mediante la técnica de reducciones sucesivas y puede lograrse en condiciones de UPD [38,39]. También es posible obtener nanopartículas aleadas por co-deposición en los casos que los potenciales de reducción de los metales son similares.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

El objetivo general de la presente tesis es la formación por vía electroquímica de NPs bimetálicas Cu-Cd soportadas sobre sustratos carbonosos, para su aplicación como material electrocatalizador de la reacción de reducción de iones nitratos en solución.

### 1.3.2 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la electrodeposición de los metales Cu y Cd en forma individual, seleccionando los parámetros adecuados de síntesis y vinculándolos con la morfología de los cristales obtenidos. Para el caso del Cu, además, se analiza la influencia del electrolito soporte en la reducción del metal.
- Realizar un análisis teórico mediante DFT para establecer la tendencia a la formación de estructuras unidimensionales de Cu sobre los escalones del sustrato de HOPG.

- Verificar la factibilidad de síntesis de NPs bimetálicas Cu-Cd mediante voltamperometría cíclica, analizando las regiones de potencial donde ocurren las reacciones de reducción y oxidación de cada metal.
- Obtener NPs bimetálicas mediante dos métodos de síntesis: secuencial y co-deposición.
- Caracterizar los distintos sistemas bimetálicos Cu-Cd mediante SEM para determinar las morfologías y distribuciones de tamaños de partículas.
- Determinar la formación de fases aleadas en los depósitos bimetálicos mediante espectros de desorción, caracterización XPS y cálculos teóricos basados en DFT.
- Verificar la mejora en la actividad electrocatalítica hacia la reducción de iones nitratos de los sistemas bimetálicos en comparación con los sistemas compuestos por un solo metal.
- Determinar las características estructurales que mejor desempeño presenten en la electroreducción de iones nitratos.
- Establecer la relación entre la concentración de nitrato en solución y la corriente alcanzada en la electroreducción, la cual podría ser implementada como curva de calibración.
- Determinar el sistema que logre la mejor performance en la detección y cuantificación de iones nitratos.

## 1.4 Revisión bibliográfica de los sistemas estudiados

### 1.4.1 Sistema Cu/HOPG y Cu/CV

La electrodeposición de cobre sobre distintos sustratos carbonosos ha sido ampliamente estudiada en las dos últimas décadas [40-45]. En particular, se ha analizado la influencia de algunos parámetros del proceso electroquímico sobre los mecanismos de deposición, como así también sobre las características estructurales de los depósitos formados.

Grujicic y Pesic [46,47] llevaron a cabo estudios de la electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo a partir de soluciones con distintas concentraciones de  $\text{CuSO}_4$  (0,010 - 0,050 M) y pH (1 - 3), y mostraron que ambos parámetros tienen

un efecto notable en la textura y la densidad de las nanoestructuras depositadas, así como también el uso del electrolito soporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para este último, se indicó que no presenta un comportamiento bien definido, el cual merece un estudio detallado [46].

Por otro lado, el efecto de algunos aniones presentes en la solución electrolítica ha sido analizado por varios autores. González y col. [48] han investigado las especies intermedias de  $\text{Cu}^+$  formadas durante el proceso de electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo. Los estudios se realizaron a pH 3, empleando una concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  de 0,10 M, comparando los resultados obtenidos con el uso de los aniones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ClO}_4^-$ . Los autores demostraron que en presencia de iones  $\text{NO}_3^-$ , el valor de la corriente máxima de reducción aumenta porque este anión se reduce catalíticamente sobre las nanopartículas de Cu recién electrodepositadas. La presencia de aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución no interfiere con la medición de la corriente de reducción de cobre, pero se adsorben considerablemente, evitando la descarga de iones  $\text{Cu}^+$ . Para el caso de los aniones  $\text{ClO}_4^-$ , la adsorción es insignificante y, por lo tanto, se evidencia una corriente de pico de reducción superior a la de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por otro lado, Bélanger y col. [49] analizaron la electrodeposición de cobre sobre sustratos de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) utilizando dos sales de cobre diferentes,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , en solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,80 M, y demostraron que la deposición de cobre en presencia de  $\text{CuSO}_4$  induce la co-deposición de aniones sulfato.

El uso de aditivos en la electrodeposición de cobre también ha sido analizado por varios autores. Zhou y col. [50] estudiaron la electrodeposición de Cu sobre HOPG a partir de 1 mM  $\text{CuSO}_4$  con 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y comprobaron que dicho sistema presenta una cinética de deposición de cobre correspondiente a un modelo de nucleación progresiva y crecimiento controlado por difusión. La adición al sistema de iones cloruro, promueve la velocidad de electrodeposición del cobre, en cambio la presencia de polietilenglicol produce un efecto de bloqueo sobre la electrodeposición del metal. Además, se mostró que el uso de aditivos no modifica el tipo de nucleación. Por su parte, A.E. Bolzán [51] analizó la influencia de la adición de ácido picolínico en la electrodeposición de Cu a partir de 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,02 M  $\text{CuSO}_4$  sobre carbón vítreo (CV). Los resultados

voltamperométricos obtenidos indicaron la presencia de un nuevo pico de corriente catódica correspondiente a la electroreducción de las especies complejas solubles  $[\text{Cu}(\text{PA})_2]^{2+}$  del ácido picolínico, además del relacionado con la electroreducción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Las imágenes SEM mostraron un cambio en las características morfológicas del depósito cuando la reacción ocurre en presencia del ácido picolínico. El uso de ácido ascórbico en la electrodeposición de Cu sobre CV fue analizado por Shaikh y col. [52] a partir de  $\text{CuCl}_2$  en soluciones buffer de fosfatos (PBS) a diferentes pH. Se encontró que el Cu sufre una fuerte interacción con el ácido ascórbico en el medio estudiado haciendo que las corrientes máximas, tanto catódica como anódica, se reduzcan y las posiciones de los picos se desplacen en comparación con las del Cu solo, sugiriendo que el Cu(II) sufre una fuerte interacción con el ácido ascórbico en las condiciones estudiadas.

Estudios de la electrodeposición de nanopartículas de Cu sobre sustratos de Pt, HOPG y Au fueron llevados a cabo a partir de nanogotas acuosas de una solución de 50 nM  $\text{CuCl}_2$  suspendidas en 0,1 M hexafluorofosfato de tetrabutilamonio y 1,2-dicloroetano [53]. Se reportó la influencia del uso de tensioactivos (Triton X-100 y dodecil sulfato de sodio) en el proceso de deposición, determinándose que no intervienen significativamente en la cinética de crecimiento de formación de nanopartículas de cobre, pero sí impactan en la morfología. Por otro lado, los autores compararon las estructuras obtenidas con los distintos sustratos, donde se evidenciaron similitudes entre las morfologías de las nanopartículas, encontrando estructuras dendríticas formadas por la aglomeración de nanopartículas más pequeñas durante los momentos iniciales de la electrocristalización.

Alatorre-Ordaz y col. [54] estudiaron la electrodeposición de cobre sobre CV y HOPG a partir de una solución 0,01M  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  + 0,02M  $\text{NaClO}_4$ , a pH 5, encontrando dos instancias de transferencia de carga con la formación del intermediario  $\text{Cu}^+$ . Además, los valores de la velocidad de nucleación y el número de sitios activos aumentaron con el sobrepotencial aplicado, resultando más grandes en VC en comparación con HOPG. En estudios posteriores, los autores analizaron la variación del potencial de electrodeposición con el tamaño de las NPs a partir de la solución mencionada sobre el sustrato de HOPG [55].

Se comprobó la factibilidad de sintetizar aglomerados de Cu menores a 3 nm de altura y 14,3 nm de diámetro modificando exclusivamente el potencial aplicado en la superficie del electrodo.

Huizar y col. [56] estudiaron la electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo a partir de soluciones de 0,01 M  $\text{CuSO}_4$  con 0,4 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, usando un electrodo de disco rotante. Las imágenes SEM mostraron partículas de diferentes diámetros y tamaños, algunas de ellas formando aglomerados de tamaño aproximado entre de 1-20  $\mu\text{m}$ . Este análisis permitió sugerir que se trata de un proceso de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional. Además, se analizó la actividad catalítica de los depósitos Cu obtenidos, en el proceso de oxidación del borohidruro, encontrando que el aumento de la velocidad de rotación del electrodo no modifica apreciablemente las propiedades electrocatalíticas.

#### 1.4.2 Sistema Cd/HOPG y Cd/CV

El proceso de la electrodeposición de Cd, a diferencia del caso del Cu, no ha sido mayormente analizado. Dentro de la escasa información reportada en la bibliografía sobre el sistema, se encuentra el trabajo de Montenegro y col. [57] quienes desarrollaron un análisis de la deposición de Cd sobre carbón vítreo y óxido de titanio. Para el sistema de interés, los autores analizaron la deposición metálica sobre el sustrato de CV mediante el empleo de soluciones cloradas (0,01 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  en 0,10 M  $\text{KClO}_4$ ), determinando que la nucleación de Cd es mayoritariamente de tipo progresiva y tridimensional.

Por otro lado, Yaniv y McCormick [58] realizaron un análisis mediante microscopía por efecto túnel (STM) de la electrodeposición de Cd sobre HOPG en un medio con 0,50 M  $\text{NaNO}_3$  a un potencial de -1,05 V SCE. El resultado fue comparado con depósitos de Cu obtenidos análogamente, encontrando una mayor rugosidad de la película formada por Cd. Específicamente, se reportaron valores de la altura de los depósitos de 25 nm para el Cu y 100 nm para el Cd. La diferencia fue atribuida a la posible evolución de  $\text{H}_2$  sobre el sustrato durante la deposición de Cd.

Por otro lado, la formación de nanoalambres de Cd sobre HOPG, mediante la técnica de decoración de escalones por vía electroquímica, *electrochemical*

*step-edge decoration* (ESED), fue desarrollada por Penner y Li [59], como la primera instancia hacia la formación de nanoalambres hemisféricos de CdS. La electrodeposición de Cd se analizó mediante voltamperometría cíclica en la solución 5 mM CdCl<sub>2</sub> + 6 mM Na<sub>2</sub>EDTA + 0,50 M NaCl + 0,50 M NH<sub>4</sub>Cl, a pH 8,50, ajustando con NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. La presencia de EDTA produce un retardo en la electrodeposición de Cd favoreciendo la selectividad sobre el borde de escalón. Se encontró que a partir de -1,13 V vs. ECS, se produce una densidad de nucleación de Cd en los bordes escalonados suficiente para la formación de nanohilos continuos con un diámetro mínimo de 50 nm. Mediante la aplicación de un pulso de -1,13 V vs. ECS durante 100, 800 y 1500 s se obtuvieron nanoalambres de diámetros de 80, 198 y 292 nm, respectivamente.

### 1.4.3 Sistema bimetalico Cd-Cu/sustrato carbonoso

En líneas generales, las nanopartículas bimetalicas han evidenciado mejores propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas y médicas debido a sus peculiares patrones de mezcla y efectos sinérgicos producto de la combinación de los metales individuales [60]. Se ha encontrado que las mismas presentan una serie de posibles aplicaciones, por ejemplo, en el campo de la nanomedicina para la administración de fármacos y como agentes antimicrobianos. Además, su uso como catalizadores resulta prometedor debido a su pequeño tamaño con una gran área superficial.

En particular, el par Cu-Cd ha sido objeto de estudio desde hace varias décadas, ya que el Cd presenta el fenómeno de deposición a subpotencial (UPD), evidenciándose además la formación de aleaciones. Numerosos trabajos analizaron la electrodeposición de Cd sobre superficies de Cu (111) utilizando diferentes soluciones, y en todos los casos se comprobó la deposición a subpotencial (UPD) [61-64]. A. Budniok [61] demostró, además, que el proceso de formación de la aleación Cu-Cd comienza en el rango de la deposición UPD de Cd sobre Cu, y que, debido a la naturaleza de la fase de adsorción en ese proceso, ocurre una acumulación superficial de átomos de cadmio en el cobre y su penetración por difusión entre los átomos de cobre débilmente unidos en la superficie del electrodo. Tal mecanismo favorece la mezcla de los componentes de la aleación y aclara la causa de la formación de una solución sólida de CuCd. Trabajos posteriores compararon la deposición de Cd sobre Cu (111) y Cu (110),

encontrando mayor presencia de aleaciones en el Cu (110) con cambios irreversibles sobre la superficie [62,63].

La electrodeposición de Cd sobre Cu policristalino también indicó la presencia del proceso de UPD [65]. R. Kowalik investigó el proceso de electrodeposición a partir de soluciones 1 y 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con pH ajustado a 2. Mediante distintas técnicas electroquímicas determinó el inicio de la deposición a subpotencial en un valor aproximado a -0,40 V vs. Ag/AgCl., mientras que la deposición masiva comenzó a -0,70 V.

La síntesis del par bimetalico Cd-Cu mediante la deposición de Cd sobre Cu policristalino fue implementada para su uso como electrocatalizador de la reacción de  $\text{CO}_2$  [66]. El sistema formado mostró una buena conductividad y selectividad hacia el CO. El comportamiento pudo ser atribuido a la generación de sitios activos en las fronteras entre los metales, y a la existencia de la aleación  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , la cual podría mejorar la energía de unión entre el catalizador y los productos intermedios de la reacción.

El sistema bimetalico también ha sido estudiado sobre otros sustratos. Despić y col. [67] realizaron la co-deposición de los metales Cu-Cd sobre un electrodo de plata. A partir de una solución 0,01 M  $\text{CuSO}_4$  + 0,50 M  $\text{CdSO}_4$  + 0,20 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y con el ajuste del potencial del electrodo, controlaron la composición de los depósitos [67]. Para los diferentes sistemas generados se detectó la presencia de distintos tipos de aleaciones, siendo la de mayor presencia  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  en todos los casos.

El análisis de la formación de los distintos tipos de aleaciones del par bimetalico Cu-Cd han sido desarrollados por Jović y col. [68]. Los autores llevaron a cabo deposiciones bimetalicas sobre acero inoxidable y carbón vítreo a partir de una solución 0,025 M  $\text{Cu}^{2+}$  + 0,50 M  $\text{Cd}^{2+}$ , a pH 4,5. Mediante el estudio combinado de las técnicas de voltamperometría anódica de barrido y caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), se logró la identificación de distintas fases aleadas. Los resultados indicaron la presencia predominante de fases  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  para relaciones de Cu-Cd de 4:3. Los autores determinaron que la cantidad de fases aleadas aumenta a medida que se incrementa la concentración de Cd, formándose además las fases  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  y  $\text{CuCd}_3$ . Cuando

la cantidad de Cd supera el 75%, el número de fases comienza a disminuir, encontrándose mayoritariamente las fases ricas en Cd.

Un estudio comparativo entre distintas aleaciones de Cu sobre acero inoxidable fue desarrollado por Abbar y col. [69]. Películas de Cu-Pb, Cu-Cd y Cu-Zn se depositaron sucesivamente a partir de una solución conteniendo aniones cloruro. El par bimetálico Cu-Cd se analizó mediante voltamperometría de barrido anódico identificándose la formación de la aleación  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . En este caso, la formación de la fase aleada  $\text{CuCd}_3$ , que podría esperarse dada la proporción de Cu-Cd del sistema, no se logró. Los autores indicaron que la formación estaría inhibida por el material del electrodo de trabajo, ya que fue reportada previamente sobre electrodos de Ag [26]. Por otro lado, se verificó el tipo de nucleación progresiva tanto para los metales individuales como para la deposición simultánea. El resultado se complementó con la caracterización óptica del sistema, mostrando una cobertura superficial uniforme de los depósitos.

Recientemente un estudio sobre la co-deposición de Cd con nanopartículas (NPs) de Cu fue desarrollado por Chen y col. [37]. El electrodo fue evaluado como electrocatalizador de la reacción de reducción de nitrato. Las NPs de Cu-Cd mostraron una actividad superior en comparación con las NPs de Cu, lo que fue atribuido a los efectos sinérgicos entre Cu y Cd. Además, estos autores reportaron una disminución significativa del tamaño de partícula del sistema bimetálico, la cual podría deberse a la diferencia entre las redes cristalinas entre Cu y Cd. Sin embargo, se indica que deben desarrollarse más estudios para verificar esta hipótesis.

#### 1.4.4 Electroreducción de iones nitrato

En las últimas décadas, el uso extensivo de fertilizantes nitrogenados en áreas agrícolas ha producido un aumento en el nivel de nitratos en las aguas subterráneas, llegando a los recursos hídricos potables [70-73]. Los riesgos en la salud asociados al consumo de agua con mayor concentración de nitratos que lo estipulado, han sido ampliamente estudiados [74-77]. El efecto más preocupante es la metahemoglobinemia infantil, que reduce la capacidad de los glóbulos rojos para liberar oxígeno a los tejidos. La Organización Mundial de la

Salud estableció que el valor límite de concentración de nitratos en el agua de consumo para esta afección es de 50 mg/l, a partir de una exposición breve [78]. Además, la ingesta de nitrato se ha relacionado con el aumento de cánceres específicos [79,80], incluso con niveles de nitrato en el agua por debajo del estándar de agua potable actual [81]. En este contexto, se evidencia la necesidad de desarrollar técnicas para detectar y cuantificar la concentración de iones nitrato.

Actualmente, existe una amplia variedad de métodos para la detección de nitratos y se han publicado varias revisiones al respecto [82-84]. Dentro de las técnicas más extendidas se pueden mencionar la cromatografía y espectrofotometría, las cuales han mostrado capacidades aceptables de detección, sin embargo, no son adecuados para mediciones in-situ. Recientemente, se han desarrollado sensores y biosensores electromagnéticos, que presentan la posibilidad de medición en campo, aunque aún presentan algunos inconvenientes, por ejemplo, los sensores electromagnéticos mostraron ser muy sensibles a las condiciones ambientales (temperatura, presencia de contaminantes/iones), las cuales afectan la precisión de la medición. Por su parte, los biosensores resultan muy costosos y producen desechos químicos.

Las técnicas electrocatalíticas para la detección de estos aniones han demostrado tener una buena sensibilidad y un funcionamiento sencillo en comparación con otros métodos, evitando el uso de reactivos tóxicos [83]. El sistema electroquímico brinda la posibilidad de “traducir” la presencia de aniones nitrato a una diferencia de potencial, corriente o impedancia que puede ser medida. Además, en los últimos años se ha demostrado la capacidad de miniaturización de los sensores electroquímicos, reportando excelentes resultados [85,86].

La electrocatálisis se puede entender como una catálisis heterogénea de reacciones de transferencia de carga que ocurren en una interfase electrodo-electrolito. La velocidad de estas reacciones está determinada por la naturaleza del sustrato y del electrolito, como así también por la presencia de un campo eléctrico a través de esa interfase [87].

En este sentido, el uso como material electrocatalizador para la reducción de nitratos, de nanopartículas metálicas electrodepositadas sobre determinados

sustratos, ha sido reportado en numerosos artículos debido a que permite el control de las características morfológicas del material mediante el ajuste de parámetros tales como pH [88–90], potencial [91,92], tipo de precipitante y aditivos [93], composición de electrolitos [94] y soportes de electrolitos [95,96]. A su vez, estas propiedades estructurales tienen un papel muy importante en la capacidad del material como electrocatalizador [97].

Entre los metales utilizados para la reducción electroquímica de iones nitratos, el Cu ha recibido considerable atención, dado que ha mostrado una extraordinaria actividad catalítica hacia el nitrato, buenas propiedades eléctricas y alta conductividad. Además, el Cu como metal de transición presenta múltiples estados de oxidación ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) que activan reacciones redox durante la detección electrocatalítica de nitrato [98].

Numerosos estudios plantearon la síntesis de nanopartículas sobre electrodos capaces de cuantificar la concentración de iones nitrato en solución. Mediante la implementación de técnicas electroquímicas en distintos sistemas Cu/sustrato, lograron establecer una relación lineal entre las corrientes alcanzadas y la concentración de iones nitratos, tanto en medios alcalinos [99-101] como en medios ácidos [102-106].

Con el objetivo de mejorar la respuesta catalítica de los electrodos, se han evaluado sistemas compuestos por más de un metal, encontrando resultados superadores a los reportados por los metales en forma individual [107,108]. El efecto sinérgico de la unión podría explicarse por la formación de aleaciones y/o por la aparición de sitios activos atípicos producto de la disparidad de las estructuras atómicas de cada metal [109]. Algunas combinaciones de Cu con otros metales como el Pd [110,111], Rh [112,113], Ni [114], fueron sintetizadas para su aplicación como electrocatalizadores de la reducción de iones nitratos. Se reportaron mejores niveles de detección y/o sensibilidad en los sistemas bimetalicos, con respecto a los metales en forma individual.

Específicamente, la evaluación del par Cu-Cd como material electrocatalizador fue evaluada en medio alcalino en soluciones de entre 50 y 100 mM  $\text{NaNO}_3$  + 0,10 M NaOH [37]. Chen y col. indicaron que la co-deposición de Cd mejora la actividad catalítica del sistema compuesto por NPs de Cu, ya que éstas mostraron un sobrepotencial de reducción mucho más alto en comparación con

las bimetalicas. Los autores sugirieron que podría deberse a un obstáculo cinético en la formación de ion nitrito  $\text{NO}_2^-$ , la cual sería, en el medio de estudio, el paso determinante en la reducción de nitratos. Contrariamente, las NPs Cu-Cd exhibieron una actividad robusta y estable en la que el paso determinante de la velocidad se determinó como una reacción de transferencia de dos electrones de acuerdo con la pendiente de Tafel. En resumen, los autores indicaron que la variación de morfología y actividad fue causada por la significativa contracción del tamaño de partícula como resultado de la co-deposición de Cd y el efecto sinérgico del par bimetalico Cu y Cd.

La electroreducción de nitratos es un proceso complejo que involucra una serie de posibles reacciones, las cuales dependen fuertemente de las condiciones experimentales como la concentración del reactivo, el electrolito soporte utilizado, el pH del medio y el potencial eléctrico aplicado [115,116]. Esto se debe, principalmente, a que el nitrógeno presenta un gran número de estados de valencia, desde  $-3$  a  $+5$ . Las posibles vías de reacción se muestran en la Figura 1.9, pudiendo ocurrir reducciones de transferencia de electrones (azul) y reducciones de hidrógeno atómico (verde).

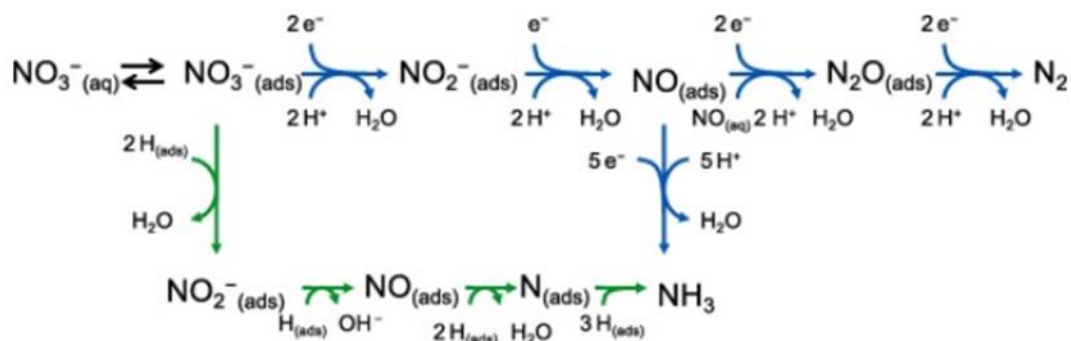
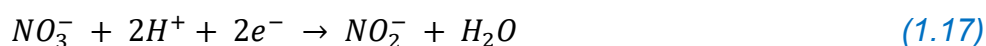
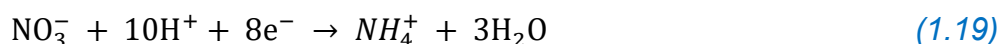
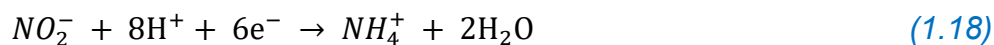


Figura 1.9: Vías de reducción de nitratos [115].

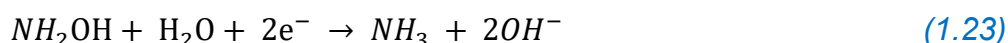
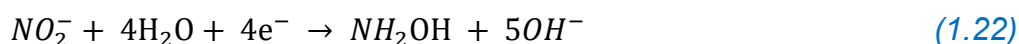
Específicamente, las posibles reacciones que han sido reportadas, las cuales estarían favorecidas según la acidez del medio electrolítico, se describen a continuación [116]:

En medio ácido:





En medio alcalino:



En términos de reducción de nitrato mediada por transferencia de electrones, se puede generar una gran cantidad de productos, como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NH}_3$ . La eliminación electroquímica de nitrato comienza con la adsorción inicial de nitrato en la superficie del electrodo. Luego, el nitrato adsorbido se reduce a nitrito ( $\text{NO}_3^-_{(\text{ads})} \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) que se reconoce como el paso determinante de la velocidad. El nitrito intermediario es altamente reactivo en la superficie de los electrodos para producir  $\text{NO}$  adsorbido que desempeña un papel fundamental en el control de la distribución de los productos. Por un lado, el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se puede reducir a  $\text{NH}_4^+$  como producto final. Por otro lado, el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se puede desorber de la superficie del electrodo para generar  $\text{NO}$  en solución, que es el precursor de  $\text{N}_2\text{O}$  y este último se reduce aún más a  $\text{N}_2$ , y este proceso juega un papel dominante en el camino de la evolución de  $\text{N}_2$ .

## 1.5 Referencias Capítulo 1

- [1] D.L. Schodek, P. Ferreira, M.F. Ashby. *Nanomaterials and Nanotechnologies and Design*. Butterworth-Heinemann (2009).
- [2] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar. *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 53 (2019) 101174-101185.
- [3] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath. *Mat. Adv.* 2-6 (2021) 1821-1871.
- [4] M.L. García-Betancourt, S.I. Ramírez Jiménez, A. González-Hodges, Z.E. Nuñez Salazar, I. Leilani Escalante-García, J. Ramírez Aparicio. *Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water*. IntechOpen. 2021.
- [5] B. Kang, A. Kukreja, D. Song. *J. Biol. Eng.* 11-1 (2017) 1-12.
- [6] M.G. Dehkordi, *J. Fundam Appl Sci.* 8-2S (2016) 916-927.
- [7] S.J Kwon. *Nanomaterials* 13-8 (2023) 1333-1335.
- [8] Y. Li, J. Sun, Y. Song, C. Bian, H. Dong, S. Xia. *IEEE 13th Annual Int. Conference on Nano/Micro Eng. Mol. Syst.* (2018) 619–622.
- [9] Z. Ren, Y. Li. *Math. Prob. Eng.* 2022 (2022) 1–9.
- [10] M. Gómez-Garzón. *Repert. Med. Cir.* 27-2 (2018) 75-80.
- [11] P.F. de Oliveira, R.M. Torresi, F. Emmerling, P.H. Camargo. *J. Mater. Chem. A* 8-32 (2020) 16114-16141.
- [12] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons. (2006).
- [13] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson. *Instrumental methods in electrochemistry*. Elsevier. (2001).
- [14] O. A. Oviedo, L. Reinaudi, S. G. García, E. P. M. Leiva. *Underpotential deposition. Monographs in Electrochemistry*. Springer. (2016).
- [15] E. Budevski, G. Staikov, W.J Lorenz, *Electrochim. Acta* 45-15,16 (2000) 2559-2574.
- [16] Y.D. Gamburg, G. Zangari. *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media. (2011).

- [17] R.T. Pötzschke, G.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* 40-10 (1995) 1469-1474.
- [18] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, *J. Electroanal. Chem.* 566-2 (2004) 393-400.
- [19] F. Müller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 77-26 (1996) 5249-5252.
- [20] W. J. Lorenz, G. Staikov, b, W. Schindler, W. Wiesbecka. *J. Electrochem. Soc.* 149-12 (2002) K47-K59.
- [21] S.G. García, D. Salinas, C. Mayer, J.R. Vilche, H.-J. Pauling, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz. *Surf. Sci.* 316-1,2 (1994) 143-156.
- [22] L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb. *Surf. Sci.* 461-1,3 (2000) 155-167.
- [23] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 140-3 (1993) 692-703.
- [24] L. Heermann, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470-1 (1999) 70-76.
- [25] M.E. Hyde, R. Compton. *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 1-12.
- [26] M.M. Mariscal, O.A. Oviedo, E.P.M. Leiva. *J. Mater. Res.* 27-14 (2012) 777-1786.
- [27] F.G. Cottrell. *Z. Phys. Chem.* 42 (1903) 385-431.
- [28] M. Fleischmann, H.R. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 71-95.
- [29] B. Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta* 28-7 (1983) 879-889.
- [30] R.L. Deutscher, S. Fletcher. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 277-1,2 (1990) 1-18.
- [31] N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert. *ACS Nano* 15-5 (2021) 8883–8895.
- [32] A.L. Querejeta, M.C. del Barrio, S.G. García. *J. Electroanal. Chem.* 778 (2016) 98–102.
- [33] Kwok H. Ng, R.M. Penner. *J. Electroanal. Chem.* 522-1 (2002) 86–94.
- [34] M. Liu, P. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. B.* 108-19 (2004) 5882-5888.

- [35] K.K Haldar, S. Kundu, A. Patra. ACS Appl. Mater. Interfaces 6-24 (2014) 21946-21953.
- [36] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston. Chem. Rev. 108-3 (2008) 845-910.
- [37] C.L. Yu, H.Y. Chen, N.C. Lo, C.L. Lee, P.Y. Chen. J. Electroanal. Chem. 914 (2022) 116325-116336.
- [38] R.E. Ambrusi, G. Staikov, S.G. Garcia. J. Electroanal. Chem. 728 (2014) 130–133.
- [39] R.E. Ambrusi, M. E. Pronsato, S.G. García. J. Solid State Electrochem. 22 (2018) 193-202.
- [40] T. Zapryanova, A. Hrussanova, A. Milchev. J. Electroanal. Chem. 600-2 (2007) 311-317.
- [41] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González. J. Electrochem. Soc. 148-4 (2001) C315-C321.
- [42] A. Milchev, T. Zapryanova. Electrochim. Acta 51-14 (2006) 2926-2933.
- [43] A. Milchev, T. Zapryanova. Electrochim. Acta 51-23 (2006) 4916-4921.
- [44] T. Zapryanova, A. Hrussanova, A. Milchev. J. Electroanal. Chem. 600-2 (2007) 311-317.
- [45] R.C. Tangirala, C.T.J. Low, C. Ponce-de-Leon, S.A. Campbell, F.C. Walsh. Trans. Inst. Met. Finish. 88-2 (2010) 84-92.
- [46] D. Grujicic, B. Pesic. Electrochim. Acta 47-18 (2002) 2901-2912.
- [47] D. Grujicic, B. Pesic. Electrochim. Acta 50-22 (2005) 4426-4443.
- [48] J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, A.M. Meléndez, I. González. J. Electrochem. Soc. 154-9 (2007) D473-D481.
- [49] O. Ghodbane, L. Roue, D. Belanger. Electrochim. Acta 52-19 (2007) 5843-5855.
- [50] L. Huang, F.Z. Yang, S.K. Xu, S.M. Zhou. Trans. Inst. Met. Finish. 84-1 (2006) 47-51.
- [51] A. E. Bolzán. Electrochim. Acta 113 (2013) 706-718.

- [52] F. Haque, M.S. Rahman, E. Ahmed, P.K. Bakshi, A.A. Shaikh. Dhaka Univ. J. Sci. 61-2 (2013) 161-166.
- [53] N.E. Tarolla, S. Voci, J. Reyes-Morales, A.D. Pendergast. J. Mater. Chem. A 9-35 (2021) 20048-20057.
- [54] D.E. García-Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, M.A. Alatorre-Ordaz. Quim. Nova 35 (2012) 699-704.
- [55] D.E. García-Rodríguez, C.H. Rios-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar. J. Serb. Chem. Soc. 84-12 (2019) 1415-1426.
- [56] W. López-Orozco, D.E. García-Rodríguez, J.A. Corona-Castro, L.H. Mendoza-Huizar. ECS Trans. 84-1 (2018) 173.
- [57] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 184-2 (1985) 371-389.
- [58] D. R. Yaniv, L. D. McCormick. Electroanalysis 3-2 (1991) 103-110.
- [59] Q. Li, R.M. Penner. Nano Lett. 5-9 (2005) 1720-1725.
- [60] T. Mazhar, V. Shrivastava, R.S. Tomar. J. Pharm. Sci. Res. 9-2 (2017) 102-110.
- [61] A. Budniok. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, 123-2 (1981) 365-372.
- [62] V. Jović, B. Jović. J. Serb. Chem. Soc. 66-5 (2001) 345-357.
- [63] S. Hümann, J. Hommrich, K. Wandelt. Thin Solid Films 428 (2003) 76-82.
- [64] J. Hommrich, S. Hümann, K. Wandelt. Faraday Discuss. 121 (2002) 129-138.
- [65] R. Kowalik. Arch. Metall. Mater. 60-3A (2015) 1629-1632.
- [66] C. Wang, M. Cao, X. Jiang, M. Wang, Y. Shen. Electrochim. Acta 271 (2018) 544-550.
- [67] J.S. Stevanović, V.D. Jović, A.R. Despić. J. Electroanal. Chem. 349 (1993) 365-374.
- [68] V.D. Jović, S. Spaic, A.R. Despić, J.S. Stevanović, M. Pristavec. Mater. Sci. Technol. 7-11 (1991) 1021-1029.

- [69] A. Sulaymon, S. Mohammed, A. Abbar. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6328-6351.
- [70] J. Mateo-Sagasta, S.M. Zadeh, H. Turrall, J. Burke. *Water pollution from agriculture: a global review.* FOA (2017).
- [71] T. Addiscott, A.J. Gold, C. Oviatt, N. Benjamin, K. Giller. *Nitrate, Agriculture and the Environment.* CABI Publishing (2005).
- [72] K. Parris. *Int. J. Water Resour. Dev.* 27-1 (2011) 33-52.
- [73] J. Mateo-Sagasta, S.M. Zadeh, H. Turrall. *More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture.* FOA (2018).
- [74] M. Parvizishad, A. Dalvand, A.H. Mahvi, F. Goodarzi. *Health Scope* 6-3 (2017) e14164-e14173.
- [75] M.H. Ward, R.R. Jones, J.D. Brender, T.M De Kok, P.J. Weyer, B.T. Nolan, S.G. Van Breda. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15-7 (2018) 1557-1588.
- [76] P. Li, X. He, W. Guo. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 25 (2019) 11-31.
- [77] M. Qasemi, M. Farhang, H Biglari, M. Afsharnia, A. Ojrati, F. Khani, A. Zarei. *Environ. Earth Sci.* 77-23 (2018) 1-9.
- [78] World Health Organization. WHO. 2011.
- [79] C. Lowe, J. Kurscheid, A. Lal, R. Sadler, M. Kelly, D. Stewart, D. Gray. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18-5 (2021) 1-10.
- [80] A. Temkin, S. Evans, T. Manidis, C. Campbell, O. Naidenko. *Environ. Res.* 176 (2019) 108442-108456.
- [81] J. Schullehne, B. Hansen, M. Thygesen, C.B. Pedersen, T. Sigsgaard. *Int. J. Cancer* 143-1 (2018) 73-79.
- [82] Q. H. Wang, L. J. Yu, Y. Liu, L. Lin, R. G. Lu, J. P. Zhu, Z. L. Lu. *Talanta.* 165 (2017) 709-720.
- [83] M.E.E. Alahi, S.C. Mukhopadhyay. *Sens Actuators, A* 280 (2018) 210-221.
- [84] C. Jiang, Y. He, Y. Liu. *Analyst* 145-16 (2020) 5400-5413.
- [85] Y. Li, J. Sun, Y. Song, C. Bian, H. Dong, S. Xia. *IEEE 13th Annual Int. Conf. NEMS.* (2018) 619-622.

- [86] Y. Li, Z. Ren. *Math. Probl. Eng.* 2022 (2022) 1-9.
- [87] S. Srinivasan, H. Wroblowa, J.O.M. Bockris. *Adv. Catal.* 17 (1967) 351-418.
- [88] J.A.M Oliveira, A.F. de Almeida, A.R.N. Campos, S. Prasad, J.J.N. Alves, R.A.C. de Santana. *J. Alloys Compd.* 853 (2021) 157104-157115.
- [89] Y.E. Sknar, I.V. Sknar, O.O. Savchuk, F.I. Danilov. *Surf. Coat. Technol.* 387 (2020) 125542-125550.
- [90] S.M Jesmani, H. Mohammadian-Semnani, H. Abdollah-Pour, R. Amini. *Mater. Res. Express* 6 (2019) 1065e2.
- [91] X. Zhang X, K. Wan, P. Subramanian, M. Xu, J. Luo, J.J. Fransaer. *Mat. Chem. A* 8 (2020) 7569-7587.
- [92] M.B. Kale, R.A. Borse, A.M. Gomaa Abdelkader, Wang Y. *Adv. Funct. Mater.* 31-25 (2021) 2101313-210337.
- [93] N. Girija, S.S. Kuttan, B.N. Nair, U.N. Saraswathy Hareesh. *Results Eng.* 15 (2022) 100536-100549.
- [94] N.M Shokobayev, A.E. Nurtazina, O.S. Kholkin, A.Z. Abilmagzhanov, N.S. Ivanov, I.E. Adelbaev. *Results Eng.* 16 (2022) 100604-100613.
- [95] N.D. Zakaria, M.H. Omar, N.N. Ahmad Kamal, K. Abdul Razak, T. Sönmez, V. Balakrishnan, H.H. Hamzah. *ACS Omega* 6 (2021) 24419-24431.
- [96] S. Demoustier-Champagne, P.Y. Stavaux. *Chem. Mat.* 11 (1999) 829-834.
- [97] Z. Cai, Y. Ye, X. Wan, J. Liu, S. Yang, Y. Xia, Q. He. *Nanomater.* 9-6 (2019) 835-854.
- [98] R.K.A. Amali, H.N. Lim, I. Ibrahim, N.M. Huang, Z. Zainal, S.A.A. Ahmad. *Trends Environ. Anal. Chem.* 31 (2021) e00135-e00156.
- [99] D. Yin, Y. Liu, P. Song, P. Chen, X. Liu, L. Cai, L. Zhang. *Electrochim. Acta* 324 (2019) 134846-134855.
- [100] Y.J. Shih, Z.L. Wu, Y.H. Huang, C.P. Huang. *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 12315-12326.
- [101] D. Reyter, M. Odziemkowski, D. Bélanger, L. Roué. *J. Electrochem. Soc.* 154-8 (2007) K36-k44.

- [102] A.O. Solak, P. Çekirdek. *Anal. Lett.* 38-2 (2005) 271-280.
- [103] A.O. Solak, P. Gülser, E. Gökm, F. Gökmeşe. *Microchim Acta* 134 (2000) 77-82.
- [104] H. Essousi, H. Barhoumi, M. Bibani, N. Ktari, F. Wendler, A. Al-Hamry, O. Kanoun. *J. Sens.* 2019 (2019) 1-15.
- [105] L. Wang, J. Kim, T. Cui. *Microsyst. Technol.* 24 (2018) 3623-3630.
- [106] Y. Li, H. Han, D. Pan, P. Zhang. *J. Electrochem. Soc.* 166-12 (2019) B1038- B1043.
- [107] R.E. Ambrusi, M.D. Sánchez, S.G. García. *Matéria* 23-02 (2018) ISSN 1517-7076.
- [108] Q. Han, A.J.J. Jebarai, J. Solla-Gullón, J. Feliu, D. Scherson. *J. Electrochem. Soc.* 166-13 (2019) H640-H643.
- [109] T. Mazhar, V. Shrivastava, R.S. Tomar. *J. Pharm. Sci. Res.* 9-2 (2017) 102-110.
- [110] S.N. Prokin, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 265 (2007) 141-147.
- [111] Y.J. Shih, Z.L. Wu, C.Y. Lin, Y.H. Huang, C.P. Huang. *Appl. Catal. B* 273 (2020) 119053.-119075.
- [112] P. Mirzaei, S. Bastide, A. Aghajani, J. Bourgon, C. Zlotea, M. Laurent, M. Latroche, C. Cachet-Vivier. *Electrocatalysis* 9 (2018) 343-351.
- [113] N. Comisso, S. Cattarin, S. Fiameni, R. Gerbasi, L. Mattarozzi, M. Musiani, E. Verlato. *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 91-93.
- [114] N. Comisso, S. Cattarin, P. Guerriero, L. Mattarozzi, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato. *J. Solid. State Electrochem.* 20-4 (2016) 1139-1148.
- [115] X. Zhang, Y. Wang, C. Liu, Y. Yu, S. Lu, B. Zhang. *Chem. Eng. J.* 403 (2021) 126269-126285.
- [116] R.K.A. Amali, H.N. Lim, I. Ibrahim, N.M. Huang, Z. Zainal, S.A.A. Ahmad. *Trends Environ. Anal. Chem.* 31 (2021) e00135-e00156.

**Capítulo 2:**  
**Técnicas experimentales e**  
**Instrumentación**

## 2 Técnicas experimentales e Instrumentación

En este capítulo se describen los aspectos técnicos que fueron necesarios para el desarrollo de la tesis. Se explican las técnicas electroquímicas empleadas y los equipos correspondientes, como así también las soluciones y electrodos utilizados. Además, se exponen los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas, a saber: Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopia de Fuerza Atómica y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X.

### 2.1 Técnicas electroquímicas

En el desarrollo del presente trabajo se emplearon técnicas electroquímicas convencionales, tales como voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Para llevarlas a cabo, se utilizó un potenciostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273, el cual se vincula a la PC mediante el software PowerSuite. En la Figura 2.1 se muestra una imagen del equipamiento utilizado.

La técnica de voltamperometría cíclica se llevó a cabo con distintos objetivos, como se detalla en los capítulos siguientes. Con ella se obtiene la variación de corriente eléctrica con el potencial aplicado al electrodo de trabajo, lo que brinda información acerca de los procesos electroquímicos que se están llevando a cabo en el sistema. Para implementarla se deben fijar tres valores de potenciales (forma de onda triangular), el inicial y los extremos, además se debe establecer la velocidad a la que se varía el potencial [1].

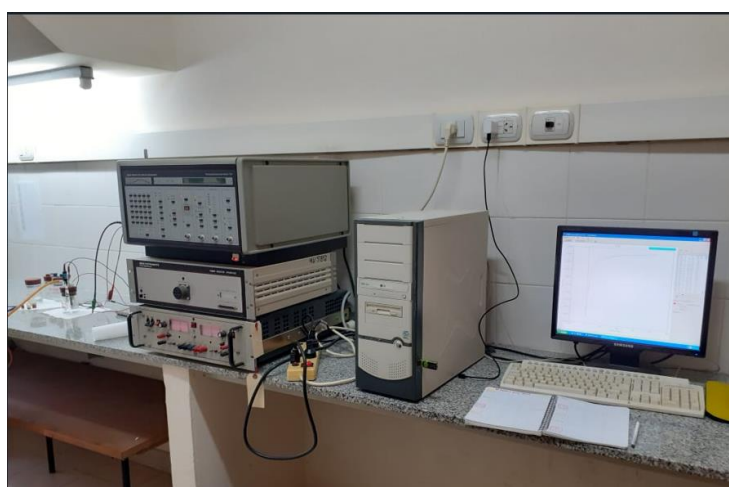


Figura 2.1: Potenciostato EG&G Princeton Applied Research, acoplado a la computadora de trabajo.

La Figura 2.2 muestra la señal de potencial aplicada junto con la respuesta de corriente resultante. Experimentalmente, el potencial del electrodo de trabajo se cicla entre dos límites de potencial ( $E_1$  y  $E_2$ ), impulsando la oxidación y reducción sucesivas de una especie electroactiva que puede estar en solución o adsorbida en la superficie del electrodo. Al monitorear la corriente como una función del potencial, se pueden obtener las curvas de corriente-potencial (voltamperogramas) que son únicos para el sistema bajo estudio.

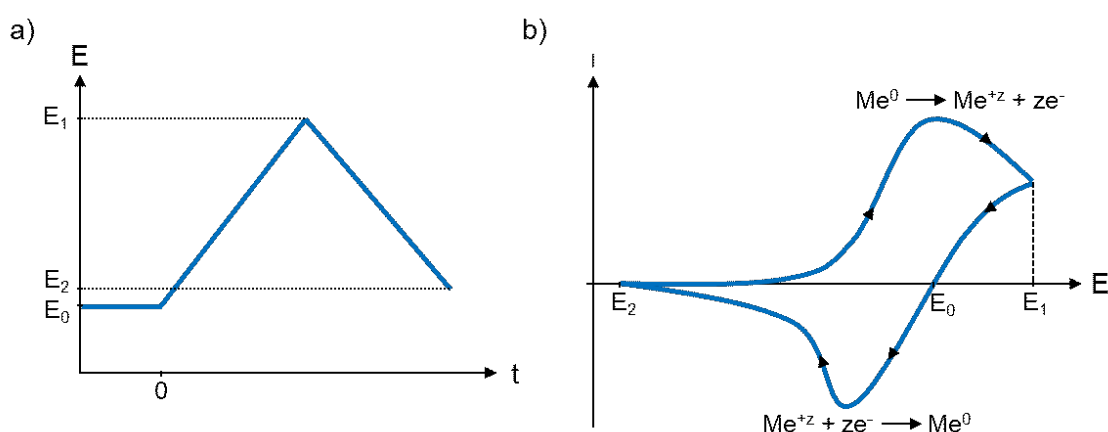


Figura 2.2: a) Señal de barrido de potencial, b) voltamperograma cíclico resultante.

Para la obtención de los depósitos metálicos se aplicó la técnica de cronoamperometría, realizando pulsos simples y dobles de potencial. La Figura 2.3 muestra un esquema ilustrativo de ambos métodos. En el primero, se impone un potencial al sistema y se mide la variación de la corriente con el tiempo. Para iniciar el experimento, se deben especificar dos potenciales  $E_0$  y  $E_1$ . El potencial inicial  $E_0$  debe ser más positivo que el potencial de equilibrio del sistema en la solución de trabajo, esto asegura que no se produzca la deposición metálica durante esta instancia. El  $E_0$  se aplica durante un periodo de tiempo relativamente corto,  $t_0$ . Seguidamente, se establece el potencial de deposición  $E_1$ , en este caso, el potencial es mayor que el de equilibrio para generar la reducción, sobre el sustrato, de los iones metálicos presentes en la solución. El tiempo  $t_1$  correspondiente a esta etapa puede variar según el objetivo de la experiencia. En cuanto a la cronoamperometría de doble pulso, se efectúa inicialmente el mismo procedimiento que el descrito para un simple pulso potencioestático, con la diferencia de que se llevan a cabo dos pulsos consecutivos. Es decir, luego de la aplicación del potencial  $E_1$  durante el tiempo

$t_1$ , se impone seguidamente otro potencial  $E_2$  mayor que el de equilibrio durante un tiempo  $t_2$ . En particular, esto permite generar depósitos consecutivos de dos metales distintos a partir de una solución conteniendo los iones correspondientes [2-4].

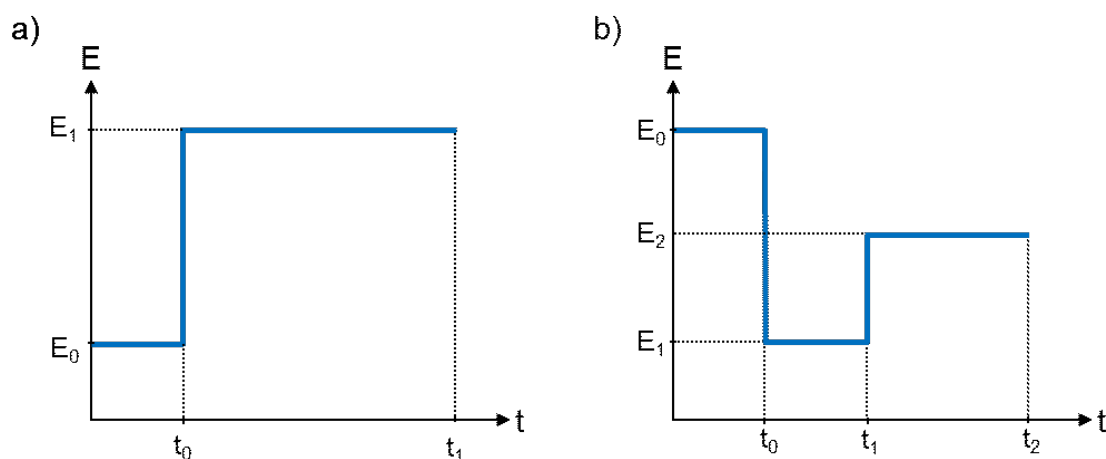


Figura 2.3: Esquemas de pulsos de potencial a) simple y b) doble.

Esta técnica permite un mayor control de las estructuras nanométricas formadas mediante la selección adecuada de los potenciales. En particular, esta técnica ha sido utilizada para la formación de nanohilos metálicos (nanoestructuras unidimensionales) sobre los bordes de escalón del HOPG. Esto se consigue con la aplicación de un pulso inicial anódico, el cual produce la oxidación de los planos de borde del sustrato, generando una activación selectiva sobre dicha zona. El efecto del pulso de oxidación es aumentar la densidad de nucleación a lo largo de los bordes de los escalones en relación con la densidad de nucleación en las terrazas. Seguidamente, el potencial  $E_1$  se establece con un valor lo suficientemente negativo para generar la formación de los núcleos metálicos durante un periodo muy corto de tiempo (pulso de nucleación). Finalmente, se impone el potencial  $E_2$ , menos negativo que el anterior, para producir el crecimiento de los núcleos durante un tiempo más prolongado (pulso de crecimiento). De esta forma se direcciona el crecimiento de los depósitos metálicos sobre los escalones del sustrato. Esta técnica se conoce como *electrochemical step-edge decoration* (ESED) y ha sido aplicada para la formación de nanoalambres de cobre, oro, níquel, paladio, entre otros [5].

## 2.2 Soluciones empleadas

Las distintas soluciones electrolíticas empleadas fueron preparadas con reactivos ultrapuros (Merck, Darmstadt) y agua tridestilada.

Para la electrodeposición de partículas de Cu fueron utilizadas soluciones con diferentes electrolitos soportes como se indica a continuación:

Solución (i): 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=4,66

Solución (ii): 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=0,95

Solución (iii): 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1,10

La electrodeposición de nanopartículas de Cd se llevó a cabo a partir de una única solución conformada por 2mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5,56).

La composición de la solución combinada para la co-deposición bimetálica Cu-Cd, conteniendo ambos iones, fue 1mM CuSO<sub>4</sub> + 2mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5,30).

Las mediciones de iones nitrato se realizaron empleando soluciones con distintas concentraciones de NaNO<sub>3</sub> (0,015 M - 0,20 M) con 0,10 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte (pH=5,75).

## 2.3 Electroodos

Las celdas electroquímicas utilizadas se componen de tres electrodos y un burbujeador, como la mostrada en la Figura 2.4. Previo a cada experimento, las soluciones contenidas en la celda fueron desaireadas mediante burbujeo con nitrógeno.

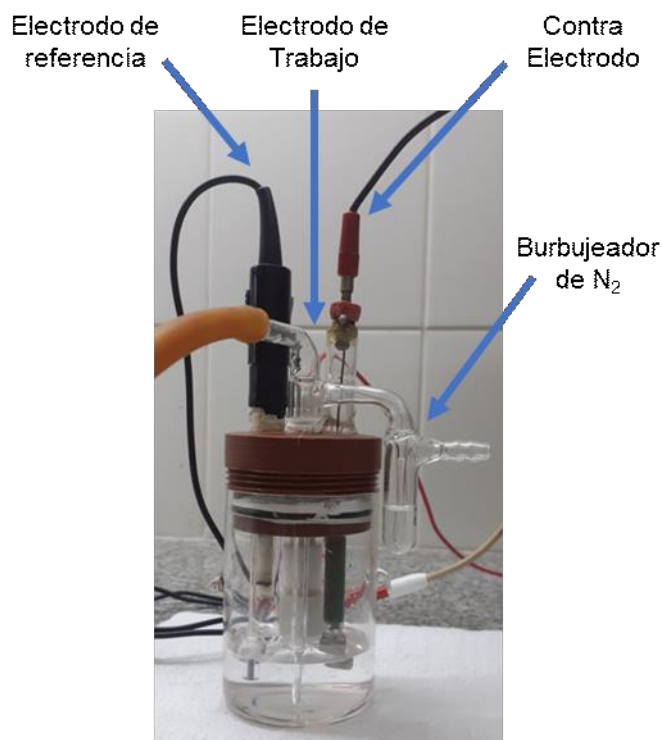


Figura 2.4: Celda electroquímica.

Se emplearon dos electrodos de trabajo distintos, un disco de carbón vítreo (CV) y una placa de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de grado SPi-2. Los mismos fueron utilizados con un soporte de Teflón, mostrado en la Figura 2.5. El HOPG deja un área expuesta de  $0,1633 \text{ cm}^2$ , mientras que el CV se presenta soportado a su vez en un disco de teflón, con un área expuesta a la solución de  $0,0794 \text{ cm}^2$ . La superficie del HOPG fue preparada previo a cada experimento mediante clivaje de las capas superiores mediante el uso de cinta adhesiva. En el caso del CV, la preparación de la superficie se logró a través de procesos sucesivos de pulido mecánico, con lijas de granulometría: 500, 1000, 1500, 2000 y  $2500 \mu\text{m}$ , y posteriormente, con pasta de alúmina de  $0,3 \mu\text{m}$ . Los electrodos fueron luego enjuagados con agua tridestilada, y llevados a la celda electroquímica.

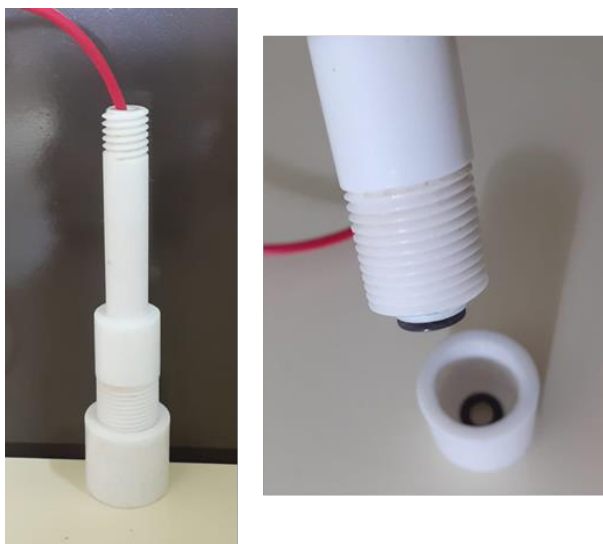


Figura 2.5: Soporte de electrodo de trabajo.

El contraelectrodo empleado fue una lámina de Pt de  $1 \text{ cm}^2$  y el electrodo de referencia de calomel saturado (ECS)  $\text{KCl}_{\text{sat}}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0$ . Todos los potenciales de la presente tesis están referidos al ECS, cuyo potencial es  $E^\circ_{\text{ECS}} = +0,241 \text{ V}$  vs ENH.

## 2.4 Microscopia electrónica de barrido

Los microscopios electrónicos son equipos de alta complejidad que utilizan un haz de electrones altamente energéticos y, mediante su ajuste con lentes electromagnéticas, logran formar imágenes de objetos de escala nanométrica.

Las imágenes obtenidas con esta técnica pueden brindar información morfológica y química de la superficie, resultando ser una técnica rápida y directa, siempre que la muestra sea conductora de la electricidad. En la Figura 2.6 se muestra un esquema simplificado del microscopio electrónico de barrido (SEM).

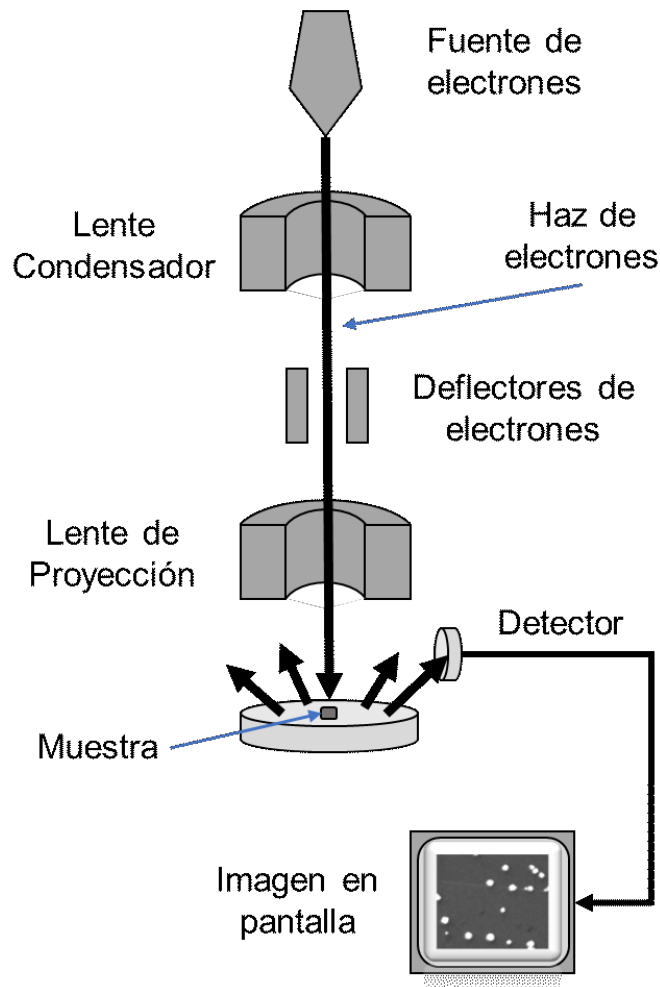


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento del SEM.

Cuando el haz de electrones, generado por la fuente, incide sobre la muestra se producen varios tipos de interacciones entre los electrones del mismo haz y los de los átomos de la muestra, siendo los principales fenómenos: electrones Auger, emisión de electrones secundarios (SE), retrodifundidos (BSE), emisión de rayos X y fluorescencia por rayos x. Los SE y los BSE son los que proveen la información para obtener las imágenes SEM. Específicamente, los SE son dispersados inelásticamente del átomo y se caracterizan por una baja energía. Estas propiedades hacen que puedan ser detectados por el instrumental solamente los SE que interactuaron con los átomos de los exteriores, proporcionando información de alta resolución de la topología superficial de la muestra [6].

Por su parte, los BSE son electrones desviados, producto de la interacción elástica con la nube electrónica de los átomos de la muestra. Dado que se

originan en las zonas más profundas del espécimen, tienen una mayor influencia con el número atómico, lo que puede brindar información sobre la variación de la composición de la muestra en distintas zonas.

Los rayos X generados durante el barrido del haz de electrones pueden ser utilizados para la caracterización, ya que muchos microscopios electrónicos cuentan con un detector que permite analizar la dispersión de rayos X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS o EDX). La emisión de rayos X se produce por el pasaje de un electrón de una capa electrónica a otra y, dado que la energía asociada a este proceso es discreta y específica de cada elemento, permite identificar los elementos que componen la muestra, es decir, un análisis químico elemental [7,8].

En la presente tesis, las muestras fueron analizadas empleando un microscopio LEO EVO 40 XVP integrado con un analizador EDS Oxford X-Max 50.

## 2.5 Microscopía por fuerzas atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es una técnica ampliamente utilizada para la obtención de imágenes superficiales de alta resolución, tanto para materiales conductores como aislantes. El equipo puede operar en ambientes aireados, de alto vacío, y en líquidos. Se basa en la interacción entre una sonda afilada y la superficie de la muestra de estudio. Las imágenes se toman escaneando la muestra en relación con la sonda mediante un sistema mecánico (piezoeléctrico) y digitalizando la desviación del cantiléver o el movimiento z del piezoeléctrico en función de la posición lateral x,y. Un esquema sintético del sistema se muestra en la Figura 2.7.

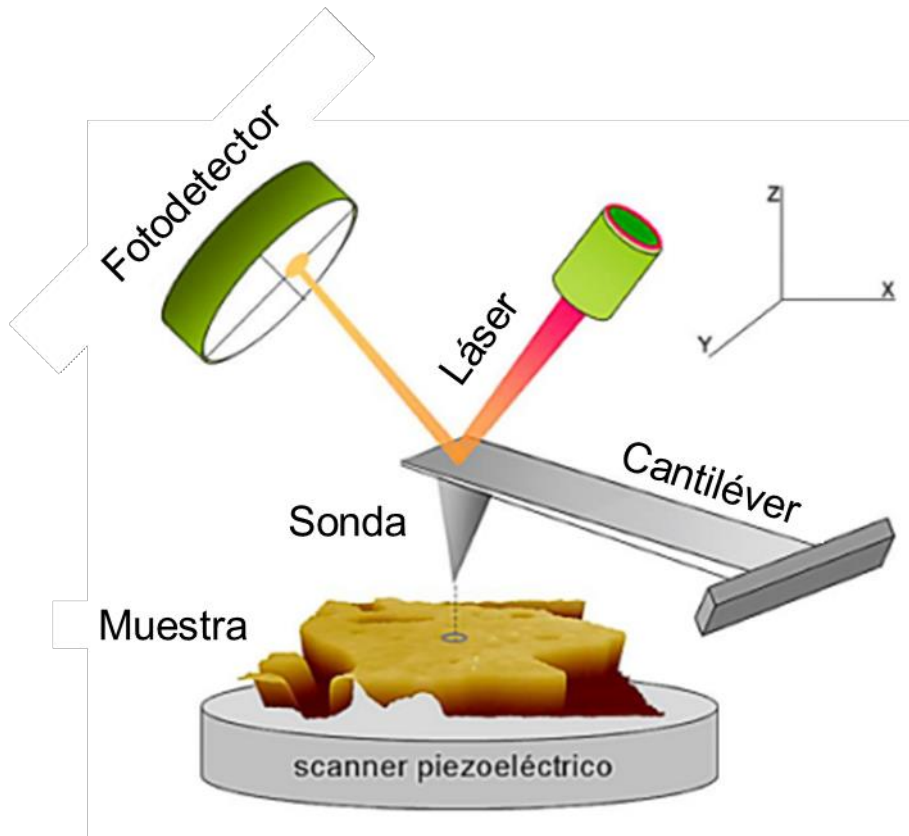


Figura 2.7: Esquema del funcionamiento del AFM.

La sonda se encuentra soportada por un cantiléver (palanca), sobre el cual incide un láser que envía la señal hacia un fotodetector, transmitiendo el movimiento de flexión y deflexión de la sonda, que servirá para la formación de la imagen [9,10].

El extremo de la sonda puede tener entre de 5 y 40 nm de radio y comúnmente son de silicio o nitruro de silicio de forma piramidal.

La base fundamental del movimiento de la sonda sobre la superficie se basa en las fuerzas interatómicas de atracción y repulsión con la muestra.

El AFM tiene tres modos de operación: de contacto, no contacto y *tapping*. En el primero, la punta está en contacto físico con la superficie en todo momento, por lo que la interacción sonda-muestra ocurre en el régimen repulsivo siendo predominantemente fuerzas repulsivas de van der Waals. La separación sonda-superficie es menor a 0,5 nm. Las ventajas de este modo son las siguientes: muy buena resolución, escaneo rápido de la superficie y adecuado para

superficies rugosas. La desventaja que posee es que puede dañar o deformar muestras blandas.

En el modo no contacto la sonda no toca la superficie de la muestra, el cantiléver oscila a medida que la sonda se acerca a la superficie de la muestra. Se producen interacciones de largo alcance entre los átomos de la sonda y la muestra, como las fuerzas atractivas de van der Waals y electrostáticas. La separación de la superficie de la sonda es de 0,1 a 10 nm. Como ventajas de este modo se pueden mencionar las siguientes: evita que la punta se pegue a la superficie, la fuerza ejercida sobre la superficie es baja, no produce daños en la sonda y la muestra. Como desventaja presenta una resolución más baja que en el modo contacto y se necesita una velocidad de escaneo menor.

Por último, en el *modo tapping*, la sonda vibra golpeando intermitentemente la superficie durante un periodo corto de tiempo. La separación de la superficie de la sonda es de 0,5 a 2 nm [1]. En este modo, se tiene una alta resolución para muestras que se pueden dañar fácilmente (muestras biológicas), pero se necesita una velocidad de escaneo menor. Los tres modos de operación de muestran en la Figura 2.8.

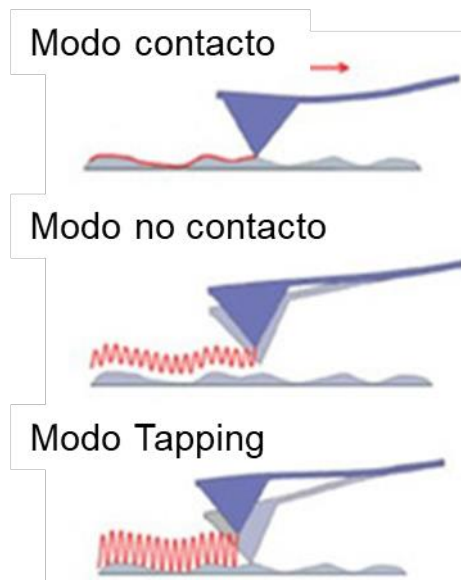


Figura 2.8: Modos de operación del AFM.

Las imágenes obtenidas en la tesis mediante esta técnica se llevaron a cabo en un microscopio AFM Nanoscope III (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) operado ex-situ en modo contacto.

## 2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una herramienta ampliamente utilizada en la ciencia de materiales para el análisis de la naturaleza química y la estructura electrónica de las superficies.

La técnica consiste en irradiar la muestra con rayos X blandos (con energías menores a 6 keV), lo que provoca la emisión de electrones desde la capa más externa de átomos de la muestra. Mediante un espectrómetro se mide la energía cinética de los electrones expulsados, generando un espectro donde se observan picos discretos correspondientes a la ionización de los orbitales atómicos cercanos al núcleo. A partir de estos resultados, se puede determinar la composición elemental de la superficie, así como también obtener información sobre el estado de oxidación de los elementos presentes.

La transferencia completa de la energía de los rayos X incidentes, la cual resulta en la emisión del fotoelectrón, se puede expresar a través de la ecuación 2.1:

$$h\nu = E_c + E_b + \phi_{espec.} \quad (2.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es frecuencia de los rayos X incidentes,  $E_c$  es la energía cinética del electrón emitido,  $E_b$  es la energía de enlace del electrón (una medida que indica qué tan fuerte está unido al átomo al orbital) y  $\phi_{espec.}$  es la función de trabajo del espectrómetro (valor constante).

Reordenando la ecuación 2.1 se puede obtener la energía de enlace del electrón, ecuación 2.2, mediante la medición de la energía cinética, ya que  $h\nu$  y  $\phi_{espec.}$  son valores conocidos.

$$E_b = h\nu - E_c - \phi_{espec.} \quad (2.2)$$

De esta forma se obtiene el espectro de intensidades de la energía cinética de los fotoelectrones expulsados de la muestra.

El valor los picos obtenidos en el espectro es característico de cada elemento y, específicamente, del orbital del cual los fotoelectrones fueron expulsados, mientras que la intensidad está relacionada con la concentración de ese elemento.

Cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando una vacante o hueco, un electrón de un nivel de energía externo puede cubrir esa vacante, resultando en un exceso de energía. Este exceso de energía discreta puede ser liberado mediante dos procesos: fluorescencia de rayos X o emisión de un electrón Auger. El primero no es detectable en el espectro, mientras que los electrones Auger sí lo son. La ubicación del pico correspondiente a los electrones Auger en el espectro cambia según la fuente de rayos X utilizada, lo que puede resultar conveniente para separar picos del espectro cuando se producen superposiciones. En la Figura 2.9 se presentan esquemáticamente los fenómenos descritos [11].

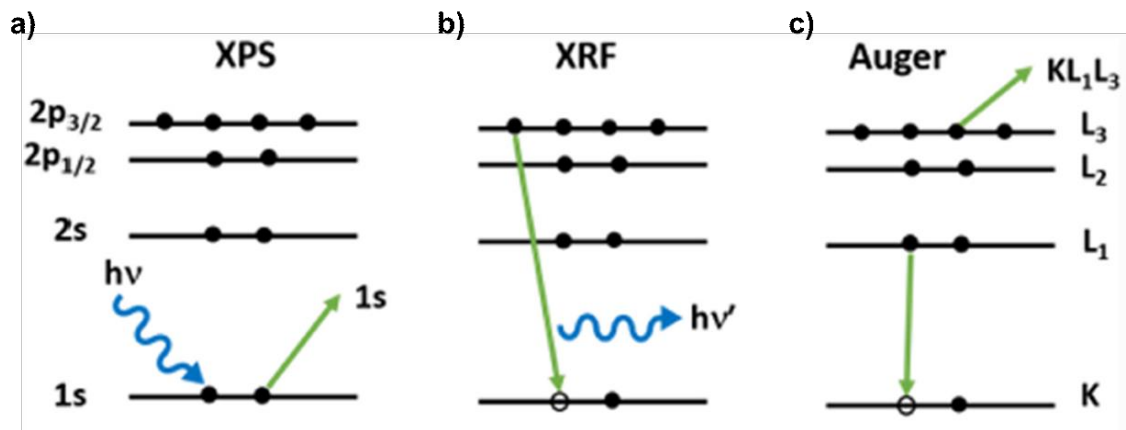


Figura 2.9: Los procesos resultantes de la incidencia de rayos X sobre una superficie: (a) la emisión de un fotoelectrón, (b) la fluorescencia de rayos X y (c) la emisión de un electrón Auger.

Para la identificación de los picos en el espectro de energías se debe tener en cuenta no solo la ubicación, sino también las formas, las intensidades relativas y los corrimientos de picos característicos, los cuales puede proveer información sobre la química del material como la existencia de óxidos o aleaciones [12].

El análisis del sistema bimetálico Cu-Cd/HOPG de la presente tesis se realizó en un equipo PHI modelo 548 ESCA/Auger con una presión base en la cámara de análisis de  $5,0 \times 10^{-9}$  Torr. Un ánodo de aluminio, operado a 300 Watt con una corriente de emisión de 20 mA, se utilizó como fuente de rayos x. Para la calibración se utilizó la señal de C 1s, para el enlace C-C, a 285 eV de energía de ligadura. La resolución instrumental del equipo fue de 0,5 eV. La

deconvolución de las señales se realizó mediante suma de funciones Gaussianas-Lorentzianas y sustracción de fondo tipo Shirley.

## 2.7 Referencias Capítulo 2

- [1] O. A. Oviedo, L. Reinaudi, S. G. García, E. P. M. Leiva. Underpotential deposition. Monographs in Electrochemistry. Springer. (2016).
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [3] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson. Instrumental methods in electrochemistry. Elsevier. (2001).
- [4] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition. VCH: Weinheim. (1997).
- [5] E.C. Walter, M.P. Zach, F. Favier, B.J. Murray, K. Inazu, J.C. Hemminger, R.M. Penner. ChemPhysChem. 4-2 (2003) 131-138.
- [6] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer. (2017).
- [7] J. Goodhew, F.J.Humphreys, R. Beanland. Electron microscopy and Analysis. Taylor & Francis. (2001).
- [8] D.B. Williams, C.B. Carter. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. Springer. (2009).
- [9] B. Bhushan. Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology. Springer Verlag. (2011).
- [10] Agilent Technologies Inc.. Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide. (2009).
- [11] F.A. Stevie, C.L. Donley. J. Vac. Sci. Techol, A 38-6 (2020) 063204.1-063204.20.
- [12] H. Piao, N.S. McIntyre. Surf. Sci. 421-3 (1999) L171-L176.

# Capítulo 3:

## Resultados y Discusión

### 3 Resultados y Discusión

El desarrollo completo de los ensayos y análisis realizados se expone en el presente capítulo. En primer lugar, se realiza la caracterización de los sustratos utilizados, seguida del estudio de la electrodeposición sobre HOPG y CV, de Cu y Cd en forma individual. Luego, se analiza la factibilidad de preparar, mediante técnicas electroquímicas, los depósitos bimetálicos Cu-Cd sobre ambos sustratos. Por último, se evalúa el desempeño de los distintos sistemas formados como electrocatalizadores para la reducción de iones nitrato en solución.

#### 3.1 Caracterización de los sustratos carbonosos

El carbono es uno de los elementos más versátiles de la tabla periódica, siendo capaz de adoptar muchas estructuras estables. El interés científico y tecnológico por nuevas estructuras de carbono ha aumentado en las últimas tres décadas, partiendo del desarrollo de fullerenos en 1990 [1] y posteriormente, favorecido por el avance en los métodos teóricos destinados a la búsqueda de nuevas estructuras de materiales [2]. Como resultado se han registrado, hasta abril del 2023, 703 estructuras cristalinas tridimensionales estables o metaestables para carbono puro [3].

La condición alotrópica del elemento es posible ya que el carbono presenta diferentes estados de hibridación de tipo  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , lo que le permite formar múltiples enlaces covalentes fuertes, tanto con otros átomos de carbono como con otras especies atómicas. Esto genera una diversidad de materiales con propiedades específicas (químicas, mecánicas y eléctricas) y diferentes entre sí, que le brinda la potencialidad de uso en un amplio espectro de aplicaciones [2,4]. En la Figura 3.1 se muestran esquemas de las estructuras de los alótropos más comunes del C.

Los materiales clásicos a base de C son el grafito y el diamante. El primero se destaca por su condición de conductor eléctrico y baja reactividad química, por lo que se ha extendido su uso en dispositivos eléctricos y como electrodo en celdas electroquímicas. Los átomos poseen hibridación  $sp^2$ , por lo que cada uno se enlaza a 3 átomos formando láminas de hexágonos (grafenos), quedando los

electrones  $\pi$  deslocalizados por encima y por debajo de las láminas, y comportándose, por su movilidad, como un gas de electrones bidimensional. De esta forma, se hace posible la conducción de la electricidad sobre el plano xy, contrariamente a lo que ocurre en la dirección del eje z, en la cual el material se comporta más como un aislante. Las láminas o capas de grafeno están apiladas en la dirección z y solo hay interacciones débiles de Van der Waals entre ellas.

El diamante es uno de los materiales más duros que se conocen, y es empleado principalmente en la elaboración de objetos de joyería y en cabezales de perforación para la industria del petróleo [5]. Se encuentra en forma natural y, también se puede sintetizar industrialmente a partir de grafito a altas presiones. Este material está compuesto por enlaces covalentes simples C-C de átomos de carbono  $sp^3$  tetraédricos. Es altamente transparente, está caracterizado por una alta conductividad térmica y eléctricamente se comporta casi como un aislante que, cuando se dopa, presenta propiedades semiconductoras.

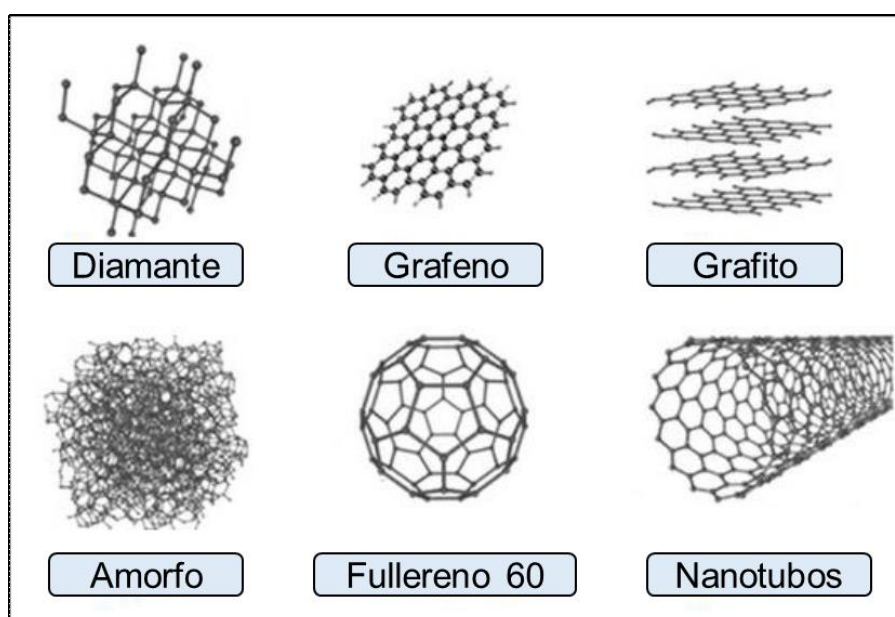


Figura 3.1: Estructuras alotrópicas del C.

La obtención de las diferentes estructuras que han sido desarrolladas en los últimos años, como los fullerenos (0D) y nanotubos (1D), se logra mediante procedimientos que involucran condiciones de alta temperatura y presión.

Dentro de la familia de los fullerenos, el fullereno  $C_{60}$  es el representante más abundante. Su estructura posee 12 pentágonos ubicados alrededor de los vértices de un icosaedro y 20 anillos hexagonales ubicados en los centros de las caras de los icosaedros. La molécula  $C_{60}$  recibió el nombre de "*Buckminsterfullerene*" en honor al arquitecto Buckminster Fuller, quien diseñó las cúpulas geodésicas. Los fullerenos pueden usarse, entre otras aplicaciones, como lubricantes (si se los modifica químicamente), en fotolitografía (cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta), y tienen propiedades de superconducción eléctrica a temperaturas desde 10 a 40K.

Por otra parte, los nanotubos de carbono son nanoestructuras únicas que pueden considerarse conceptualmente como un prototipo de cable cuántico unidimensional (1D). El componente fundamental de los nanotubos de carbono es el nanotubo de carbono muy largo de pared simple, cilíndrico, de un átomo de espesor de pared y decenas de átomos alrededor de la circunferencia (diámetro típico  $\sim 1,4$  nm). Las pequeñas dimensiones, la resistencia y las notables propiedades físicas de estas estructuras, las convierten en un material único con una amplia gama de aplicaciones, como, por ejemplo, en el campo de la electrónica y la electroquímica, como refuerzos mecánicos en materiales de alto rendimiento, como nanosondas en metrología e investigaciones biológicas y químicas, y como plantillas para la creación de otras nanoestructuras.

A continuación, se realiza una descripción de las estructuras y propiedades del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y el carbón vítreo (CV). Estos materiales fueron utilizados como electrodos en las experiencias electroquímicas desarrolladas en la presente tesis, sobre los cuales se obtuvieron los depósitos metálicos.

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

El HOPG tiene una superficie extremadamente plana y ordenada, lo que le da una gran estabilidad electroquímica y hace que sea ideal para la investigación en la electroquímica de superficies (estudios de electrodeposición, modificación superficial, electrocatálisis).

La estructura del HOPG, basada en grafito, presenta sus cristales en escala micrométrica orientados en la misma dirección cristalográfica [6]. El tamaño de

los cristales individuales puede variar entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Esta disposición forma morfologías de plano de borde y de plano basal, las cuales poseen diferentes propiedades. Los planos de borde tienden a exhibir una cinética de electrodo considerablemente más rápida que la superficie basal y, como consecuencia son sitios preferenciales para los procesos electroquímicos [7].

Este comportamiento puede atribuirse a la alta densidad local de estados electrónicos (LDOS) en los bordes de escalón o a la catálisis debido a grupos funcionales específicos de la superficie.

La síntesis del HOPG involucra el proceso de pirólisis de hidrocarburos, en donde inicialmente se obtiene el grafito pirolítico, y posteriormente, mediante recocido prolongado a muy alta temperatura (superiores a  $3000^\circ\text{C}$ ) y bajo una presión uniaxial se convierte en grafito pirolítico altamente orientado, obteniéndose un material puro, ordenado y con baja densidad de defectos superficiales [2].

En la Figura 3.2 se presenta un esquema de la estructura del HOPG, donde se muestra que las láminas de grafeno siguen un patrón de apilamiento alternativo ABAB [8] formando un ordenamiento de tipo “panal de abejas”.

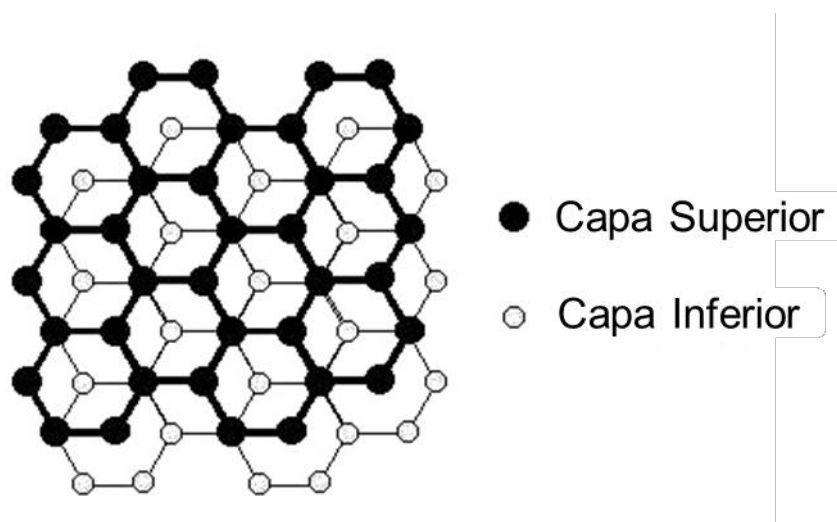


Figura 3.2: Esquema representativo de la estructura del HOPG.

Como fue mencionado, el material presenta una importante estabilidad electroquímica, la cual se comprobó mediante el voltamperograma cíclico mostrado en la Figura 3.3. Se puede observar que el electrodo, sumergido en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , no presenta respuestas significativas en el rango de

potenciales analizado, exceptuando la caída de corriente en el extremo catódico vinculada con la reacción de evolución de  $H_2$ , y el comienzo de la oxidación de la superficie en el extremo anódico. La amplia ventana de potencial resultante es una de las razones del uso generalizado de materiales de carbono para electrodos.

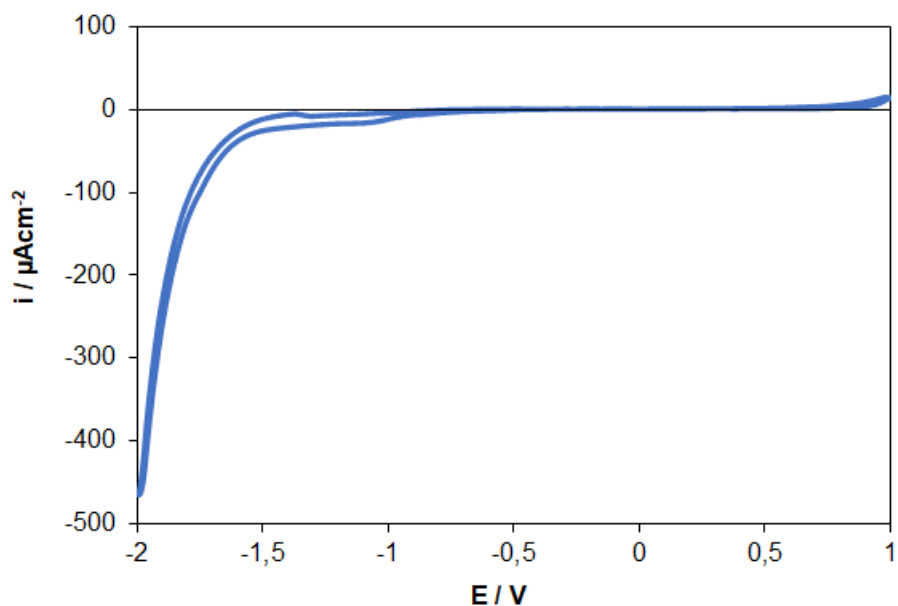


Figura 3.3: Voltamperograma cíclico del sustrato de HOPG en 0,10 M  $Na_2SO_4$ .  
 $|dE/dt|=20 mVs^{-1}$ .

La Figura 3.4 muestra imágenes de AFM ex-situ de la superficie del electrodo de HOPG (vistas superior y tridimensional), observándose que la misma está constituida por terrazas planas separadas por escalones de un átomo o unos pocos átomos de altura. La estructura escalonada del HOPG resulta ideal para la formación de nanoalambres por electrodeposición.

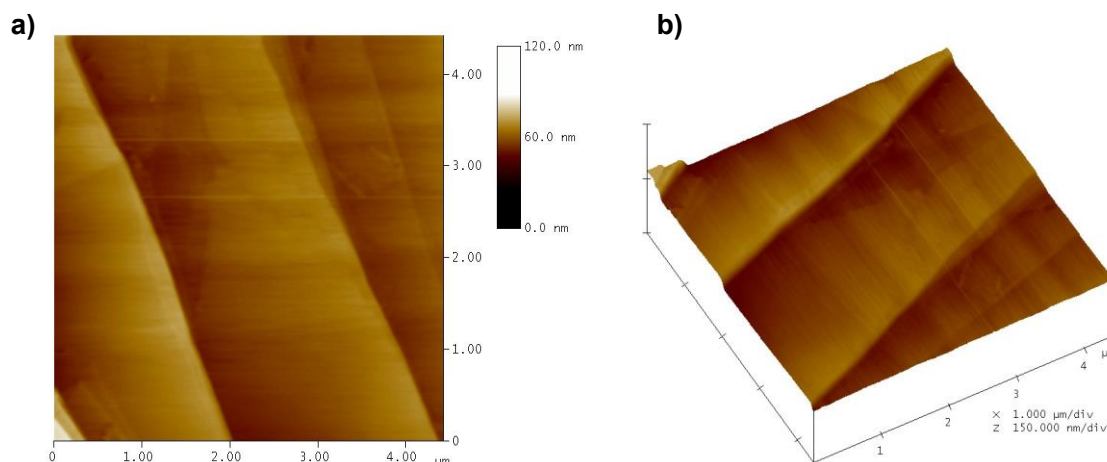


Figura 3.4: Imágenes AFM de HOPG: a) vista superior, b) vista tridimensional.

### 3.1.2 Carbón vítreo (CV)

El CV es un material amorfo con una estructura desordenada, resistente a la corrosión y químicamente inerte, por lo que, gracias a sus propiedades, es el más utilizado en aplicaciones electrocatalíticas [8].

La síntesis del CV se realiza mediante el tratamiento térmico del poliacrilonitrilo o resina fenólica, bajo presión a temperaturas entre 1000 y 3000 °C. El proceso provoca la expulsión de átomos de otras especies dejando prácticamente intacta la cadena principal del polímero. El desarrollo completo del mecanismo puede demorar días [8].

El aumento en el tiempo y en la temperatura de recocido aumenta la conductividad eléctrica del material, debido a que crece la proporción de átomos de C con hibridación  $sp^2$  por sobre la cantidad de átomos con hibridación  $sp^3$ , entendiéndose que, como se explicó anteriormente, la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados es responsable de la conductividad eléctrica [9].

La microestructura del CV se muestra en la Figura 3.5. La misma está formada por una serie de cintas entrelazadas con dimensiones  $L_c$  y  $L_a$ , siendo sus valores típicos cercanos a 15 y 50 Å, respectivamente. La estructura contiene planos basales y planos de borde, como se indica en la figura, al igual que el HOPG.

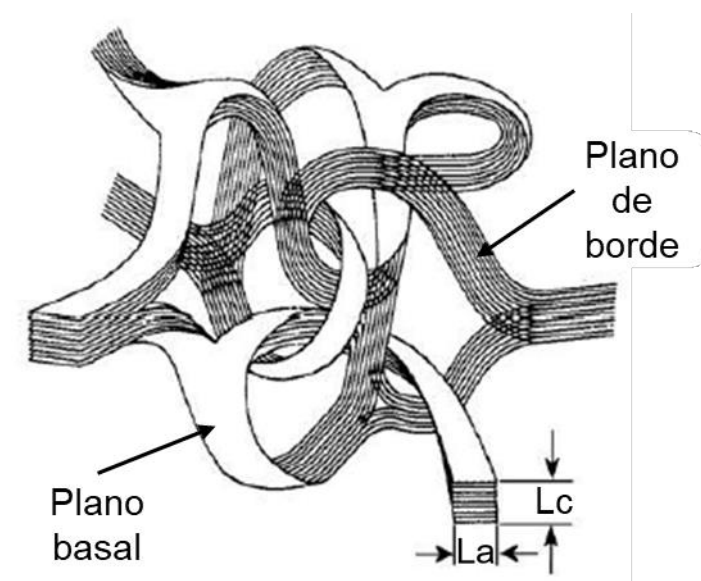


Figura 3.5: Esquema representativo de la estructura del CV [9].

El tratamiento térmico implementado en la síntesis del CV no solo elimina los átomos que no son de C del seno del material, sino que también se ha comprobado que origina distintos tipos de grupos funcionales de carbono-oxígeno en los planos del borde gráfico de la superficie [8,10].

La densidad del CV es menor a la del HOPG, debido a que su estructura contiene espacios vacíos. Sin embargo, es impermeable a gases y líquidos, por lo que se deduce que los huecos existentes son pequeños y no están conectados [11]. Su microestructura es estable y si bien contiene una alta densidad de defectos, es resistente a la propagación de grietas. A diferencia del HOPG, dicha microestructura es isotrópica y homogénea en todo el volumen, por lo que la misma microestructura desordenada está presente independientemente de cuántas capas se eliminen mediante el pulido mecánico.

La estabilidad electroquímica del electrodo de CV se verificó mediante voltamperometría cíclica en la solución blanco ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), al igual que para el caso del HOPG. Los resultados voltamperométricos se muestran en la Figura 3.6, evidenciándose solo la reacción de evolución de  $\text{H}_2$  a valores de potencial más negativos [12]. De esta forma se comprueba, análogamente a lo descrito para el HOPG, que sobre la superficie de CV no ocurren otros procesos redox o de adsorción en la región de potenciales donde se efectuará la electrodeposición de los metales.

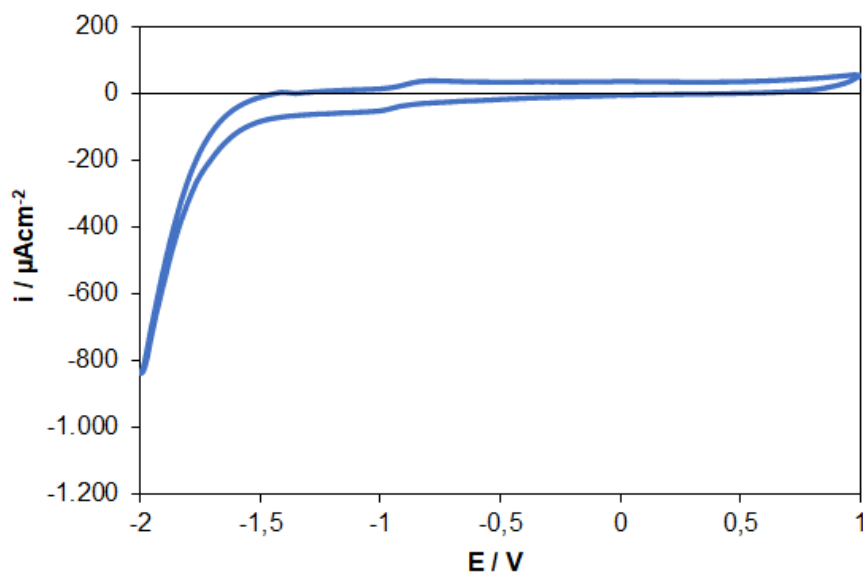


Figura 3.6: Voltamperograma cíclico del CV en 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $|dE/dt|=20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Las imágenes de la Figura 3.7 corresponden a la superficie del sustrato de CV obtenida mediante la técnica AFM ex-situ.

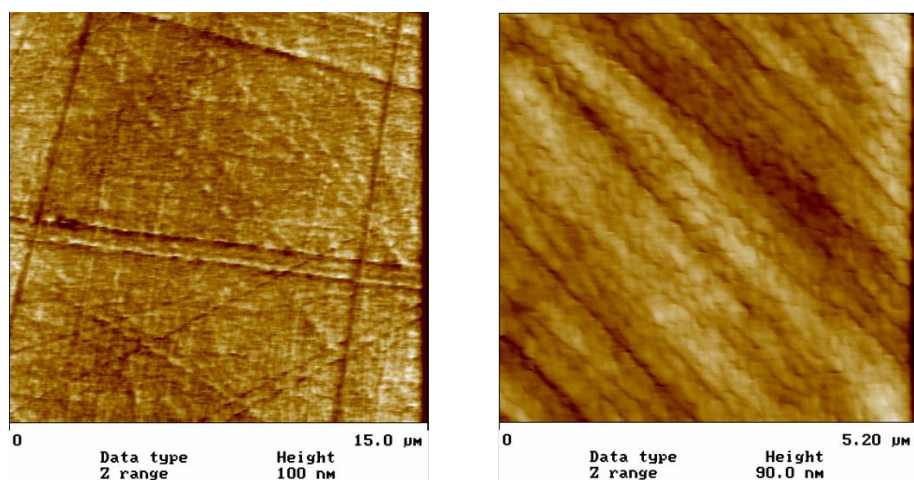


Figura 3.7: Imágenes AFM ex-situ de la superficie de CV pulido

Las superficies exhiben una superficie rugosa y, además, pueden evidenciarse líneas originadas por el procedimiento de pulido. Se puede notar mayor rugosidad que en la superficie del sustrato de HOPG.

## 3.2 Sistemas Cu/HOPG

En primer lugar, se estudió la electrodeposición de Cu sobre los sustratos carbonosos (HOPG y CV). Mediante técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se analizó la influencia del electrolito soporte en el proceso de reducción. Los sistemas de nanopartículas obtenidas fueron caracterizados mediante SEM. Por último, se realizó un estudio basado en cálculos computacionales aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para determinar la factibilidad de formar nanoalambres de Cu sobre los bordes de escalón del HOPG.

### 3.2.1 Voltamperometría cíclica

Teniendo en cuenta que la composición de la solución electrolítica es uno de los factores que puede producir cambios en la cinética de la electrodeposición, como así también en el tipo de crecimiento y la morfología de los depósitos, se evaluó, en una primera etapa, mediante voltamperometría cíclica, el efecto del electrolito soporte en la electrodeposición de cobre sobre electrodos de HOPG. Para ello se emplearon las siguientes soluciones: 1mM CuSO<sub>4</sub> (solución base) + (i) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (ii) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (iii) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la Figura 3.8 se observa la respuesta voltamperométrica para las tres soluciones estudiadas, en la región de potenciales  $-0,70 \leq E/V \leq 0,30$ , presentando características similares. En los tres casos se evidenció el cruce de las ramas anódicas y catódicas, formando un lazo de histéresis característico de procesos de nucleación tridimensional y crecimiento controlado por difusión.

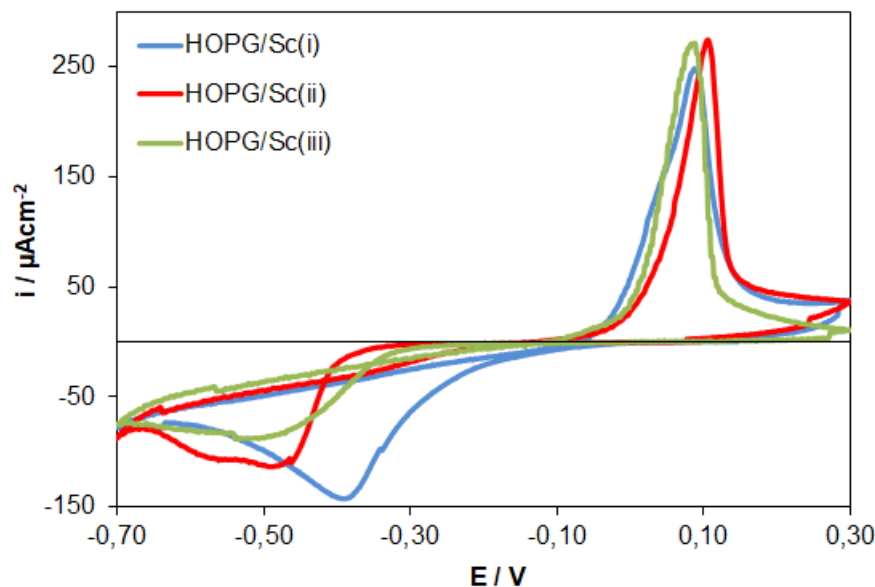


Figura 3.8: Voltamperogramas cíclicos para los sistemas HOPG/ 1mM CuSO<sub>4</sub> con distintos electrolitos soportes (i) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (ii) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (iii) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. |dE/dt|=10 mV/s.

Durante el barrido catódico, se puede observar un pico de densidad de corriente correspondiente a la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> sobre el sustrato. Es importante destacar que existen diferencias evidentes en este pico según el electrolito soporte utilizado. Para el caso del uso de 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte, la reducción se produce a valores de potencial más positivos que en los otros dos casos, comenzando en  $E \cong 0$  V y alcanzando el valor de densidad de corriente máxima en  $E = -0,39$  V. Este comportamiento puede explicarse debido a que la presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aumenta la conductividad eléctrica de la solución y, por lo tanto, la migración de iones Cu<sup>2+</sup> hacia la superficie del HOPG se ve favorecida. La conductividad medida de esta solución es de 15,71 mS/cm.

La deposición del metal a partir de la solución conteniendo 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, comienza en un valor de potencial cercano a -0,18 V alcanzando el máximo de corriente en  $E = -0,49$  V. Esta diferencia puede ser entendida teniendo en cuenta la distribución de especies en solución, por medio de la cual el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que se disocia, en soluciones acuosas, en H<sup>+</sup> y iones HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> a pH muy ácidos [13], y los iones SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> provenientes de la sal, forman iones bisulfato, disminuyendo así la concentración de H<sup>+</sup>, y reduciendo la conductividad eléctrica. Sin embargo, éste no sería el caso en estudio, debido a que la concentración de sulfato de cobre

es muy baja y los iones  $H^+$  siguen siendo el principal contribuyente a la conductividad de la solución. Esto se comprobó con mediciones de conductividad que arrojó un valor de 45,1 mS/cm.

Por lo tanto, con respecto al comportamiento observado, se infiere que parte de los iones  $SO_4^{2-}$  pueden adsorberse sobre la superficie del sustrato carbonoso reduciendo los sitios activos para la formación de los núcleos de Cu. Esta suposición se basa en publicaciones previas de distintos autores. Ghodbane y col. [14] demostraron que la electrodeposición de Cu sobre HOPG en presencia de  $CuSO_4$  en 1,8 M  $H_2SO_4$ , induce la codeposición de iones sulfato. Además, los resultados obtenidos utilizando la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, revelaron un aumento de la masa de Cu depositado mayor que la esperada por la ley de Faraday, confirmando la adsorción específica de los aniones durante la deposición metálica. Este fenómeno fue confirmado también por mediciones de espectroscopías de energía dispersiva de rayos X y fotoelectrónica de rayos X.

Por otro lado, Vázquez-Arenas y col. [15], demostraron mediante el análisis de los resultados de disco rotante y transientes potencioestáticos, que la modificación en el mecanismo de reducción de  $Cu^{2+}$  a partir de una solución 0,1M  $CuSO_4$  con la adición de  $H_2SO_4$  para obtener 1M de  $SO_4^{2-}$  y ajustando el pH a 3, con respecto a la misma solución pero conteniendo 0,1M  $ClO_4^-$ , se debe probablemente a la adsorción de  $SO_4^{2-}$  sobre el sustrato de carbón vítreo, porque disminuye la actividad de iones y aumenta el sobrepotencial de concentración de  $Cu^{2+}$ .

Danilov y col. [16] investigaron los estadios iniciales de la electrodeposición de cobre mediante voltamperometría cíclica sobre un electrodo rotante y estacionario de disco-anillo de carbón vítreo, a partir se electrolitos con distintos grados de acidez y demostraron que la velocidad de deposición de Cu en la solución de pH=0,3 es más baja que para una solución débilmente ácida de pH=3,7, a expensas de la adsorción de iones sulfato sobre el sustrato y también sobre los cristalitos formados.

Por lo tanto, se puede concluir que para la solución 1mM  $CuSO_4$  + 0,10 M  $H_2SO_4$ , la absorción de aniones sulfatos sobre la superficie del sustrato [14] y

sobre los depósitos de cobre formados [16], junto con la acidez de la solución, haría necesario la aplicación de un mayor sobrepotencial para llevarse a cabo la deposición.

Para la solución conteniendo el electrolito soporte combinado, 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si bien su conductividad es de 49,6 mS/cm, mayor que la de las otras dos soluciones empleadas, se alcanza el pico máximo de reducción del metal a potenciales más negativos, E=-0,52 V, obteniéndose, además, un valor de corriente máxima menor (i<sub>pico</sub>=87,88 μAcm<sup>-2</sup>). En este caso, el proceso de nucleación de Cu se ve retrasado debido a que esta solución electrolítica provee más aniones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a la interfase del electrodo y consecuentemente, puede asumirse que el efecto de la adsorción de sulfato se encuentra aún más marcado porque los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provenientes del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, incrementan la concentración de los aniones adsorbidos en la superficie, bloqueando más sitios para la deposición de Cu.

Los valores de E<sub>pico</sub> e i<sub>pico</sub> para las tres soluciones electrolíticas estudiadas se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Potenciales y densidades de corriente del pico para la deposición de Cu a partir de 1 mM CuSO<sub>4</sub> conteniendo los tres electrolitos soporte.

Electrolito Soporte	0,10 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,10 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
E <sub>pico</sub> / V	-0,389	-0,494	-0,519
i <sub>pico</sub> / μAcm <sup>-2</sup>	-142,68	-112,68	-87,88

Durante el barrido anódico, se evidencia un pico de densidad de corriente bien definido correspondiente a la oxidación del cobre previamente depositado, cuyo máximo aparece prácticamente al mismo potencial (0,088 ≤ E/V ≤ 0,108) en los distintos medios. Se puede notar que las diferencias entre los electrolitos soportes no influye en la oxidación del cobre, ya que los sulfatos no interfieren en el proceso anódico en el cual el Cu<sup>0</sup> depositado vuelve a la solución como ion Cu<sup>2+</sup>.

Con el objetivo de determinar el tipo de control que predomina en la reacción de deposición de iones Cu<sup>+2</sup> sobre HOPG, se llevó a cabo una serie de

voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido para cada solución electrolítica. En la Figura 3.9 se presentan los resultados voltamperométricos correspondientes a las soluciones (i), (ii) y (iii), respectivamente. Se puede observar, en todos los casos, el desplazamiento del pico catódico hacia valores de potencial más negativos y a mayores valores de corriente con el aumento de la velocidad de barrido de potencial.

Para la solución conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la respuesta voltamperométrica mostró un solo pico de reducción de Cu en todas las velocidades de barrido empleadas (Figura 3.9.a), mientras que, en los gráficos correspondientes a los electrolitos soportes que contienen ácido (Fig. 3.9.b y c), se pueden detectar dos picos catódicos para algunas velocidades de barrido. Generalmente, en medios no complejantes para la especie electroactiva, se evidencia un solo pico catódico como resultado del proceso de la electroreducción de  $\text{Cu}^{2+}$ , y se acepta que ocurre en una etapa global vía 2 electrones. Sin embargo, es bien sabido que, en medio ácido, la electrodeposición de Cu puede considerarse que ocurre en dos etapas consecutivas de transferencia de electrones a través de la especie  $\text{Cu}^+$  como intermediario soluble [15], el cual es inestable, y son las siguientes:



Por lo tanto, se puede inferir que el primer pico estaría asociado a la formación del Cu(I), soluble e inestable, y el segundo pico es atribuido al proceso de reducción del intermediario a Cu metálico. Este último fue el utilizado para el análisis difusional.

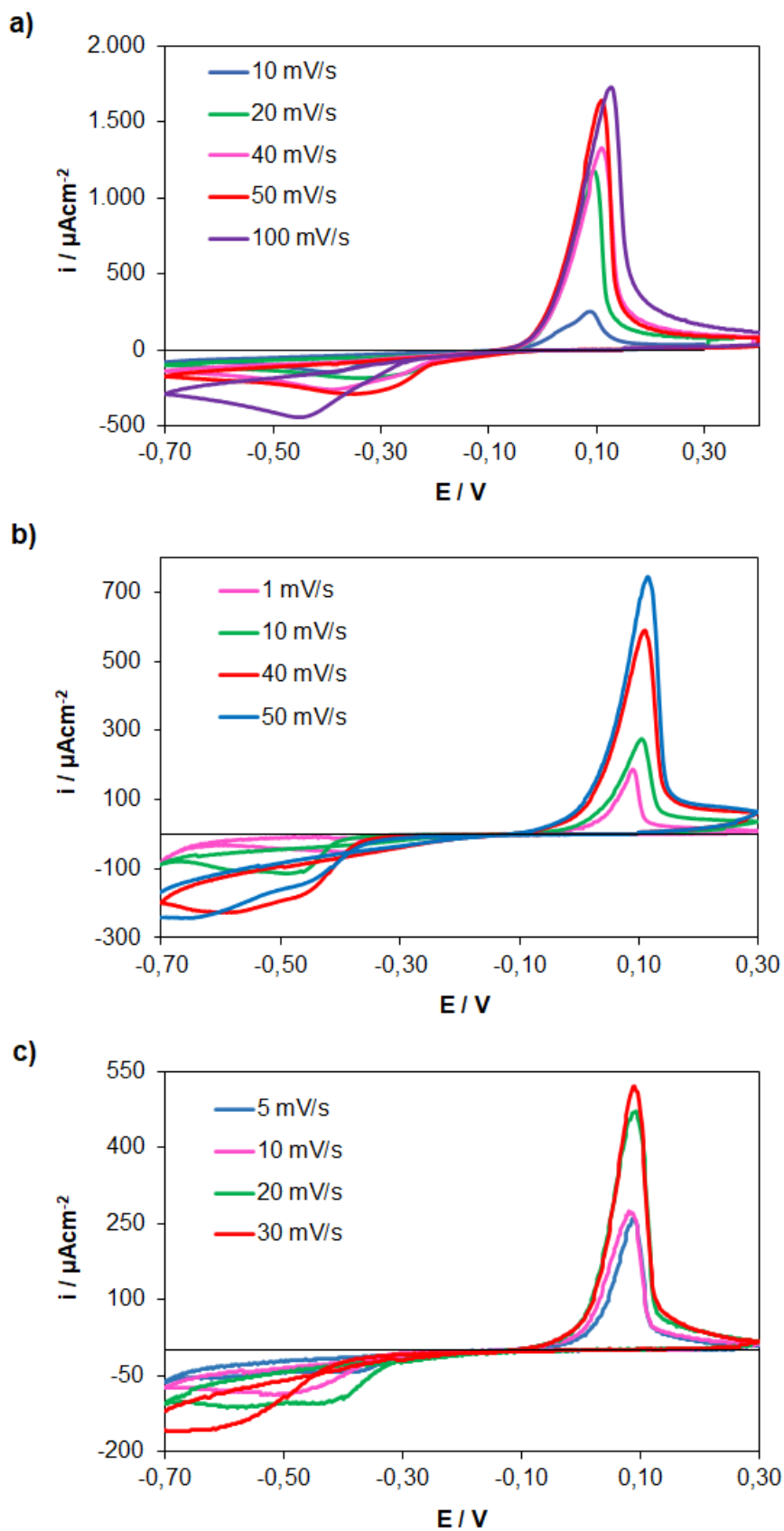


Figura 3.9: Series de voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido del sistema HOPG/ 1mM CuSO<sub>4</sub> + a) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y c) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A partir de los resultados obtenidos, se comprobó la relación lineal entre el valor de corriente del pico catódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como se muestra en la Figura 3.10. El ajuste lineal para las tres soluciones electrolíticas indica que el proceso de electrodeposición está controlado por difusión [17-19].

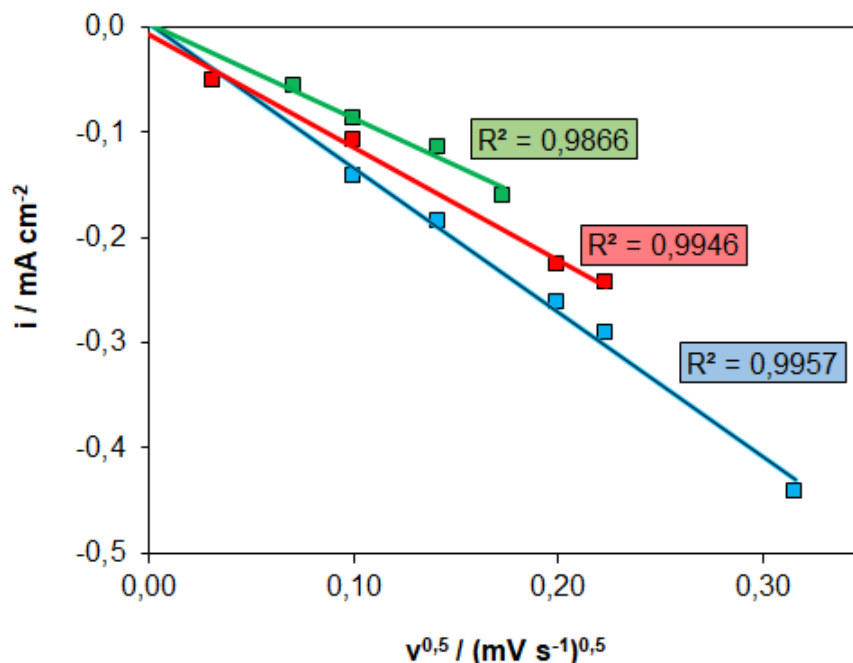


Figura 3.10: Relación entre la densidad de corriente del pico catódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para las soluciones 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (azul), 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (roja) y 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (verde).

La proporcionalidad de la corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se obtiene resolviendo las ecuaciones diferenciales propuestas por la segunda ley de Fick, las cuales predicen la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo, empleando además la ecuación de Nernst y planteando condiciones iniciales y de borde adecuadas [17].

### 3.2.2 Cronoamperometría

Con el fin de obtener información sobre la cinética del proceso de electrodeposición de Cu sobre HOPG, se llevaron a cabo transitorios de corriente a distintos valores de potencial, en cada medio electrolítico. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.11. En todos los casos, los pulsos potencioestáticos mostraron características típicas de un comportamiento

de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Inicialmente se observa un aumento de la corriente, el cual está relacionado con la formación y el crecimiento de núcleos discretos de Cu, hasta alcanzar un valor de corriente máximo que se asocia con el solapamiento de las zonas de difusión entre los núcleos adyacentes. Finalmente, la corriente comienza a disminuir, guardando la relación inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, como establece la ecuación de Cottrell [20].

En el caso de la solución conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte (Figura 3.11 a), se observan mayores valores de densidad de corriente para las mismas zonas de potencial (antes del máximo de corriente, en el pico y luego del pico de corriente), registrándose el máximo del corriente a menores tiempos de deposición, en comparación con las otras soluciones (Figura 3.11 b y c). Este efecto se puede asociar la mayor adsorción de aniones sulfatos sobre la superficie que se presenta en las soluciones con ácido, como se mencionó anteriormente.

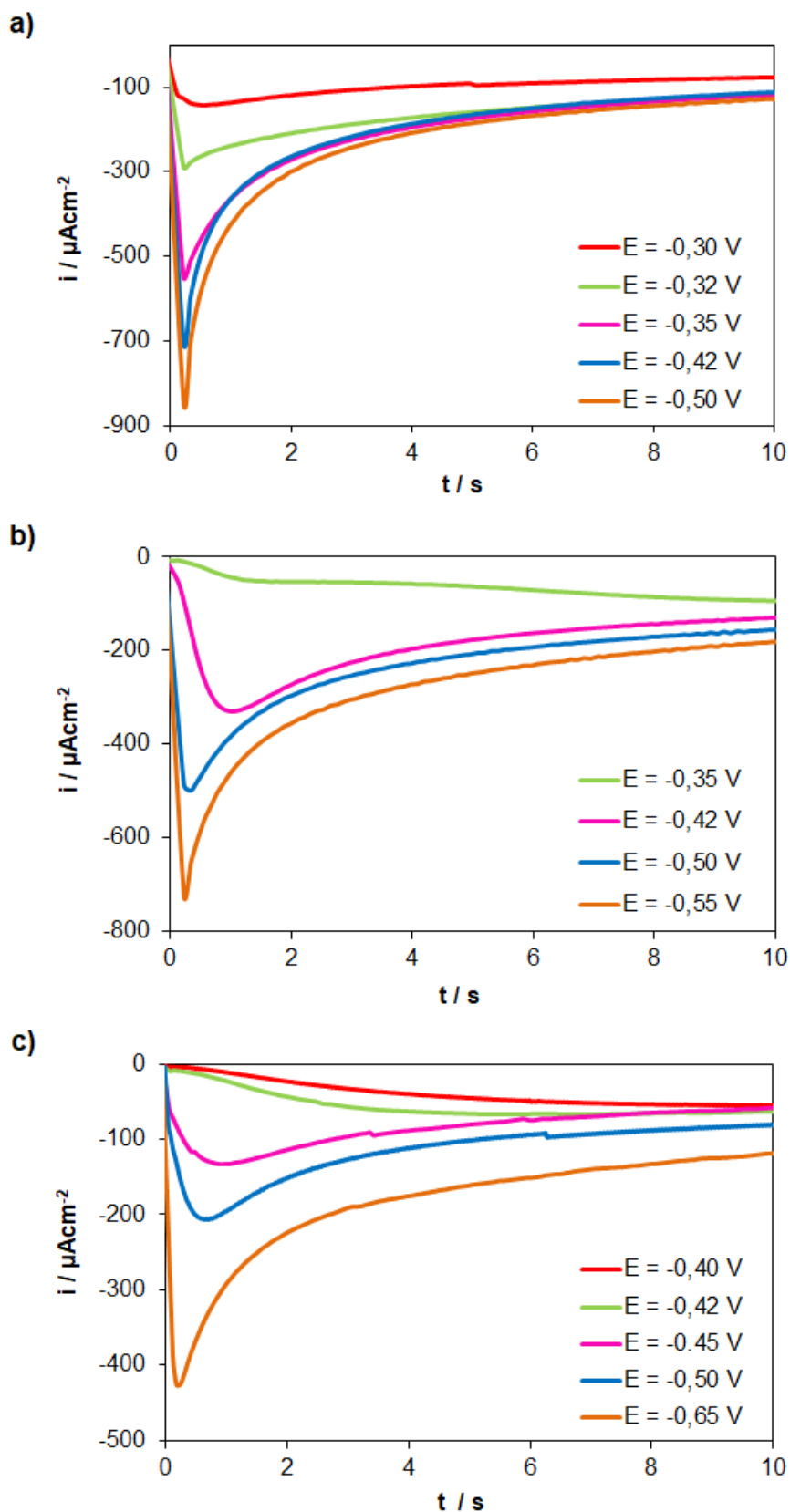


Figura 3.11: Serie de transitorios  $i$ - $t$  para la nucleación de Cu sobre HOPG en solución 1mM  $\text{CuSO}_4$  + a) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y c) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En el transitorio de corriente a  $E = -0,35V$ , para la solución  $1 \text{ mM CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , se evidencian dos picos suaves de corriente que están en concordancia con lo observado en el voltamperograma cíclico. De acuerdo a lo explicado anteriormente, el primer pico estaría asociado a la formación del  $\text{Cu (I)}$ , y el segundo pico es atribuido al proceso de reducción de esta especie a  $\text{Cu}$  metálico. Para los transitorios de corriente realizados a valores de potenciales más negativos, la contribución al proceso de reducción de la primera reacción ocurre a tiempos muy cortos y prácticamente desaparece, y la corriente del transitorio se debe a la formación de cristalitas tridimensionales.

La formación de iones univalentes de  $\text{Cu}$  durante la electrodeposición podría considerarse como consecuencia de la adsorción de aniones sulfato sobre la superficie, previniendo la descarga de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , y provocando una disminución en la corriente asociada con la reacción (1), y tiene por lo tanto influencia en la formación de los núcleos metálicos.

En las formas típicas de los transitorios de corriente, se evidencia un aumento inicial de corriente vinculado a la formación de la doble capa eléctrica, el cual no se apreció en los gráficos obtenidos por lo que se deduce que ocurre rápidamente.

### 3.2.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

Con el objeto de analizar el tipo de nucleación y crecimiento de la electrodeposición de cada sistema estudiado, se aplicó el modelo teórico propuesto por Sharifker and Hills [21], que plantea dos situaciones dadas por las ecuaciones:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (3.4)$$

donde  $i_m$  es el valor máximo de corriente del transiente y  $t_m$  el tiempo en el que ocurre la  $i_m$ .

La ecuación 3.3 representa el mecanismo de nucleación instantánea, en donde la formación y crecimiento de los núcleos de los depósitos se activan en forma simultánea. Contrariamente, la ecuación 3.4 representa el mecanismo de nucleación de tipo progresivo, en el cual los núcleos se forman a diferentes tiempos durante el proceso de electrodeposición.

La Figura 3.12 muestra los datos de los transitorios de corriente normalizados obtenidos para la electrodeposición de Cu en cada uno de los sistemas estudiados y comparados con los dos mecanismos descritos en el modelo. Para cada solución, se seleccionaron dos transitorios de corriente representativos de cada caso.

En la Figura 3.12 a), correspondiente a los transitorios obtenidos a partir de la solución conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, se evidencia una muy buena correlación con el modo de nucleación progresiva para todos los potenciales analizados. En el caso de la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mostrado en la Figura 3.12 b), se encontró un buen ajuste con el modelo teórico de nucleación progresivo en las instancias iniciales. A mayores tiempos de deposición, la nucleación presentó un comportamiento de tipo intermedio entre los mecanismos progresivo e instantáneo. Para el caso de la solución con el electrolito soporte combinado, Figura 3.12 c), el mecanismo de nucleación y crecimiento se encuentra un comportamiento de tipo progresivo a potenciales de deposición menores mientras que a mayores valores de potencial el mecanismo tiende a instantáneo.

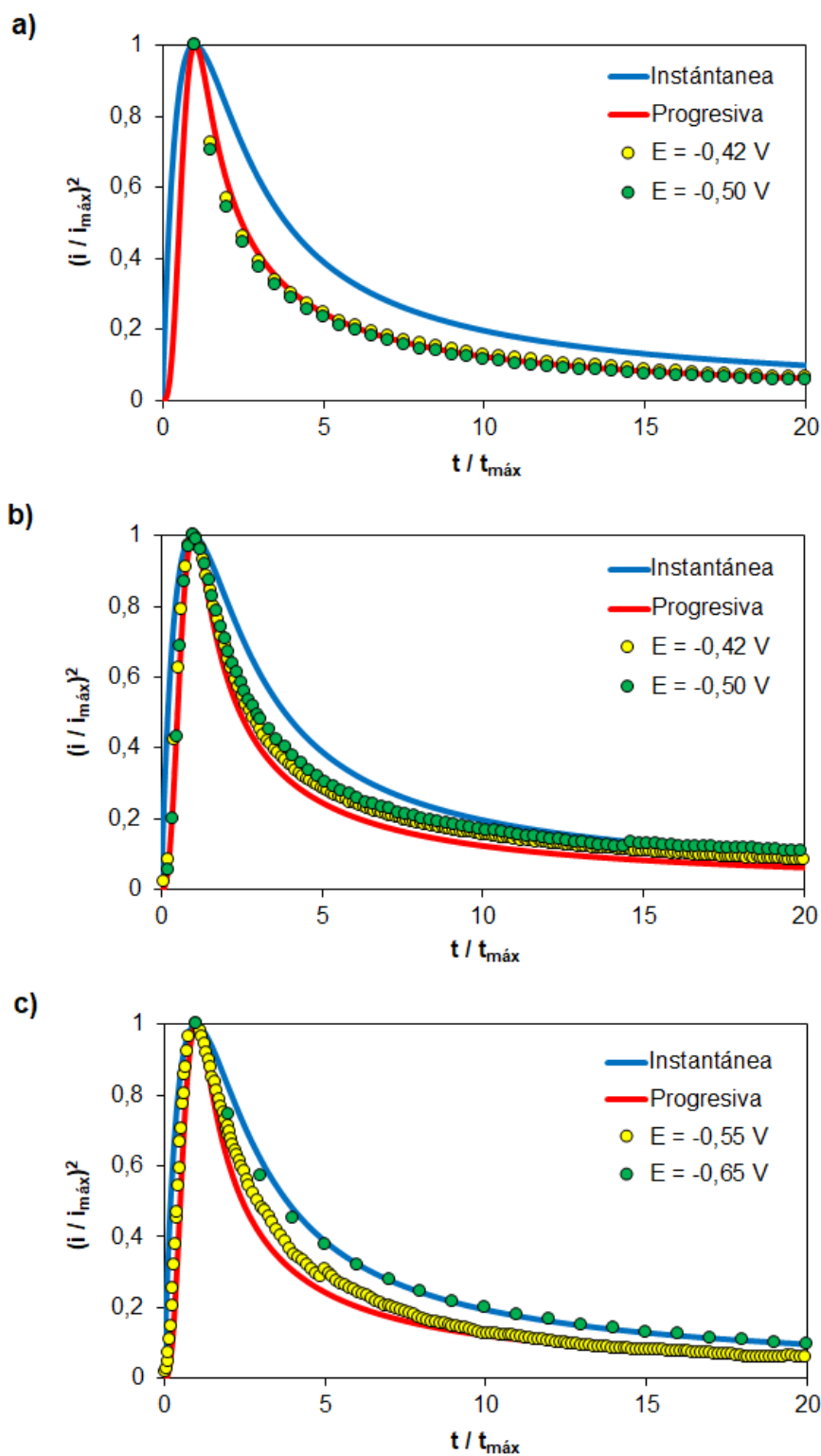


Figura 3.12: Análisis adimensional de transitorios de corriente experimentales para HOPG en solución 1mM CuSO<sub>4</sub> + a) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y c) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 3.2.2.2 Determinación del coeficiente de difusión

A partir de los transitorios de corriente, se determinó el coeficiente de difusión para cada uno de los sistemas evaluados mediante la ecuación de Cottrell [22]:

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3.5)$$

donde  $z$  son los moles de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $c$  la concentración del ion a depositar en el seno de la solución y  $D$  es el coeficiente de difusión del Cu en la solución.

Cabe recordar que esta ecuación es limitada a procesos de deposición controlados por difusión del ion metálico sobre la superficie del electrodo. El transiente considerado debe ser aquel obtenido a un valor de potencial lo suficientemente grande (más negativo) para asegurar el rápido decrecimiento de la especie electroactiva ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en la superficie del electrodo, tal que el proceso sea controlado por el gradiente de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo.

La ecuación establece un decaimiento de la corriente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, una vez alcanzado el valor máximo de densidad de corriente. Para realizar el procedimiento de ajuste de los datos experimentales con la ecuación de Cottrell, se eligieron los transitorios de corriente realizados a valores de potencial entre  $-0,5 \leq E/V \leq -0,65$ .

El ajuste para el cálculo del coeficiente de difusión se realizó mediante la linealización de la ecuación, tomando como variable la inversa de la raíz cuadrada del tiempo y luego, a partir del valor de la pendiente se obtiene el valor de  $D$ . Los resultados se muestran en la Figura 3.13.

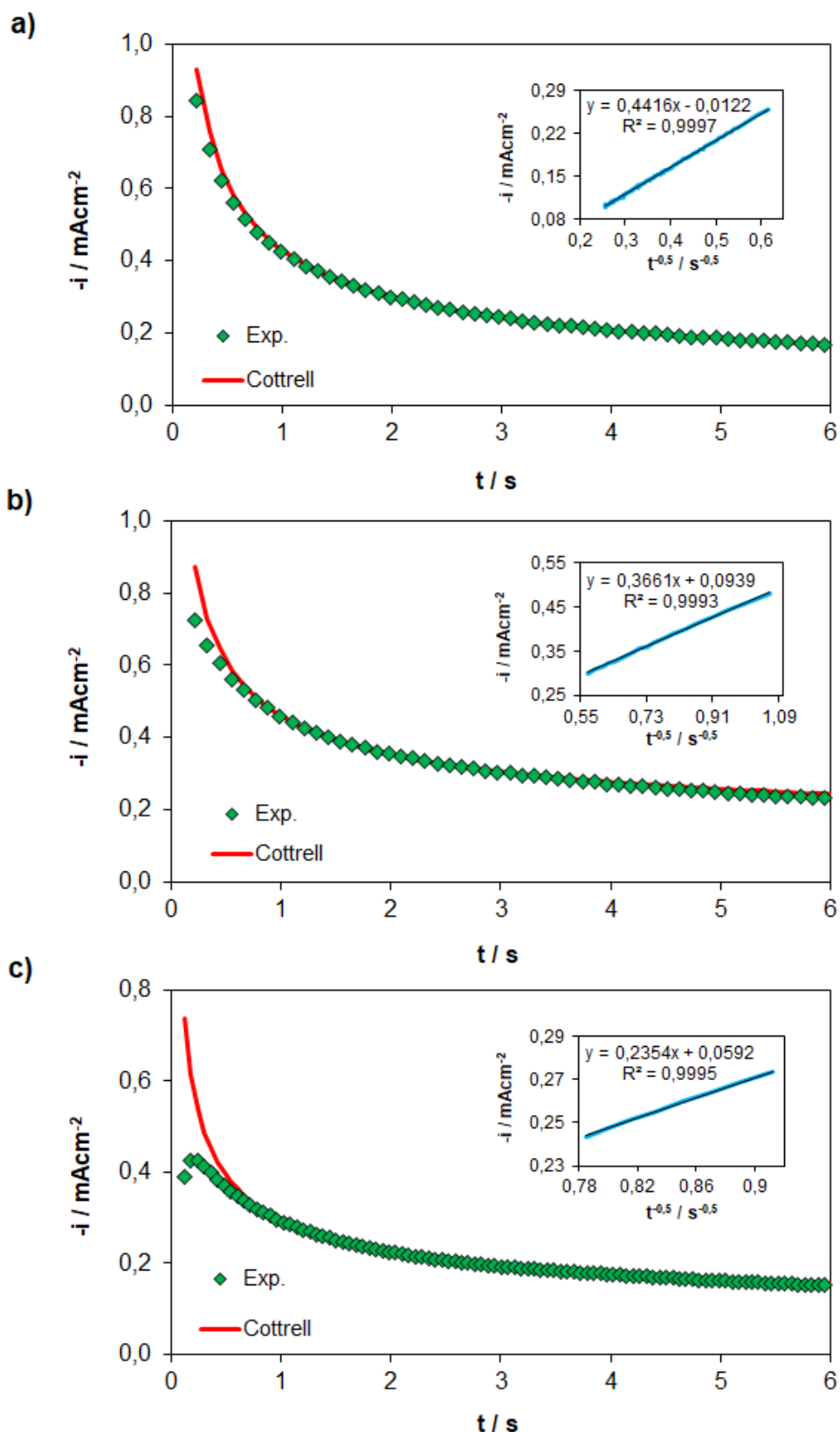


Figura 3.13: Transitorio de corriente para la nucleación de Cu sobre HOPG en a) solución (i) con  $E = -0,50 \text{ V}$ , b) solución (ii) con  $E = -0,55 \text{ V}$  y c) solución (iii) con  $E = -0,65 \text{ V}$  junto a la aproximación lineal de Cottrell. Interior: ajuste lineal.

En todos los casos se obtuvo una adecuada aproximación del transitorio y buenos ajustes lineales presentando  $R^2$  superiores a 0,99. En la Tabla 3.2 se muestran los valores del coeficiente de difusión para cada solución, los cuales están en concordancia con valores reportados por otros autores [15,23].

Tabla 3.2: Coeficientes de difusión calculados con el ajuste de la ecuación de Cottrell para las distintas soluciones electrolíticas.

D / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Sc(i)	Sc(ii)	Sc(iii)
Lineal	$1,58 \times 10^{-05}$	$1,09 \times 10^{-05}$	$4,5 \times 10^{-06}$

Los valores de mayor coeficiente de difusión se obtienen con las soluciones que contienen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, mostrando la solución con el electrolito combinado valores significativamente menores. Este resultado sugiere que la presencia de una mayor concentración de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  no favorece la difusividad de los iones Cu en la solución.

### 3.2.3 Caracterización de los depósitos de Cu sobre HOPG

La información directa sobre la forma, el tamaño y la densidad de nanopartículas de Cu sobre sustratos de HOPG, en cada uno de los sistemas estudiados, pueden obtenerse a partir de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de fuerzas atómicas. La Figura 3.14 muestra las imágenes SEM correspondientes a los depósitos de Cu obtenidos a partir de las distintas soluciones electrolíticas. En todos los casos los cristales de cobre sobre HOPG, se obtuvieron mediante un pulso potencioestático simple aplicando un potencial de -0,65 V durante 400 segundos. Las imágenes se acompañan con su respectivo histograma de distribución de tamaños, obtenido con el software Gwyddion.

La Figura 3.14 a) revela la formación de una considerable densidad de partículas de Cu hemisféricas distribuidas sobre la superficie de HOPG cuando se usó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte (solución (i)). Las estructuras de Cu se encuentran distribuidas aleatoriamente sobre el sustrato presentando diferentes tamaños de partícula, detectándose el predominio de partículas pequeñas del orden de 31-50 nm y diámetros máximos de 352 nm. La presencia de distintos

tamaños de cristales es consistente con el tipo de nucleación progresiva obtenido del análisis teórico de nucleación y crecimiento. El porcentaje promedio de recubrimiento de NPs sobre el área del sustrato se calculó utilizando varias imágenes SEM, y se obtuvo para este caso un valor de 17 %.

La imagen del sistema formado a partir de la solución (ii), se muestra en la Figura 3.14 b) con el correspondiente histograma. En este caso, se evidencia una gran disparidad en el tamaño de las partículas de cobre como resultado de la formación de aglomerados que alcanzan valores de hasta 514 nm, pero también se observa una gran cantidad de NPs entre 30-50 nm. La imagen SEM muestra, además, que algunos cristales se depositan preferentemente sobre los escalones del HOPG formando estructuras unidimensionales. El área cubierta fue estimada en un valor de 22 %. La diversidad de tamaños de los depósitos metálicos es consistente con un mecanismo de nucleación y crecimiento predominantemente progresivo.

Por último, los depósitos generados a partir de la solución (iii) presentaron una menor dispersión de tamaño de partícula que en los casos anteriores, mostrando preferentemente cristales de diámetro aproximado de 100 nm, sin predominio de pequeñas partículas menores de 30 nm (Figura 3.14 c)). Por lo tanto, el histograma tiende a conformar una distribución aproximadamente normal. Este resultado concuerda con el tipo de mecanismo observado, tendiente a instantáneo, para el valor de potencial aplicado, en el cual se producen inicialmente los núcleos de los cristales y luego crecen, haciendo de esta forma que los diámetros resulten similares. El cálculo del área cubierta indicó un valor de 24 % de recubrimiento. Este mayor valor en comparación con los anteriores, puede asociarse nuevamente al mecanismo de nucleación y crecimiento tendiente a instantáneo, logrando una distribución superficial más uniforme en la formación de los depósitos.

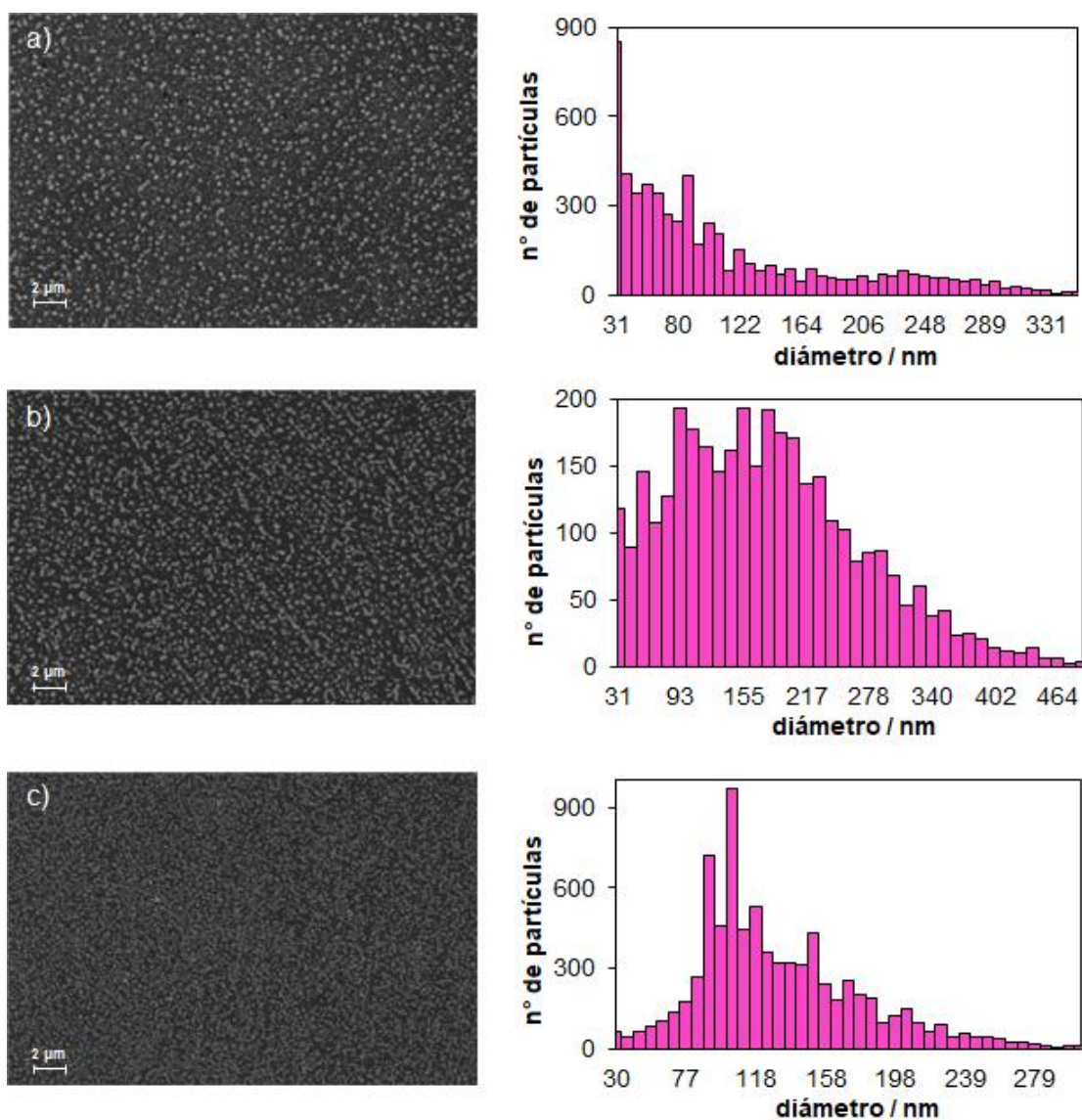


Figura 3.14: Imágenes SEM e histogramas de los depósitos de Cu sobre HOPG obtenidos a partir de 1 mM CuSO<sub>4</sub> y a) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y c) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Magnificación 10.000x.

Se complementó el análisis de las imágenes con la aplicación de la técnica EDX. En la Figura 3.15 se puede observar el resultado de la distribución elemental para el punto indicado, confirmando la presencia de Cu además de la señal correspondiente al carbono del sustrato.

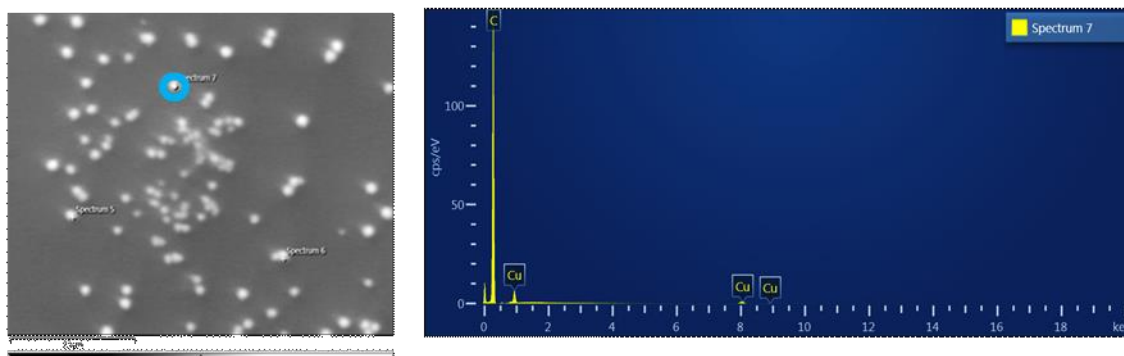


Figura 3.15: Imagen SEM y espectro EDX de cristales de Cu sobre HOPG a partir de 1 mM  $\text{CuSO}_4 + 0,10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $E=-0,50 \text{ V}$  y  $t=120 \text{ s}$ .

Mediante la técnica de AFM ex-situ, se analizaron muestras de los depósitos de Cu sobre el sustrato carbonoso. En la Figura 3.16 a), se muestran los depósitos obtenidos a partir de la solución con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte mediante la aplicación del pulso simple a  $E=-0,42 \text{ V}$  durante 120 s. Se observó que las nanopartículas generadas forman trímeros o aglomerados. Por su parte, los depósitos de la Figura 3.16 b), formados en presencia de ácido a  $E= -0,58 \text{ V}$  durante 100 s, evidenciaron, además, cristales con estructura dendrítica.

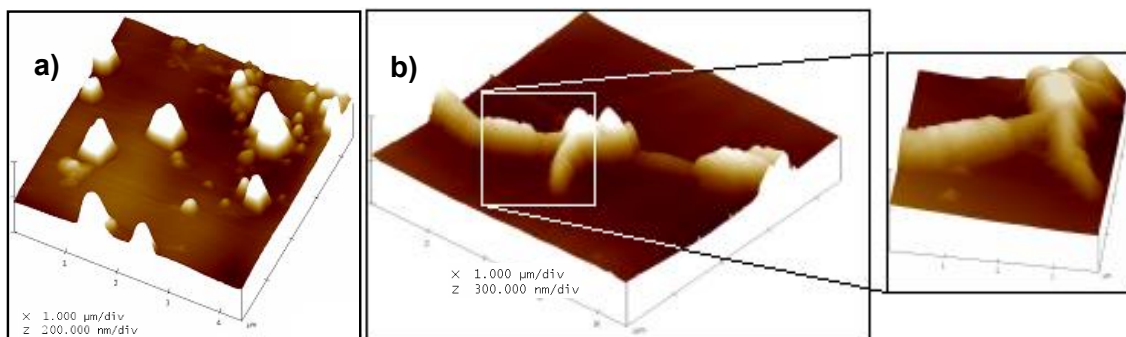


Figura 3.16: Imágenes AFM ex-situ de los depósitos de Cu sobre HOPG a partir de 1 mM  $\text{CuSO}_4 +$  a) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $E= -0,42 \text{ V}$  y  $t=120 \text{ s}$ ) b) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E=-0,58 \text{ V}$  y  $t=100 \text{ s}$ ).

### 3.2.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT) aplicado la deposición de Cu sobre grafito

Con el propósito de analizar la deposición de Cu sobre la superficie del sustrato de HOPG y específicamente, sobre los bordes de escalón se realiza un estudio basado en cálculos computacionales aplicando la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT) mediante el uso del paquete de

simulación VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package). El método analiza la interacción entre los adátomos de Cu y los átomos superficiales del HOPG.

En primer lugar, aplicando un modelo de bloques (slabs) se simuló la superficie del grafito con una capa de átomos de carbono, y el borde de un escalón monoatómico agregando una cadena de anillos aromáticos condensados sobre la capa de grafeno. En la Figura 3.17 se muestran las estructuras relajadas, lo que implica la optimización de las posiciones atómicas para encontrar la configuración de menor energía y mayor estabilidad de un sistema. De esta forma se obtienen las zonas de terraza sobre la superficie gráfitica y las zonas de escalón sobre el borde de los planos superpuestos.

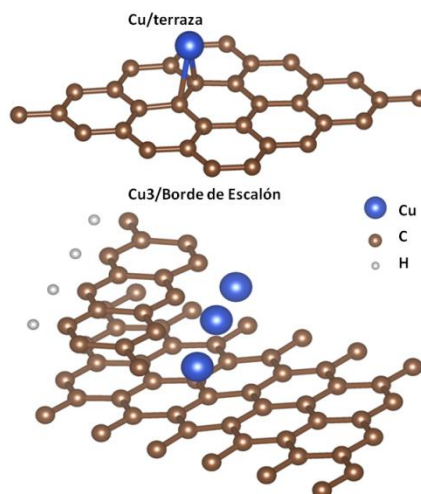


Figura 3.17: Estructuras optimizadas de Cu/terracea y Cu<sub>3</sub>/Escalón.

Posteriormente, se obtuvieron los valores de energías de adsorción del Cu sobre superficies carbonosas,  $E_{ads}$ , y de formación de estructuras unidimensionales (nanohilos),  $E_{form}$ , a través de las siguientes fórmulas:

$$E_{ads} = E_{Cu_n/Sup} - E_{sup} - nE_{Cu} \quad (3.6)$$

$$E_{form} = (E_{Cu_n/Esc} - E_{Cu_{n-1}/Esc}) - (E_{Cu_1/Terr} - E_{Terr}) \quad (3.7)$$

donde  $E_{Cu_n/Sup}$  es la energía de  $n$  átomos de Cu adsorbidos en la superficie,  $E_{sup}$  es la energía de la superficie gráfitica,  $nE_{Cu}$  es la energía de  $n$  átomos de Cu en la solución,  $E_{Cu_n/Esc}$  y  $E_{Cu_{n-1}/Esc}$  son las energías de  $n$  y  $n-1$  átomo de Cu sobre el escalón, respectivamente,  $E_{Cu_1/Terr}$  es la energía de un átomos de Cu

en la terraza y  $E_{Terr}$  es la energía de la terraza. Valores negativos de estas energías conducen a estructuras estables.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos de las energías de adsorción sobre la terraza y sobre el escalón, y las energías de formación de nanohilos del metal. Además, se indican los parámetros geométricos de las nanoestructuras de Cu adsorbidas.

Tabla 3.3: Energías de adsorción y de formación, y parámetros geométricos de las nanoestructuras de Cu adsorbidas.

Sistema	$E_{ads}$ / (eV/at)	$E_{form}$ / eV	$d_{Cu-C}$ / Å	$d_{Cu-Cu}$ / Å
<b>Cu<sub>1</sub>/Terraza</b>	-0,57	-	2,20	-
<b>Cu<sub>1</sub>/Escalón</b>	-3,61	-	1,97	-
<b>Cu<sub>2</sub>/Escalón</b>	-4,59	-5,00	1,97	2,51
<b>Cu<sub>3</sub>/Escalón</b>	-4,27	-3,07	1,95	2,53

Se puede notar que las energías de adsorción calculadas de los átomos de Cu sobre el escalón son entre 5 y 7 veces más negativas que las obtenidas en el sitio más estable en la terraza (sitio *Bridge*), lo cual denota la mayor preferencia de los átomos del Cu por los sitios en el borde de escalón. Los valores de energías de formación de los nanoalambres con 2 y 3 átomos son muy negativos, siendo la formación de estas estructuras muy favorables.

Adicionalmente, se analizó la estructura electrónica a través de la densidad de estados total (TDOS) y densidad de estados parcial (PDOS) proyectada sobre los átomos que contribuyen a la interacción entre el Cu y la superficie de grafito. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.18.

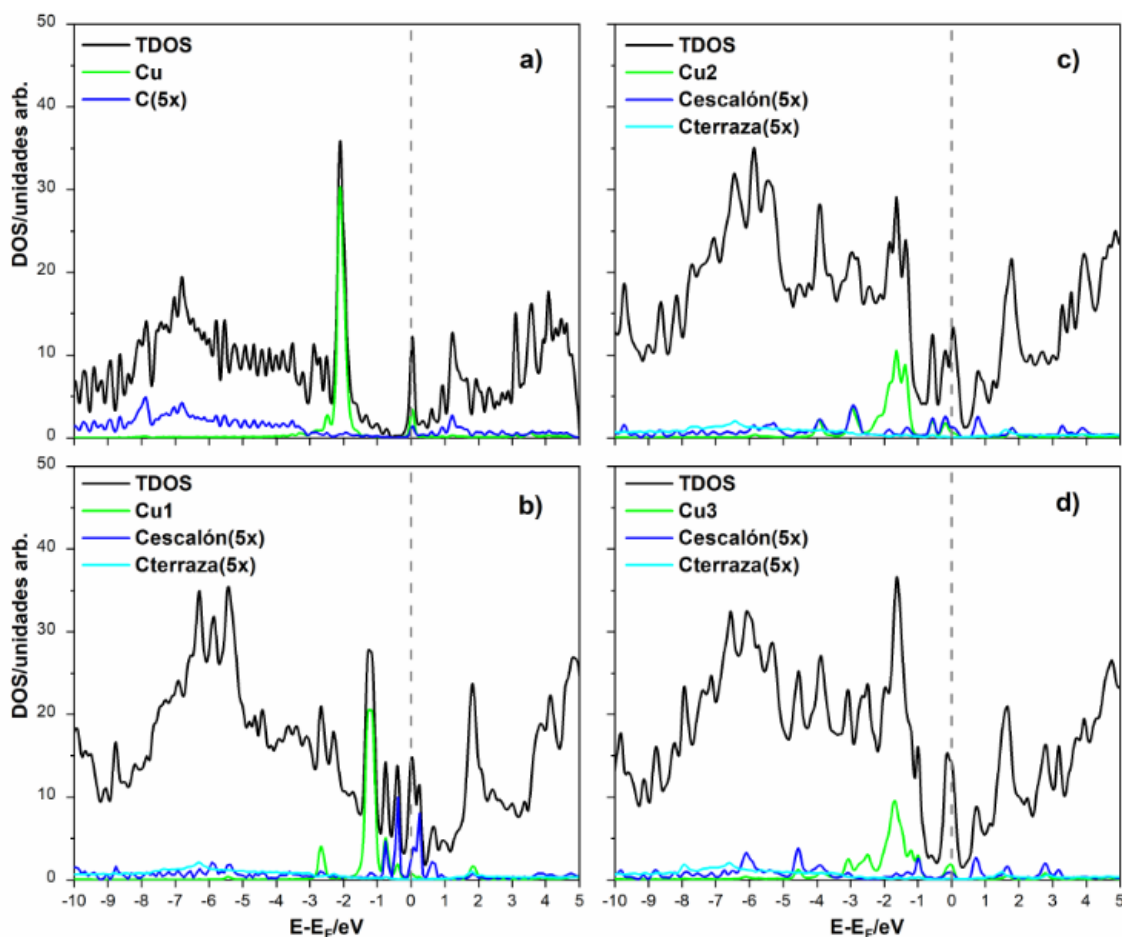


Figura 3.18: TDOS y PDOS de clusters de Cu adsorbidos sobre la terraza y el borde de escalón; a)  $\text{Cu}_1$ /Terraza, b)  $\text{Cu}_1$ /Escalón, c)  $\text{Cu}_2$ /Escalón y d)  $\text{Cu}_3$ /Escalón.

Las curvas de TDOS y PDOS muestran que los picos de estados del Cu presentan un mayor nivel de solapamiento con los estados del átomo C en escalón que con los estados del átomo C en la terraza. Este comportamiento da origen a una hibridación más fuerte entre los orbitales del Cu, principalmente con los orbitales del C en el escalón. Además, el agregado de átomos de Cu genera una mayor dispersión en los estados Cu, lo cual es indicio de una interacción entre los átomos de Cu a medida que se alinean en el escalón.

Por otro lado, se efectuó un análisis de distribución de carga por el método de Bader [24] y se obtuvieron valores de población de solapamiento (OP) y orden de enlace (BO) mediante el código Chargemol [25], para estudiar las interacciones de pequeños agregados de Cu sobre la superficie carbonosa. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. valores de población de solapamiento (OP) y orden de enlace (BO) para las distintas interacciones.

OP					
	Cu-dímero	Cu <sub>1</sub> /Terraza	Cu <sub>1</sub> /Escalón	Cu <sub>2</sub> /Escalón	Cu <sub>3</sub> /Escalón
Cu-C/Escalón	-	-	0,07	0,52	0,43
Cu-C/Terraza	-	0,25	0,05	0,07	0,15
Cu-Cu	0,79	-	-	0,28	0,44
BO					
	Cu-dímero	Cu <sub>1</sub> /Terraza	Cu <sub>1</sub> /Escalón	Cu <sub>2</sub> /Escalón	Cu <sub>3</sub> /Escalón
Cu	1,10	1,10	1,33	2,15	2,53

Los resultados de OP y BO muestran que el Cu adsorbido en los sitios de borde de escalón interactúa más fuertemente con el C del sustrato, en comparación con el sitio más estable en la terraza. Además, se observa que hay un valor apreciable en la población de solapamiento entre los átomos de Cu agregados en el escalón, indicando el enlace de los mismos formando estructuras unidimensionales. Estos resultados son consistentes con los hallados a través del análisis de DOS.

En resumen, mediante la aplicación de los cálculos computacionales por DFT se verificó energéticamente y mediante el análisis de la estructura electrónica y del cálculo de valores de OP y BO, que el Cu posee una tendencia considerable a anclarse sobre los bordes de escalón por sobre las terrazas de la superficie de grafito, pudiendo además interactuar con átomos de Cu vecinos en estos defectos. De esta forma, se pudo confirmar mediante cálculos computacionales de primeros principios la factibilidad de formar estructuras alineadas de Cu sobre los bordes de escalón del grafito.

Este resultado concuerda con lo encontrado en el análisis SEM, Figura 3.19, en donde se puede apreciar la existencia de núcleos de Cu formados en la solución con ácido sobre un escalón de la superficie, el cual actúa como sitio activo para la nucleación metálica, detectándose también la presencia de cristales que forman dímeros y trímeros.

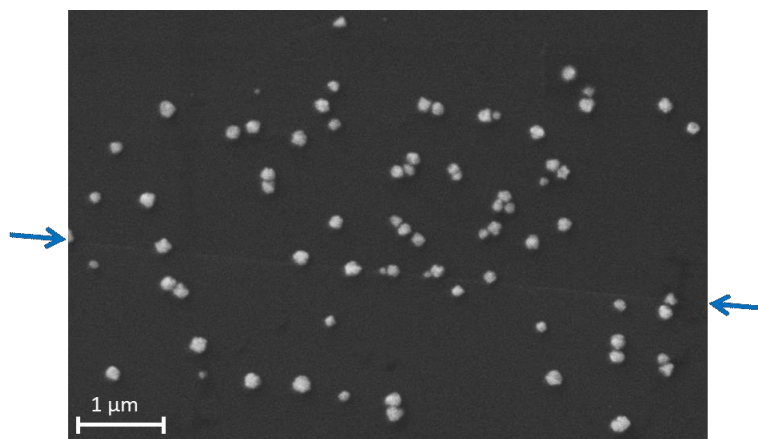


Figura 3.19: Imagen SEM de NPs Cu electrodepositadas a partir de una solución 1 mM  $\text{CuSO}_4$  + 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mostrando algunos depósitos sobre el borde de escalón indicado por flechas.

### 3.3 Sistemas Cu/CV

Siguiendo el mismo procedimiento empleado para el sistema Cu/HOPG, la electrodeposición de Cu sobre CV se estudió mediante las técnicas electroquímicas convencionales y los depósitos generados se caracterizaron por SEM. Se analizó la influencia del electrolito soporte sobre el proceso de electrodeposición y se llevó a cabo un análisis comparativo con los sistemas obtenidos con el sustrato de HOPG.

#### 3.3.1 Voltamperometría cíclica

El efecto del electrolito soporte en el proceso de electrodeposición de cobre sobre electrodos de carbón vítreo, se estudió mediante voltamperometría cíclica, análogamente a lo desarrollado en el capítulo 3.2 para el sistema Cu/HOPG. En la Figura 3.20 se muestran los resultados voltamperométricos obtenidos para las tres soluciones electrolíticas estudiadas, en la región de potenciales  $-0,70 \leq E/V \leq 0,30$  y a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

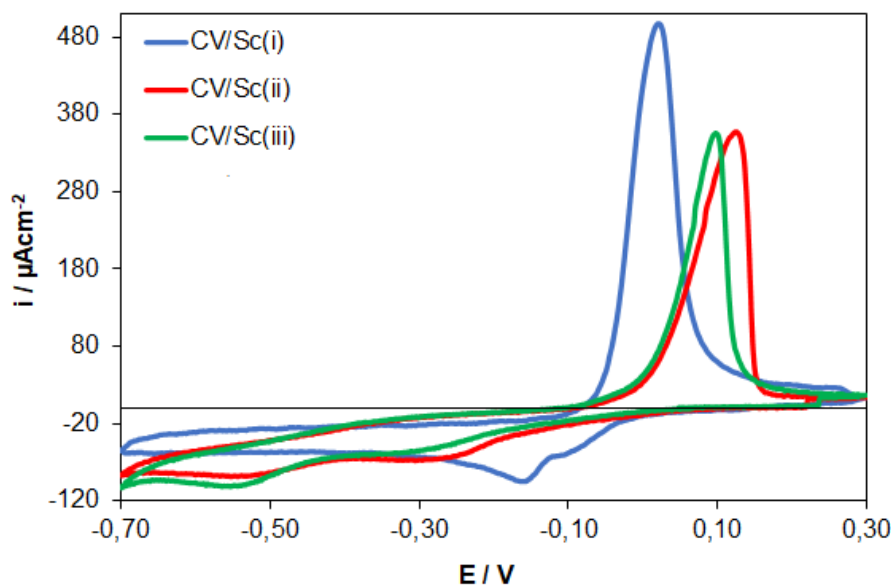


Figura 3.20: Voltamperogramas cíclicos para los sistemas CV/ 1mM CuSO<sub>4</sub> con distintos electrolitos soportes (i) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (ii) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (iii) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. |dE/dt|=10 mV/s.

Durante el barrido en la dirección negativa, los gráficos muestran la presencia de dos picos catódicos correspondientes a las dos etapas de reducción del cobre, como se indica en las ecuaciones 3.1 y 3.2 del capítulo anterior. Este comportamiento se evidencia en los tres casos analizados.

El proceso catódico empleando la solución electrolítica conteniendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, comienza aproximadamente a E= 0,05 V, y seguidamente se observa el primer pico catódico, no bien definido, en E=-0,10 V relacionado con la formación de la especie intermedia Cu<sup>+</sup>. Posteriormente, se muestra el segundo pico catódico a E= -0,16 V, el cual se asocia a la reducción de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup> sobre el sustrato carbonoso. Se evidencia un comportamiento diferente con respecto al obtenido para la electrodeposición de cobre sobre HOPG en la misma solución (Fig. 3.21), es decir, la formación de los cristales de Cu sobre CV, comienza a valores de potencial más positivos y los picos que representan las dos etapas de reducción metálica se observan por separado, indicando que sobre este sustrato el proceso se ve favorecido. Esto podría explicarse considerando la existencia de defectos estructurales en CV, lo que facilitaría la nucleación de Cu [22]. Es bien sabido que las superficies de HOPG pueden tener defectos estructurales tales como planos de borde, crestas, fisuras o grietas, que juegan un papel importante durante las etapas iniciales de nucleación y crecimiento del metal. Este hecho

se atribuye a los grupos funcionales polares C-O (hidroxilo, carbonilo, carboxilato, etc.) con que terminan los sitios de defectos, lo que influye en la adsorción del metal. La diferencia con las superficies de CV está relacionada con el hecho de que, debido a su método de fabricación, el CV está más desordenado no solo microestructuralmente sino también electrónicamente que el HOPG, lo que favorece el proceso de nucleación [26-29]. Además, Bolzán [30] reportó que probablemente los grupos carbonilo son los sitios más efectivos para la transferencia de electrones, y pueden determinar el número de sitios de nucleación para la electrodeposición de cobre.

Para el caso de los sistemas electroquímicos en donde se utilizaron las soluciones electrolíticas (ii) y (iii), la reducción comienza, de manera similar a la solución (i), en  $E = 0$  V (Fig. 3.20). Sin embargo, el primer pico aparece en  $E = -0,30$  y  $E = -0,34$  V, respectivamente. Esta mayor dificultad para alcanzar el máximo de corriente de la primera etapa puede asociarse a la adsorción de sulfatos en la superficie del sustrato, la cual se mostró aún más marcada que en el electrodo de HOPG por la presencia de la mayor rugosidad del CV mencionada previamente. Posteriormente, el avance del barrido catódico muestra un segundo pico, relacionado con el depósito del cobre metálico, en  $E = -0,55$  V para las dos soluciones electrolíticas que contienen  $H_2SO_4$ .

Durante el barrido inverso, los ciclos analizados mostraron la presencia de un solo pico de oxidación, donde el Cu metálico vuelve a disolverse y pasa a la solución como  $Cu^{+2}$ , sin detectarse el estado intermedio como en la zona catódica. El valor del potencial del pico no presenta una variación significativa entre las distintas soluciones electrolíticas utilizadas, encontrándose en  $E = 0,02$  V para la solución (i) y en  $E = 0,12$  V y  $0,10$  aproximadamente para la solución (ii) y (iii), respectivamente. Este resultado muestra nuevamente, que la solución empleada no tiene una influencia notable, así como tampoco se evidencia un efecto apreciable del sustrato sobre la oxidación del Cu.

De todos modos, para ambos sustratos carbonosos, se encontró que la solución que contiene  $Na_2SO_4$  como electrolito soporte es más efectiva porque el proceso ocurre a valores de potencial más positivos. A partir de estos resultados, se puede inferir que, en presencia de  $H_2SO_4$  como electrolito soporte, los aniones

$\text{SO}_4^{2-}$  podrían adsorberse en la superficie, bloqueando los sitios activos para la deposición de cobre [31,14,15].

La Figura 3.21 muestra los voltamperogramas cíclicos para ambos sustratos en una misma solución por separado, para una mayor claridad en la comparación.

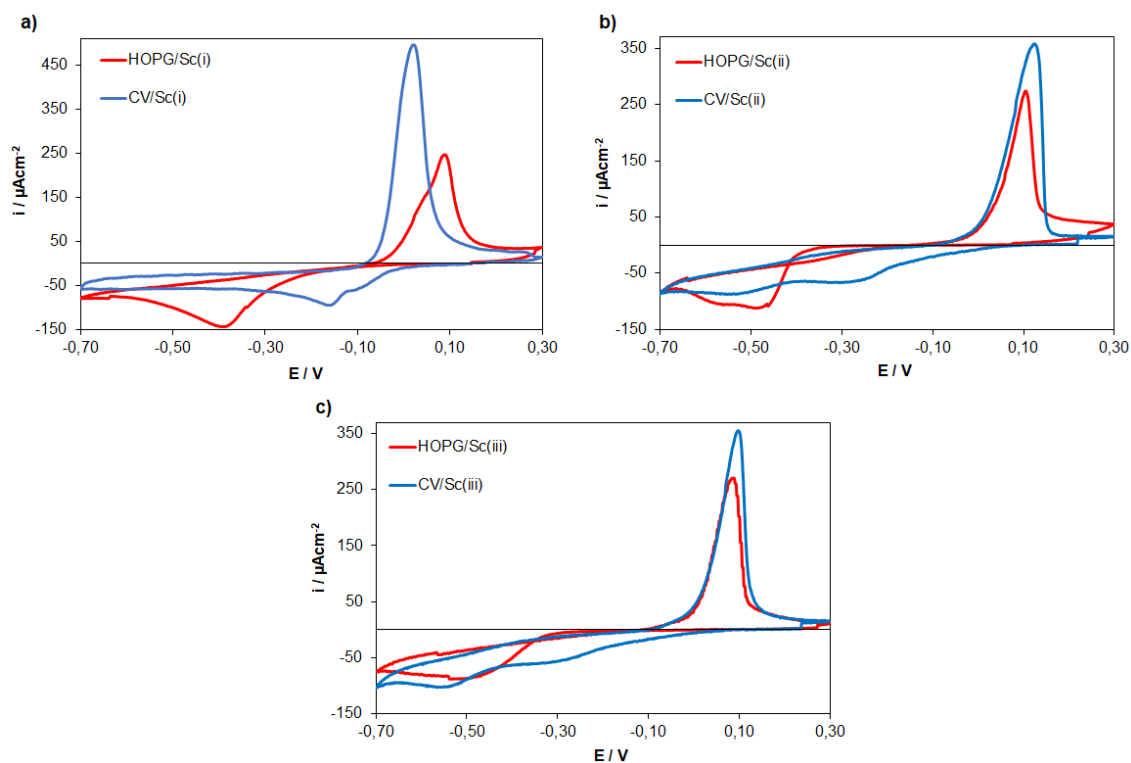


Figura 3.21: Voltamperogramas cíclicos para la deposición de Cu en 1mM  $\text{CuSO}_4$  con a) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y c) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sobre electrodos de HOPG y CV.  $|dE/dt|=10$  mV/s.

### 3.3.2 Cronoamperometría

En esta etapa, el fenómeno de nucleación y crecimiento de los nanocristales de Cu sobre el sustrato de CV fue estudiado a través de los transitorios de corriente obtenidos a distintos valores de potencial (Fig. 3.22), utilizando las tres soluciones anteriormente especificadas. Sobre la base de los resultados voltamperométricos obtenidos, los potenciales empleados se encuentran en distintas zonas donde ocurre la reducción del ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Se pudo determinar que, con el empleo de los electrolitos soportes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se obtienen transitorios de corriente típicos de mecanismos de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión de las especies electroactivas: inicialmente se observa un aumento de la corriente debido a la formación de núcleos de Cu sobre CV,

luego se produce el solapamiento de las zonas de difusión entre los núcleos adyacentes y la corriente alcanza un máximo, y finalmente, se produce la caída de la corriente siguiendo la relación que establece la ecuación de Cottrell, de forma equivalente a lo detallado para el HOPG.

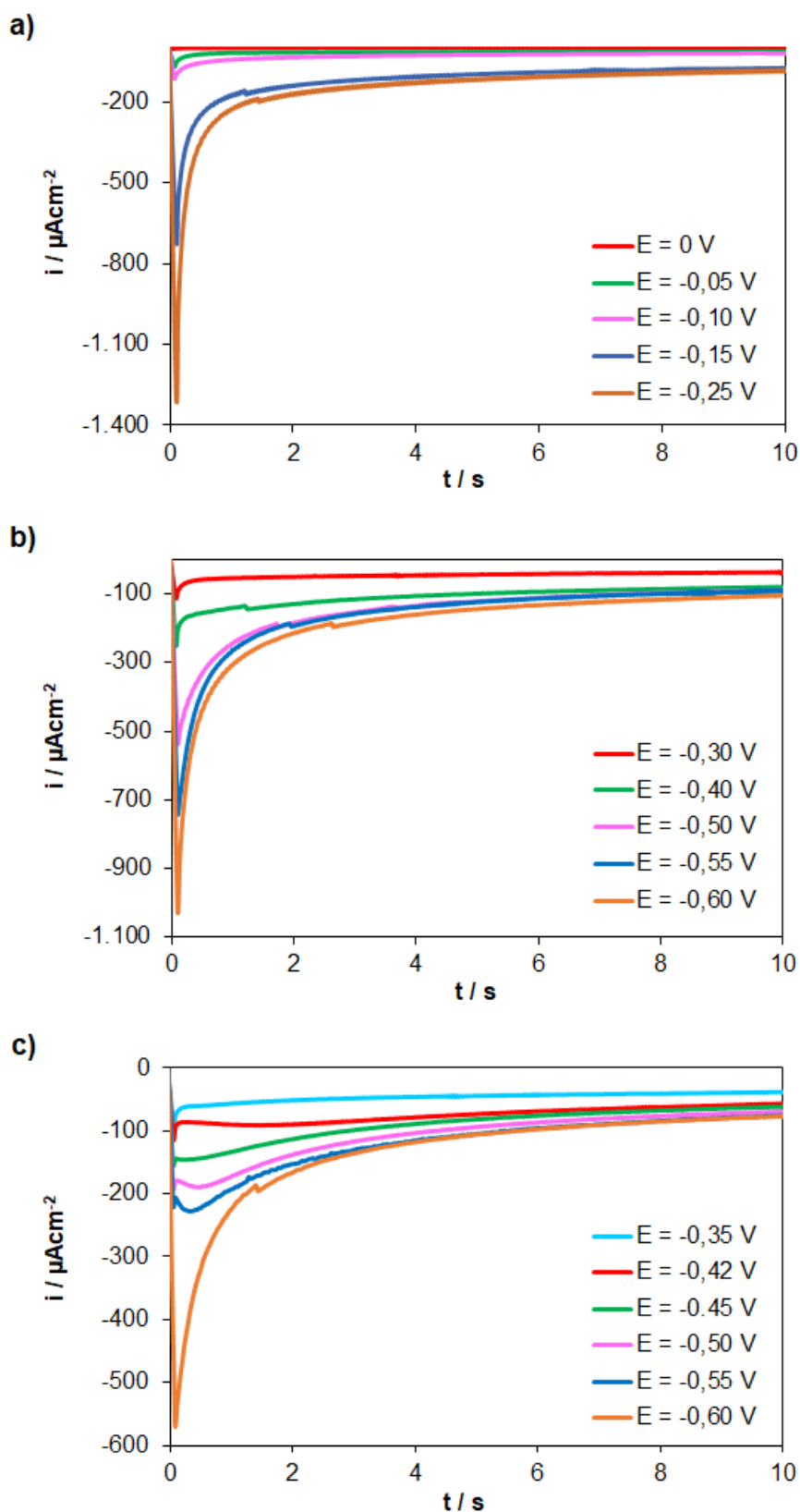


Figura 3.22: Serie de transitorios  $i$ - $t$  para la nucleación de Cu sobre CV en solución 1mM  $\text{CuSO}_4$  + a) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y c) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En los transitorios obtenidos en la solución electrolítica combinada,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , se evidencia, para algunos valores de potencial, un incremento inicial en la corriente asociada a la reorganización de la doble capa eléctrica, produciéndose un pico de corriente pequeño y agudo, el cual decae rápidamente. Este comportamiento es típico de mecanismos de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión que, en los casos anteriores, no llega a detectarse, por lo que se asume que se produce muy rápidamente.

Con el objetivo de comparar los distintos sustratos, se plantean los transitorios de corriente para cada uno, como se muestra en la Figura 3.23. Los potenciales seleccionados corresponden a la región posterior al pico de reducción en los voltamogramas cíclicos de ambos sustratos.

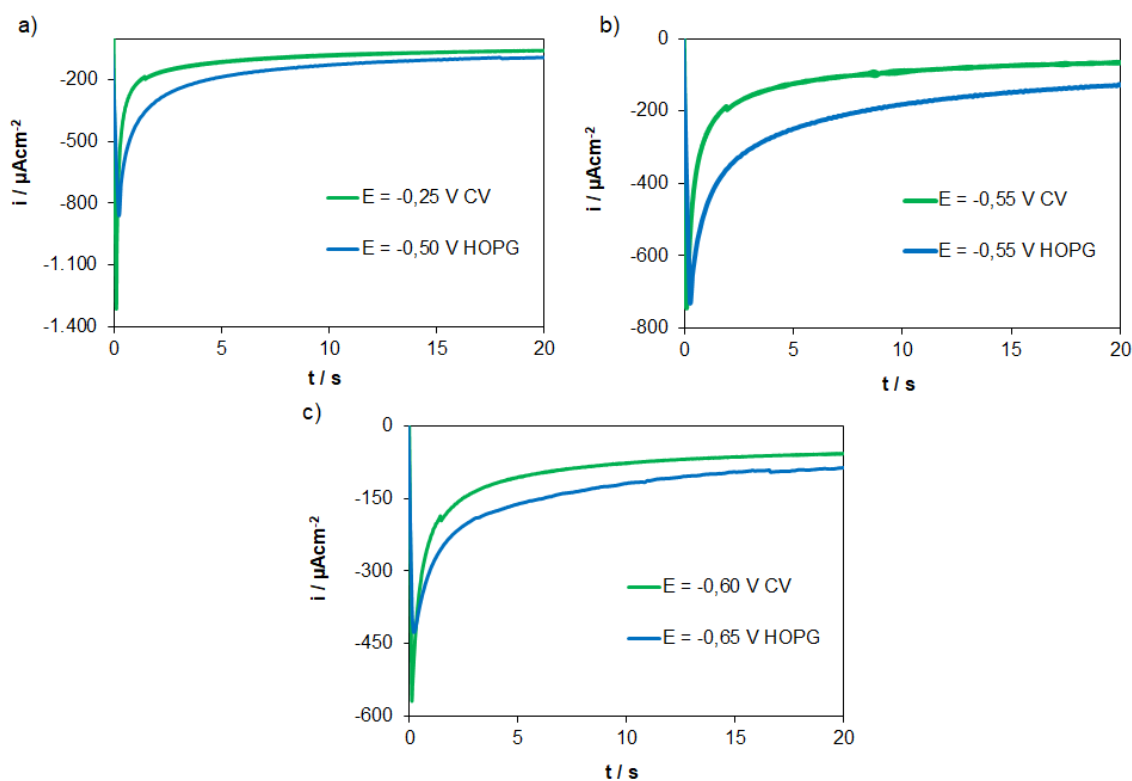


Figura 3.23: Transitorios para CV y HOPG en solución 1mM  $\text{CuSO}_4$  + a) 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,10$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se evidencia que las corrientes máximas alcanzadas son mayores para los transitorios obtenidos con el sustrato CV, y, además, se alcanza a menores tiempos. Esto puede ser atribuido a la mayor cantidad de sitios activos existentes en el CV [22].

### 3.3.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

El análisis del mecanismo de nucleación y crecimiento para el sistema Cu/CV se realizó aplicando el modelo propuesto por Sharifker and Hills [21] para determinar el tipo de nucleación: instantáneo o progresivo. Los transitorios de corriente obtenidos para la electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo se grafican de forma normalizada planteando como variables  $t/t_{\text{máx}}$  y  $(i/i_{\text{máx}})^2$ , y se comparan con las curvas teóricas de los dos tipos límite de mecanismos. Para cada sistema generado a partir de las distintas soluciones electrolíticas, se seleccionaron transitorios de corriente representativos de cada caso.

En la Figura 3.24 a) se muestran los resultados para la deposición de Cu a partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. Se puede notar que los transitorios se ajustan al modelo teórico de nucleación progresiva en todo el rango de tiempo analizado, lo que indicaría la formación de núcleos nuevos durante todo el proceso de electrodeposición. Este comportamiento no se repite cuando los depósitos se generan en la solución electrolítica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Figura 3.24 b), en donde se observa inicialmente coincidencia con el modelo progresivo, pero seguidamente se produce un desvío hacia la región intermedia entre progresivo e instantáneo. Se podría inferir que la generación de nuevos núcleos no se desarrolla en forma continua como en el caso del modelo puramente progresivo. La Figura 3.24 c) muestra el resultado del análisis de la electrodeposición realizada utilizando el electrolito soporte combinado. Se encontró que el comportamiento inicial coincide con el mecanismo progresivo tendiendo hacia el instantáneo.

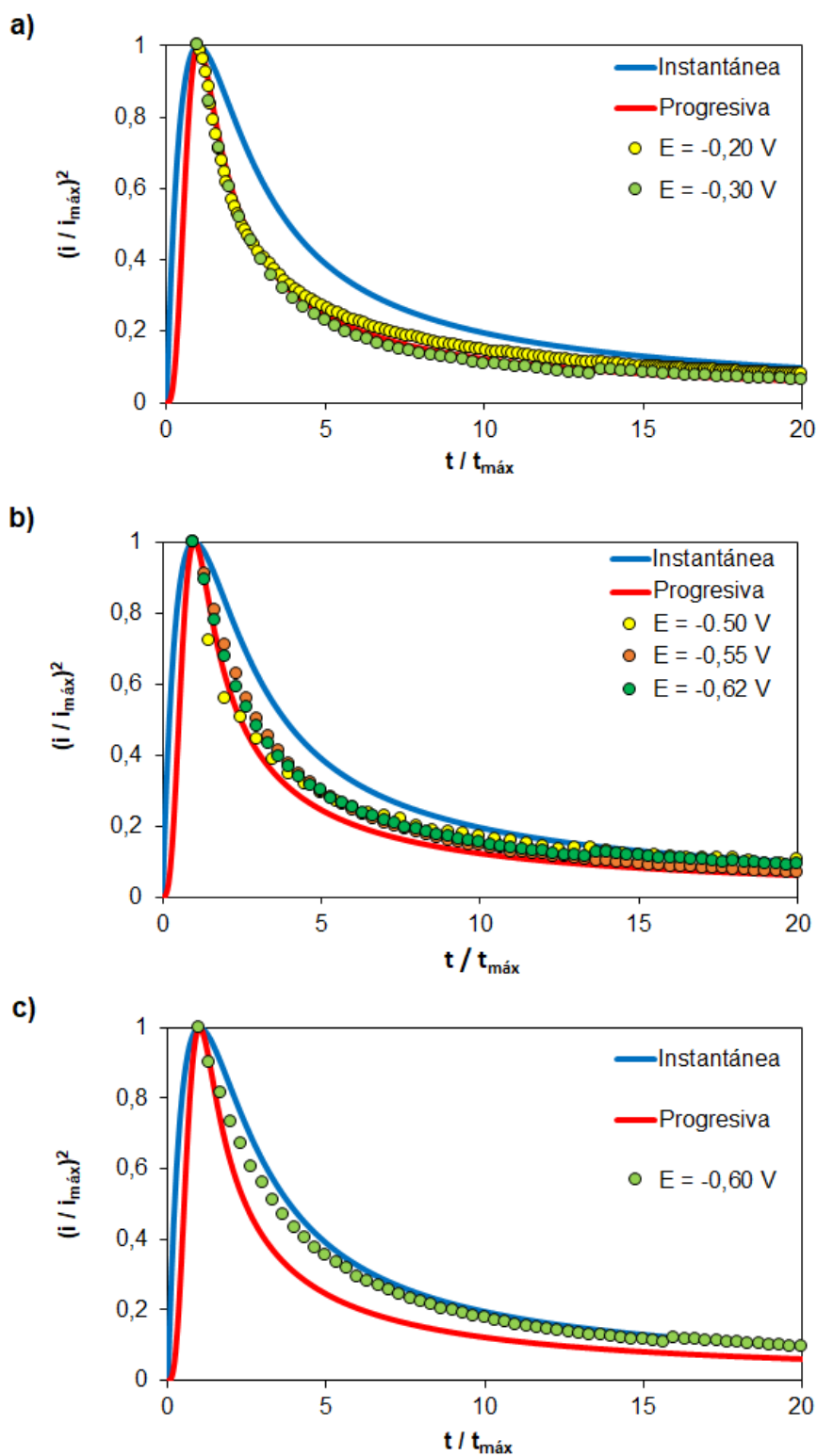


Figura 3.24: Análisis adimensional de transitorios experimentales de corriente representativos para CV en solución 1mM CuSO<sub>4</sub> + a) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y c) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos del análisis de mecanismos de nucleación y crecimiento de Cu sobre el sustrato de CV son coincidentes con los obtenidos para el HOPG para cada solución. De los resultados cronoamperométricos, se puede inferir que, para los casos analizados, las soluciones electrolíticas tienen mayor influencia sobre el mecanismo de reacción que el material del sustrato.

### 3.3.2.2 Determinación del coeficiente de difusión

Análogamente a lo desarrollado en el capítulo anterior, se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de difusión de Cu sobre CV para cada solución empleada. En primer lugar, se realizó la linealización del transitorio de corriente para el valor más negativo de potencial, aplicando la ecuación de Cottrell. Para la solución electrolítica que contiene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se utilizó el transitorio de corriente correspondiente a un potencial de  $-0,25$  V. Este valor se encuentra luego del pico de reducción del Cu según el voltamperograma de la Figura 3.20, es decir un potencial suficientemente negativo para asegurar el rápido agotamiento de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, de modo que el proceso sea controlado por la difusión de la especie al electrodo. Siguiendo la misma lógica, se seleccionó el transitorio de corriente a  $E=-0,60$  V para la solución (ii) y para la solución (iii). Los resultados se muestran en la Figura 3.25 y los valores de  $D$  obtenidos en cada caso se presentan en la Tabla 3.5.

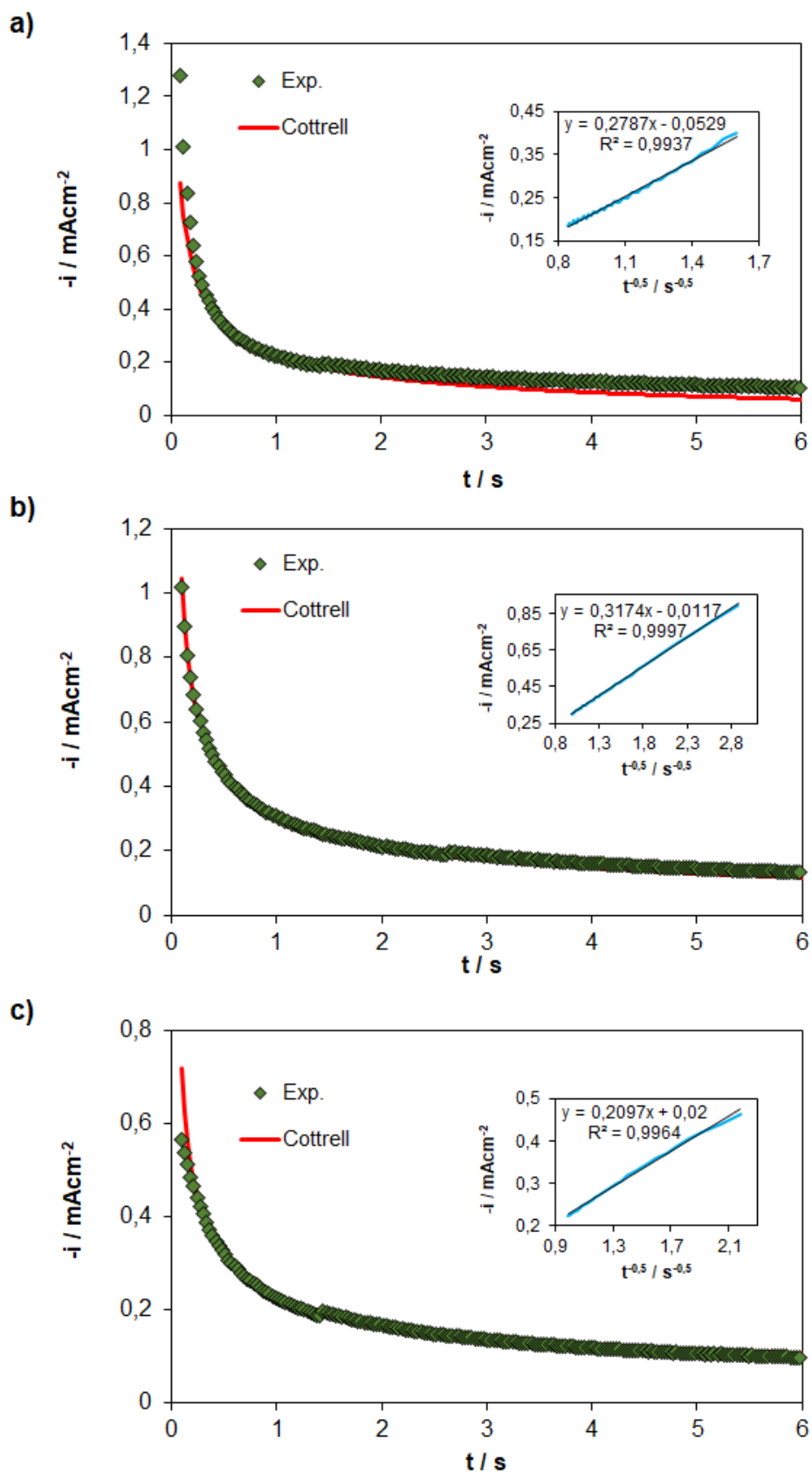


Figura 3.25: Transitorios de corriente para la nucleación de Cu sobre CV en a) solución (i) con  $E=-0,25 \text{ V}$ , b) solución (ii) con  $E=-0,60 \text{ V}$  y c) solución (iii) con  $E=-0,60 \text{ V}$  junto a la aproximación lineal de Cottrell. Interior: ajuste lineal.

En todos los casos, las curvas obtenidas mostraron muy buen ajuste a los datos experimentales, logrando valores del coeficiente de determinación mayores a 0,99. Los coeficientes de difusión obtenidos están en concordancia con lo reportado [15,23].

Tabla 3.5: Coeficientes de difusión calculados con el ajuste de la ecuación de Cottrell para las distintas soluciones electrolíticas.

D / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Sc(i)	Sc(ii)	Sc(iii)
Lineal	6,29 x10 <sup>-06</sup>	8,16 x10 <sup>-06</sup>	3,56 x10 <sup>-06</sup>

### 3.3.3 Caracterización de los depósitos de Cu sobre CV

Los depósitos de Cu generados sobre electrodos de CV, a partir de las soluciones empleadas conteniendo los distintos electrolitos soportes, fueron caracterizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), los cuales se muestran en la Figura 3.26, junto con la distribución de tamaños de las nanopartículas representado en los histogramas correspondientes.

La Figura 3.26 a) muestra una imagen SEM representativa de cristalitas de Cu depositados sobre la superficie de un electrodo CV a partir de la solución electrolítica 0,1 M CuSO<sub>4</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtenida después de aplicar un pulso potencioestático de E=-0,42 V, con un tiempo de deposición t<sub>d</sub>=450 s. La distribución del tamaño de las partículas revela un gran número de partículas pequeñas con diámetros de 38-50 nm y algunas grandes con diámetros de hasta 299 nm. En este caso, el área cubierta calculada fue el 8,1% del área geométrica. En cuanto al tamaño de los cristales, la presencia de partículas con diferentes diámetros corrobora claramente el mecanismo de tipo progresivo derivado del modelo de Sharifker y Hills.

Los cristales exhiben una morfología dendrítica tipo flor, distribuida aleatoriamente sobre la superficie del sustrato, la cual se puede apreciar con una mayor magnificación en la Figura 3.27 a). Este tipo de depósitos también fue observado por Grujicic y Pesic [23] en CV, y puede atribuirse a núcleos de Cu formados inicialmente por desproporción de Cu<sup>+</sup>, que coexisten con cristalitas más pequeños resultantes de la reducción directa de Cu<sup>+2</sup>. Esta

suposición también está respaldada por los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos obtenidos para este sistema.

Cuando los depósitos se formaron a partir de la solución electrolítica (ii), Figura 3.26 b), mediante la aplicación de un pulso potencioestático simple con  $E=-0,65$  V,  $t_d=450$  s, se evidencia un mayor número de partículas pequeñas hemisféricas de alrededor de 31 nm y una mayor densidad de partículas, con un área cubierta de 15,8 %. En este caso, el número de partículas con un diámetro superior a 130 nm es despreciable.

Por último, en la Figura 3.26 c) se muestra la imagen representativa de nanopartículas de Cu generadas empleando la solución (iii), a partir de un pulso potencioestático con  $E=-0,65$  V y  $t_d=450$  s. En forma similar a lo observado en el caso anterior, se detecta gran cantidad de partículas hemisféricas de diámetros menores a 45 nm y escasa presencia de cristalitas con diámetros mayores a 150 nm. Se observa una distribución aleatoria de los depósitos alcanzando un área cubierta es de 7,30 %.

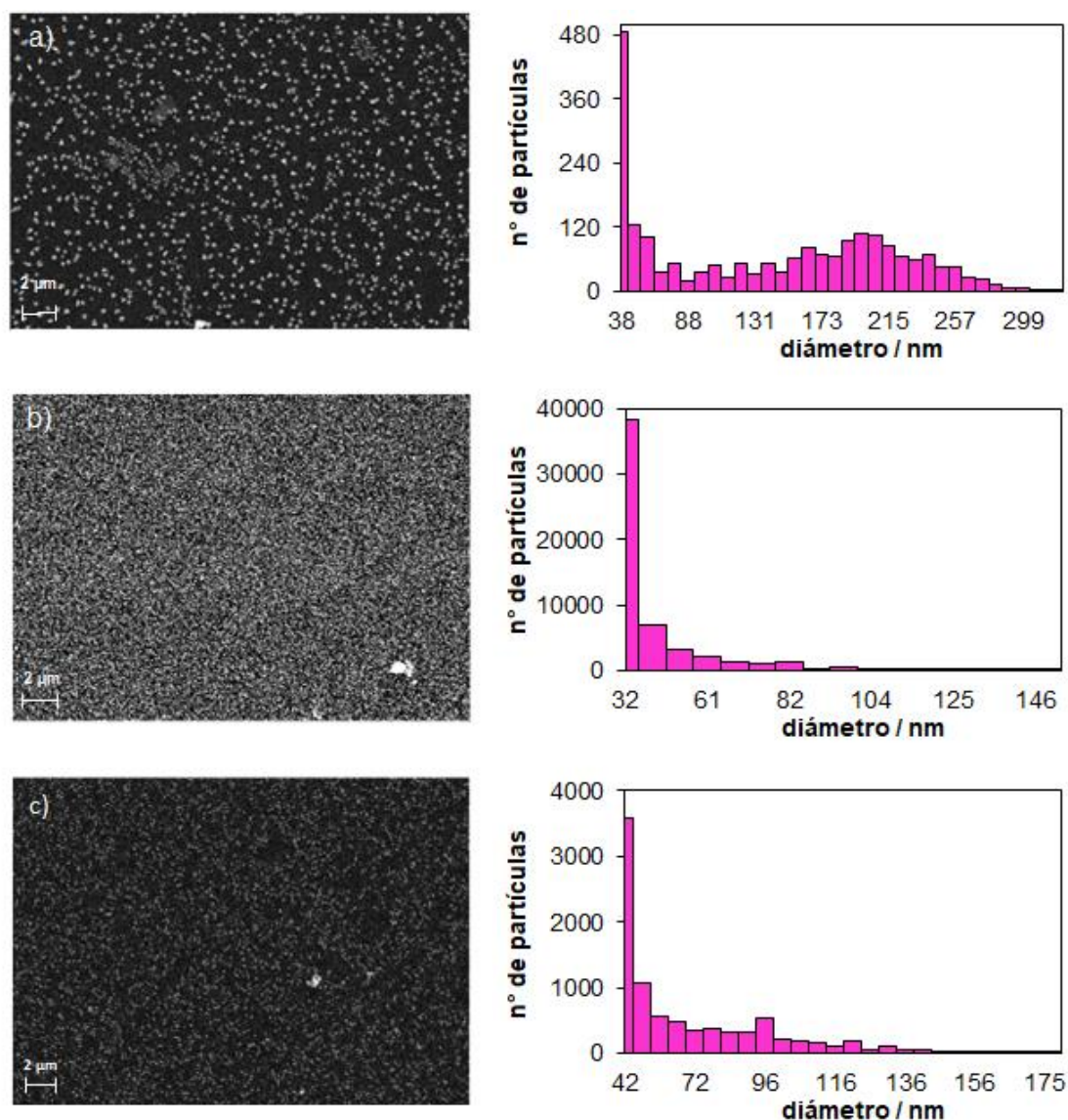


Figura 3.26: Imágenes SEM e histogramas de los depósitos de Cu sobre CV obtenidos a partir de 1 mM CuSO<sub>4</sub> + a) 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (E=-0,42 V), b) 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E=-0,65 V) y c) 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E=-0,65 V); t<sub>d</sub>=450 s. Magnificación 10.000x.

En las Figura 3.27 b) y c) se puede observar la morfología hemisférica de los cristales y la distribución aleatoria de los depósitos generados a partir de las soluciones (ii) y (iii), respectivamente, sobre la superficie del electrodo carbonoso. Se puede notar la mayor cantidad de partículas más pequeñas en el sistema formados a partir de la solución 1 mM CuSO<sub>4</sub> + 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

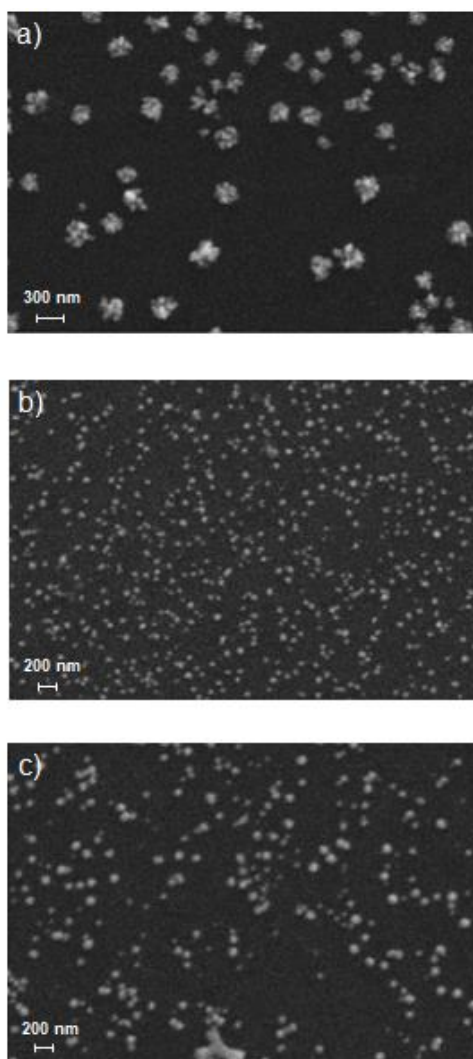


Figura 3.27: Imágenes SEM e histogramas de los depósitos de Cu sobre CV obtenidos a partir de 1 mM  $\text{CuSO}_4$  + a) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $E=-0,42$  V), b) 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E=-0,65$  V) y c) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E=-0,65$  V);  $t_d=450$  s. Magnificación 50.000x.

En concordancia con el análisis de nucleación y crecimiento, para el sistema generado a partir de la solución (i), el cual mostró un comportamiento puramente progresivo, se evidenció una mayor distribución de tamaño de partículas, como se explicó anteriormente. Contrariamente, para los sistemas restantes, los cuales indicaron un comportamiento intermedio entre progresivo e instantáneo, se encontró menor disparidad de tamaños de partículas.

Comparando el análisis SEM realizado para los depósitos formados sobre HOPG, se puede notar que en éste el proceso de electrodeposición de Cu en las distintas soluciones electrolíticas no presenta cambios significativos en cuanto a las características morfológicas, encontrándose, en ambos casos,

nanopartículas hemisféricas distribuidas preferentemente en los bordes de escalón de la superficie. Sin embargo, diferencias relevantes en el proceso de nucleación y crecimiento del Cu sobre superficies de VC, se evidencian tanto en la distribución como en el tamaño de los núcleos formados. Para el sistema generado a partir de la solución electrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se encontraron estructuras dendríticas en forma de flor y, mientras que para las soluciones ácidas se detectó una gran cantidad de partículas de Cu pequeñas distribuidas sobre la superficie. La marcada influencia de las soluciones electrolíticas en la morfología de los depósitos en CV puede estar relacionada con los defectos de sustrato, que podrían interactuar con los medios electrolíticos modificando la nucleación y el crecimiento de los cristalitos [32].

### 3.4 Sistemas Cd/HOPG

En esta sección se exponen los resultados obtenidos del estudio de la electrodeposición de Cd sobre HOPG. Se analiza la cinética de nucleación y crecimiento del proceso, implementándose además el cálculo del coeficiente de difusión de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución. Los depósitos de Cd generados se caracterizaron mediante SEM.

#### 3.4.1 Voltamperometría cíclica

La electrodeposición de cadmio sobre sustratos de HOPG a partir de una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , fue caracterizada inicialmente mediante voltamperometría cíclica, en la región de potenciales  $-1,40 \leq E/V \leq -0,40$  a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La respuesta voltamperométrica se muestra en la Figura 3.28. Durante el barrido catódico, se observa un incremento de corriente asociado al proceso de reducción de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Cd}^0$ , a un potencial  $E=-0,82$  V, en el cual comienza en forma masiva el proceso de electrodeposición de Cd, evidenciado en la figura con un aumento abrupto de la densidad de corriente hasta alcanzar el valor máximo de  $i=636,86 \mu\text{Acm}^{-2}$  a  $E=-0,90$  V. No se evidencian picos característicos en zona de UPD, lo que indica una interacción depósito-sustrato relativamente débil.

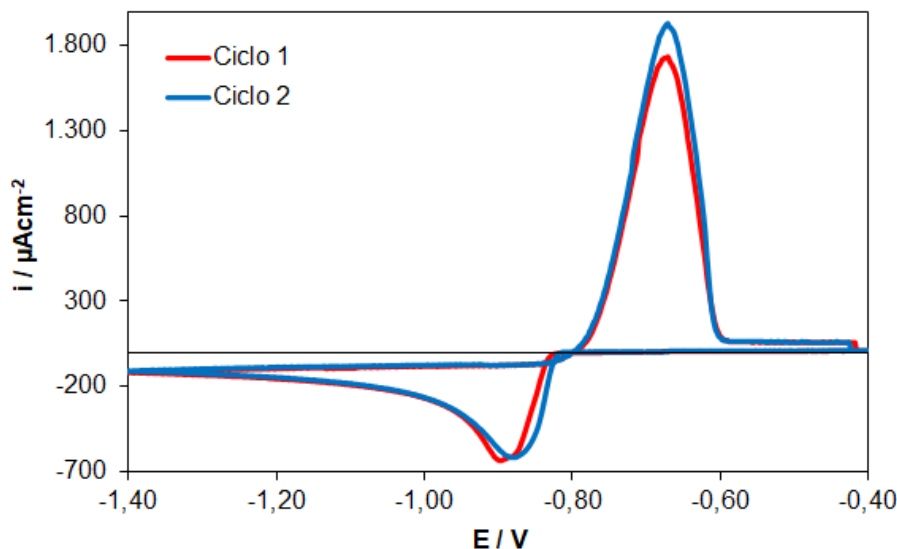


Figura 3.28: Voltamperograma cíclico de HOPG en solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
|dE/dt|=10 mV/s.

El voltamperograma presenta el cruce de las ramas anódicas y catódicas, un comportamiento característico de procesos de nucleación tridimensional y crecimiento controlado por difusión. Durante el barrido inverso, se evidencia el pico correspondiente a la oxidación de los depósitos de Cd generados previamente, a  $E = -0,67$  V. Los valores indicados coinciden con lo reportado en la bibliografía para este sistema [33]. La corriente anódica residual observada en el límite anódico sugiere la pasivación de estas partículas. Por lo tanto, un depósito de metal residual está presente en el HOPG al final del ciclo voltamperométrico. Durante el segundo ciclo, la deposición de Cd se inicia a valores de potencial más positivos ( $E = -0,81$  V), lo que corrobora la presencia de un depósito metálico residual en la superficie del HOPG. Estas partículas actúan como sitios activos que requieren menor energía para la posterior descarga de los iones metálicos.

### 3.4.2 Cronoamperometría

La cinética del proceso de electrodeposición de Cd se analizó a través de los transitorios de corriente, aplicando pulsos potencioestáticos simples al electrodo de HOPG en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a diferentes valores de potencial. En la selección de estos valores se tomaron en cuenta distintas regiones de potencial de reducción de Cd extraídas de la voltamperometría

cíclica. En la Figura 3.29 se observan los transitorios de corriente obtenidos a distintos valores de potencial y, además, en el interior, se muestra el pico de reducción de  $\text{Cd}^{2+}$  del voltamperograma, indicando los puntos de potencial correspondientes.

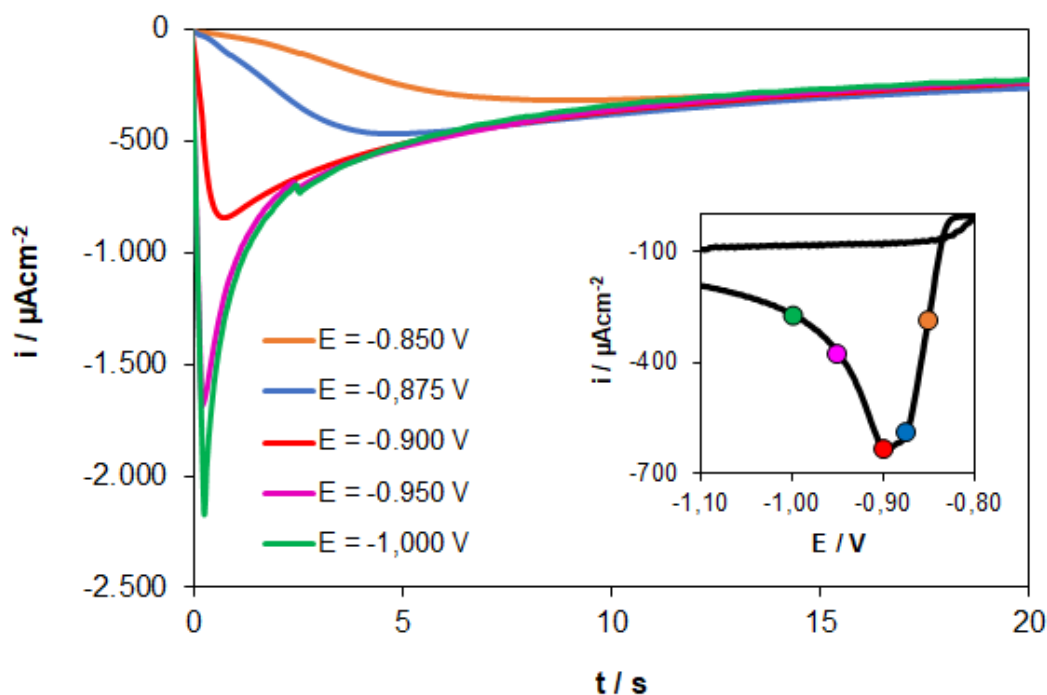


Figura 3.29: Serie típica de transitorios de corriente potenciostáticos para HOPG en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Como es de esperar, los pulsos efectuados a valores de potencial más positivos que  $E = -0,90$  V, correspondiente al máximo de corriente catódica en el voltamperograma, presentan un aumento de corriente más lenta que los transitorios obtenidos a potenciales más negativos. En todos los casos, la forma de los transitorios de corriente es característica de los procesos de nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión, esto es, se observa un aumento de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos discretos, y luego se alcanza un máximo donde las zonas de difusión individuales de los núcleos adyacentes se solapan. Luego la corriente, empieza a disminuir, convergiendo a una corriente límite correspondiente a la difusión lineal de los iones electroactivos a un electrodo plano (ecuación de Cottrell). Este comportamiento, que se asocia a fenómenos de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión, como se describió en los capítulos anteriores, describe la cinética de la

formación de los núcleos metálicos en las primeras etapas, cuando la difusión de las especies electroactivas desde la solución hasta la interfase electrodo-solución es el paso lento del proceso, considerando la eventual superposición de zonas de difusión y el desarrollo de zonas de exclusión de nucleación alrededor de núcleos ya establecidos. Nuevamente, el aumento inicial de corriente relacionado a la formación de la doble capa eléctrica no se encuentra, por lo que se asume que ocurre muy rápidamente para ser detectado.

### 3.4.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

El tipo de nucleación y crecimiento del proceso de electrodeposición de Cd sobre el electrodo de HOPG, se llevó a cabo mediante la comparación de los datos experimentales de los transitorios de corriente con el modelo teórico de Sharifker y Hills [21]. Este análisis se presenta en un gráfico adimensional,  $(i/i_{m\acute{a}x})^2$  vs  $t/t_{m\acute{a}x}$ , para los datos experimentales, y se comparan con los transitorios teóricos para cada uno de los mecanismos de nucleación límites, obtenidos a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4 (Figura 3.30). La adimensionalización se aplicó para los transitorios de corrientes obtenidos a potenciales  $E=-0,875$  V y  $E=-1$  V.

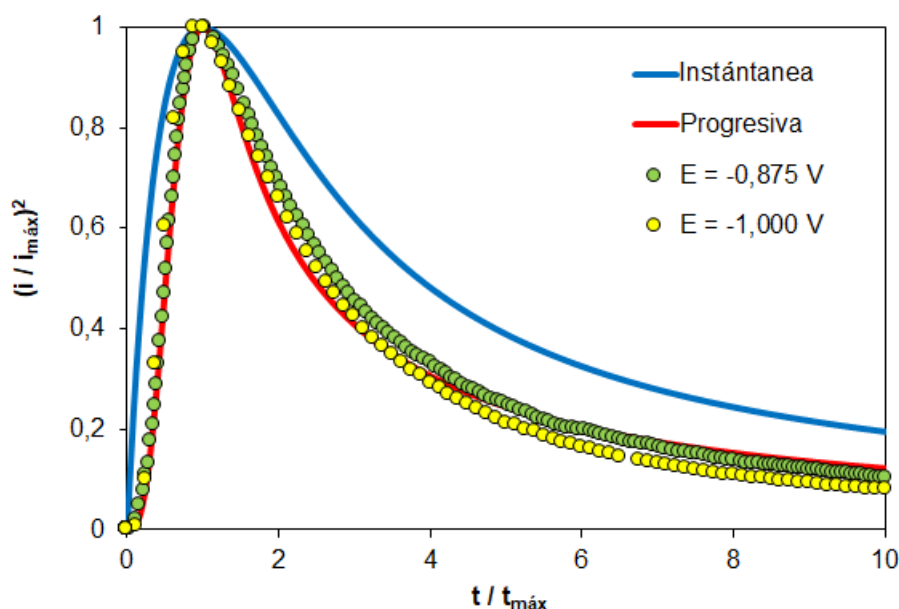


Figura 3.30: Análisis adimensional de transitorios de corriente representativos para el sistema HOPG/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

De acuerdo con lo observado en la Figura 3.30, se puede inferir que la electrodeposición de Cd sobre HOPG sigue un mecanismo de nucleación y

crecimiento predominantemente progresivo. Este comportamiento se presenta en los transitorios correspondientes a valores de potencial tanto anteriores como posteriores al pico de corriente de reducción del Cd.

### 3.4.2.2 Determinación del coeficiente de difusión

Se realizó el cálculo del coeficiente de difusión mediante la aplicación de la ecuación de Cottrell, como se detalló en los capítulos previos. El transitorio de corriente correspondiente al valor más negativo de potencial,  $E=-1,05$  V, se muestra en la Figura 3.31, donde se puede ver la aproximación del mismo obtenida a partir del ajuste lineal.

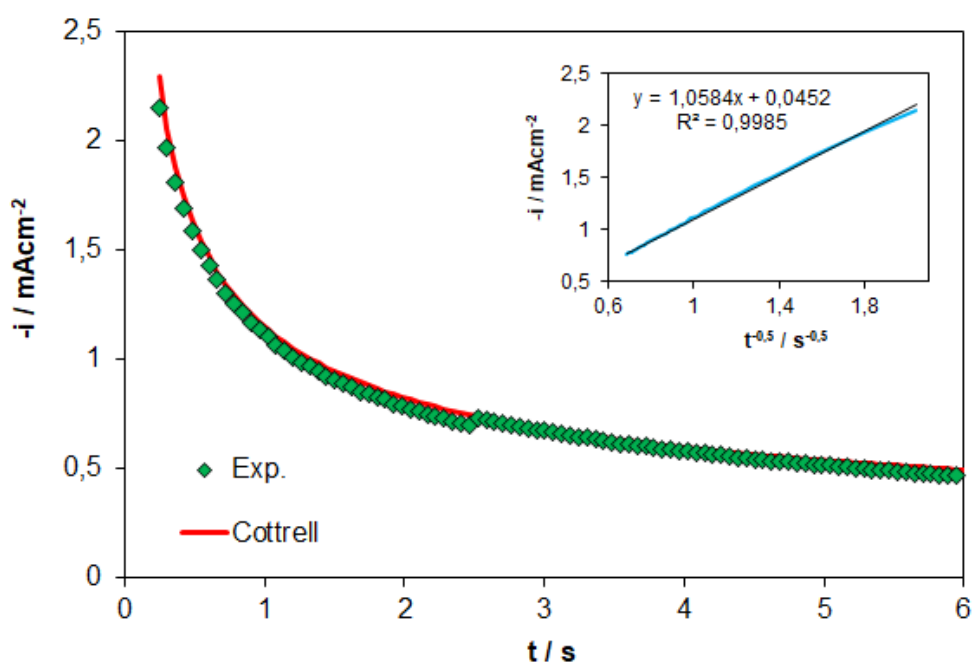


Figura 3.31: Transitorio de corriente para la nucleación de Cd sobre HOPG a  $E=-1,05$  V junto a la aproximación lineal de Cottrell. Interior: ajuste lineal.

Se evidenció que el ajuste lineal genera una excelente aproximación a la curva real. El resultado del coeficiente de difusión calculado a partir de la pendiente de la linealización es  $2,47 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , en concordancia con lo reportado por otros autores ( $D=2.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [34].

### 3.4.3 Caracterización de los depósitos de Cd sobre HOPG

En la Figura 3.32 se muestra la imagen SEM de los depósitos de Cd sobre HOPG, los cuales fueron obtenidos mediante la aplicación de un pulso

potenciostático simple a  $E=-0,85$  V, durante  $t_d=450$  s. A la derecha de la imagen se presenta el histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partículas.

Se puede notar la existencia de cristales distribuidos sobre la superficie del electrodo, encontrándose preferencialmente sobre escalones y defectos superficiales de las capas de grafeno que constituyen el sustrato. Los depósitos de Cd presentan morfologías hexagonales y estructuras con bordes rectos, siendo características de este metal [35,36].

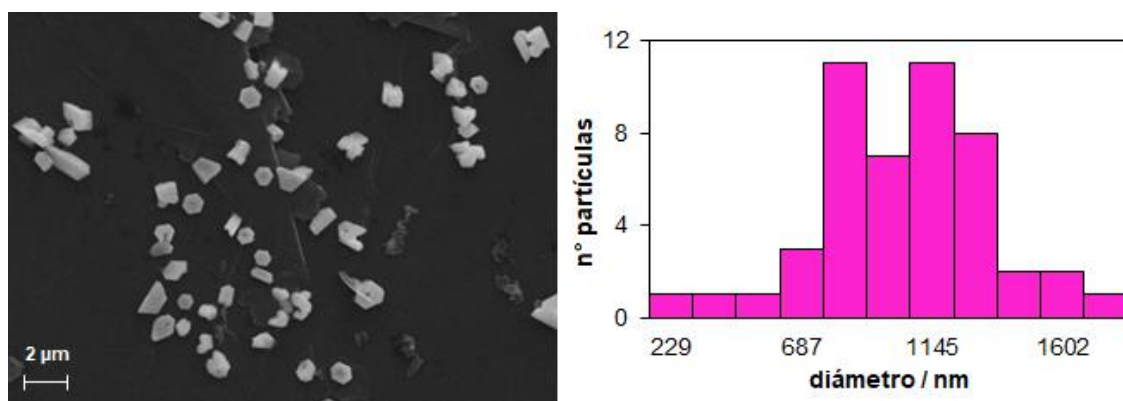


Figura 3.32: Imagen SEM e histograma de los depósitos de Cd sobre HOPG generados a  $E=-0,85$  V durante  $t_d=450$  s, en una solución 2 mM  $CdSO_4$  + 0,10 M  $Na_2SO_4$ . Magnificación 10.000x.

El histograma correspondiente presenta una amplia distribución de tamaños de partícula, encontrándose diámetros desde 228 nm hasta 2212 nm. La distribución muestra coincidencia con el tipo nucleación y crecimiento progresivo al reportar la existencia de diámetros de distinto tamaño, lo que evidencia la formación de núcleos durante todo el proceso de electrodeposición. Del análisis se determinó el diámetro promedio de partícula 1055 nm y el porcentaje de recubrimiento de 9,14 %.

La Figura 3.33 muestra imágenes SEM de los depósitos obtenidos en las mismas condiciones de polarización, sobre el electrodo de HOPG, a diferentes magnificaciones, en las cuales se distingue la morfología de los cristales. La Figura 3.33 a) muestra dos partículas de gran tamaño con disposiciones concéntricas, formadas por estructuras de bordes rectos, tipo flor, (magnificación: 5.000x), mientras que en la Figura 3.33 b), realizada a 50.000x,

se observó la forma hexagonal y los bordes rectos bien definidos de los cristales de Cd depositados.

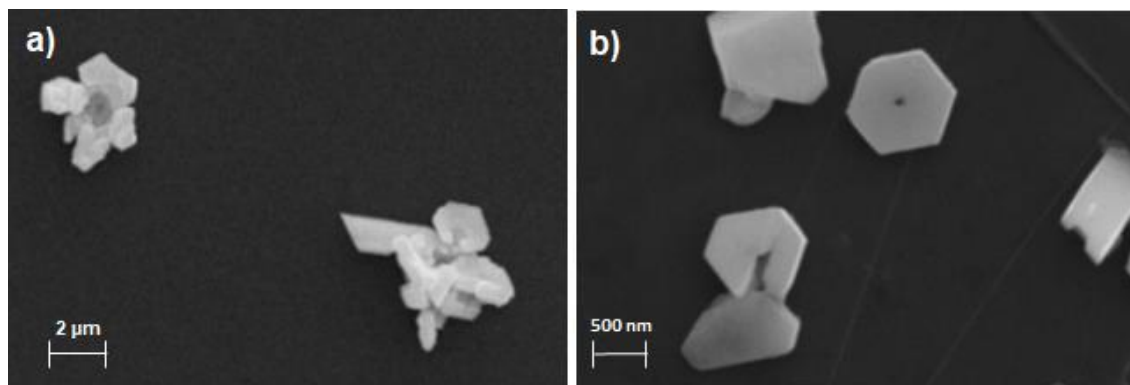


Figura 3.33: Imágenes SEM de los depósitos de Cd sobre HOPG generados a partir de un pulso potencioestático ( $E=-0,85$  V,  $t_d=450$  s) en una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Magnificación a) 5.000x y b) 50.000x.

Esta morfología de placas poligonales, particularmente hexagonales, característica del Cd, está en concordancia con la observada durante la electrocristalización de Cd sobre electrodos de titanio [36]. Estructuralmente, la formación de nanopartículas hexagonales de Cd significaría una mayor velocidad de crecimiento en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  que en las direcciones perpendiculares  $\langle 001 \rangle$ , como se demostró para nanocristales de CdS monodispersos [37]. De la Fig. 3.33 a) se puede inferir que la morfología de los cristales está conformada por la aglomeración de estructuras poligonales.

### 3.5 Sistemas Cd/CV

Análogamente a lo desarrollado para el sistema Cd/HOPG, en esta sección se presentan los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos correspondientes al estudio de la electrodeposición de Cd sobre CV, y la caracterización, mediante SEM, de los depósitos formados.

#### 3.5.1 Voltamperometría cíclica

Del mismo modo que se procedió para el sistema Cd/HOPG, se implementaron los experimentos voltamperométricos para el análisis del proceso de electrodeposición de Cd sobre sustratos de CV en una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La respuesta voltamperométrica se muestra en la Figura 3.34.

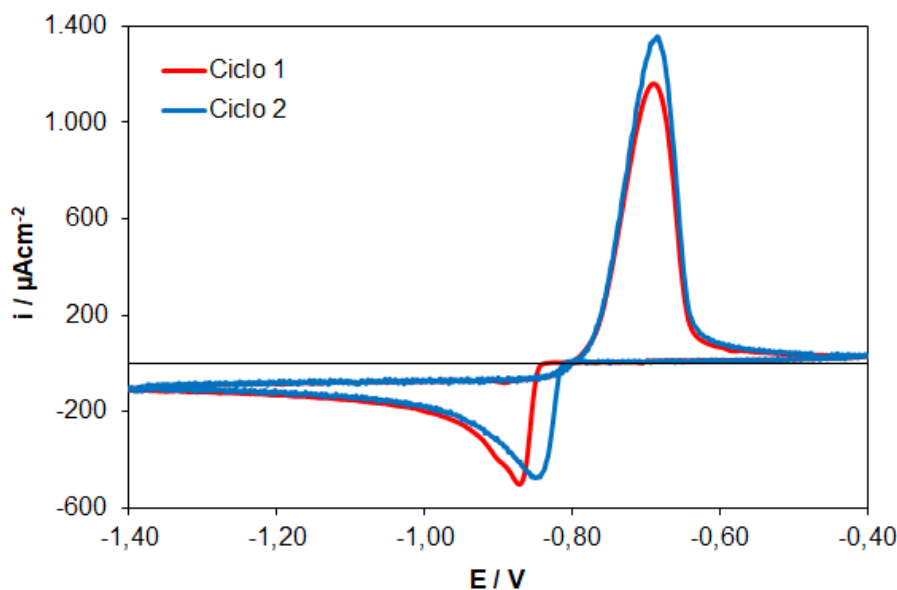


Figura 3.34: Voltamperograma cíclico de CV en solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
|dE/dt|=10 mV/s.

Durante el barrido en dirección negativa, el voltamperograma cíclico indica el comienzo del proceso catódico ( $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^0$ ) en el valor de potencial  $E = -0,83$  V, alcanzando el valor máximo de densidad de corriente rápidamente en  $E = -0,87$  V. Se evidencia un solo pico empinado bien definido, el cual se atribuyó a la nucleación de Cd sobre la superficie de carbón vítreo seguida de un rápido crecimiento de los cristales. Por su parte, el proceso de oxidación también presenta una sola etapa, encontrándose el pico correspondiente a  $E = -0,68$  V. Al igual que en el caso del sistema HOPG/Cd, la respuesta voltamperométrica para CV/Cd presenta el ciclo de histéresis entre las ramas catódicas y anódicas, característico de procesos de nucleación tridimensional y crecimiento controlado por difusión. En referencia al segundo ciclo, se comprueba el comienzo del proceso de reducción a un valor de potencial más positivo,  $E = -0,81$  V, y alcanzando el máximo de densidad de corriente a  $E = -0,85$  V. Esto verifica la existencia de un depósito metálico residual en la superficie del CV, indicando que la disolución de los depósitos previamente formados, correspondiente al primer ciclo, no se produce en forma completa. Nuevamente, estas partículas residuales actúan como sitios activos que requieren menor energía para la posterior descarga de los iones metálicos.

Si se compara la respuesta voltamperométrica del proceso de electrodeposición de Cd sobre los sustratos carbonosos empleados, HOPG y CV, se puede concluir que, en ambos casos, las características de las curvas son similares.

### 3.5.2 Cronoamperometría

La cinética de electrodeposición de Cd sobre sustratos de CV fue analizada mediante cronoamperometría. Los transitorios de corriente se realizaron a distintos valores de potencial considerando la información previa obtenida del inciso anterior, es decir, a valores de potencial ubicados antes y después del pico de reducción de  $\text{Cd}^{2+}$ . En la Figura 3.35 se muestran los transitorios de corriente representativos del sistema y en el gráfico interior se indican los puntos seleccionados en el pico de reducción del voltamperograma.

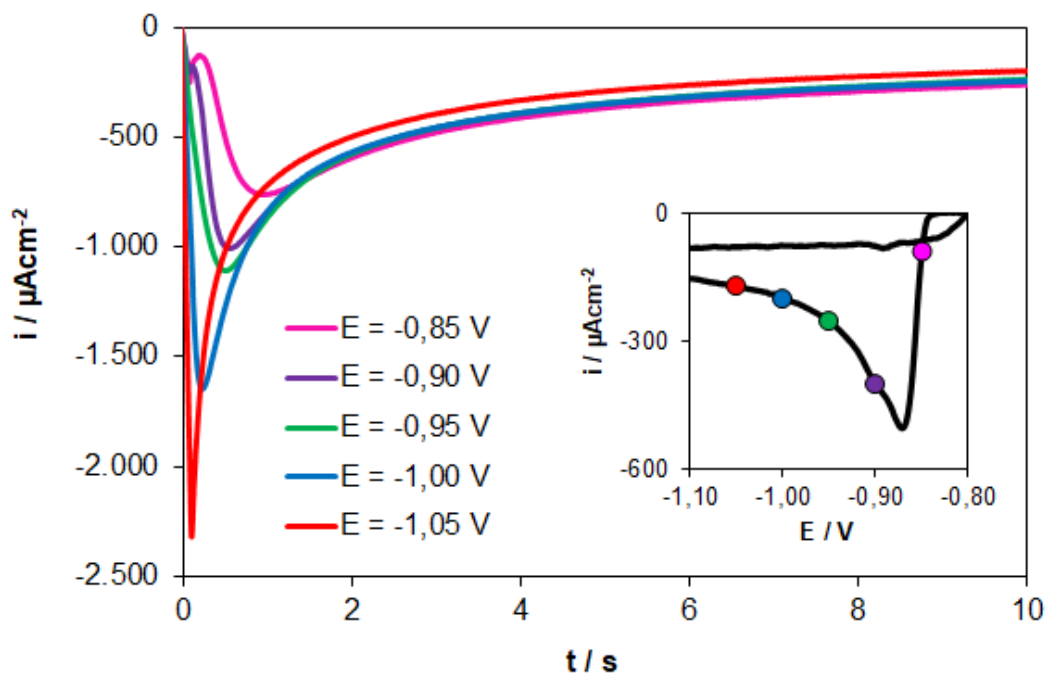


Figura 3.35: Serie típica de transitorios de corriente potencioestáticos para CV en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Se evidencia un comportamiento característico de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión, donde se produce un aumento de densidad de corriente, hasta alcanzar un valor máximo y continuando luego con una disminución de la misma, que es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (ec. de Cottrell). Se puede notar, al igual que lo encontrado para el sustrato de HOPG, que a valores de potencial más negativos se alcanza el valor máximo de corriente más

rápida, favoreciendo la nucleación y crecimiento de los núcleos. En los casos de  $E = -0,85$  V y  $E = -0,90$  V (valores de potencial más positivos), se detecta la caída inicial de la corriente, producto de la formación de la doble capa eléctrica. En los transitorios restantes no se logra apreciar, por lo que se asume que se produce muy rápidamente.

### 3.5.2.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento

Con el fin de determinar el tipo de nucleación y crecimiento del proceso de electrodeposición de Cd sobre el electrodo de CV, se llevó a cabo la adimensionalización de los datos experimentales de los transitorios de corriente representativos del sistema y se comparó con la representación gráfica de las ecuaciones teóricas para los casos límites de nucleación, propuestas por Sharifker and Hills. Este gráfico se muestra en la Figura 3.36.

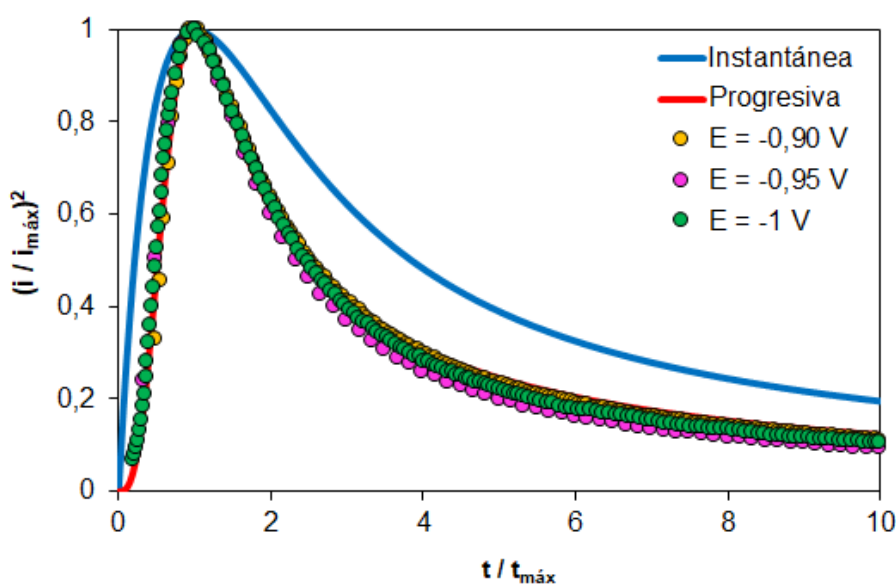


Figura 3.36: Análisis adimensional de transitorios de corriente representativos para el sistema CV/2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Del análisis de estos resultados, se observa que el mecanismo de nucleación y crecimiento de los depósitos de Cd sobre CV, sigue la forma predominantemente progresiva, en concordancia con lo obtenido para el caso de la deposición del metal sobre HOPG. Esto es, la formación de núcleos y su crecimiento se lleva a cabo durante todo el proceso de electrodeposición.

### 3.5.2.2 Determinación del coeficiente de difusión

El cálculo del coeficiente de difusión de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución electrolítica del sistema en estudio, se realizó sobre el transitorio de corriente obtenido a  $E=-1,05$  V. Para esto, se recurrió nuevamente a la ecuación de Cottrell, como se describió en los capítulos anteriores. Mediante el ajuste del valor del  $D$  en la ecuación se logró reproducir fielmente la forma del transitorio de corriente como se muestra en la Figura 3.37. En el interior de la figura se muestra la linealización del transitorio con su correspondiente ecuación y el valor del error  $R^2$ .

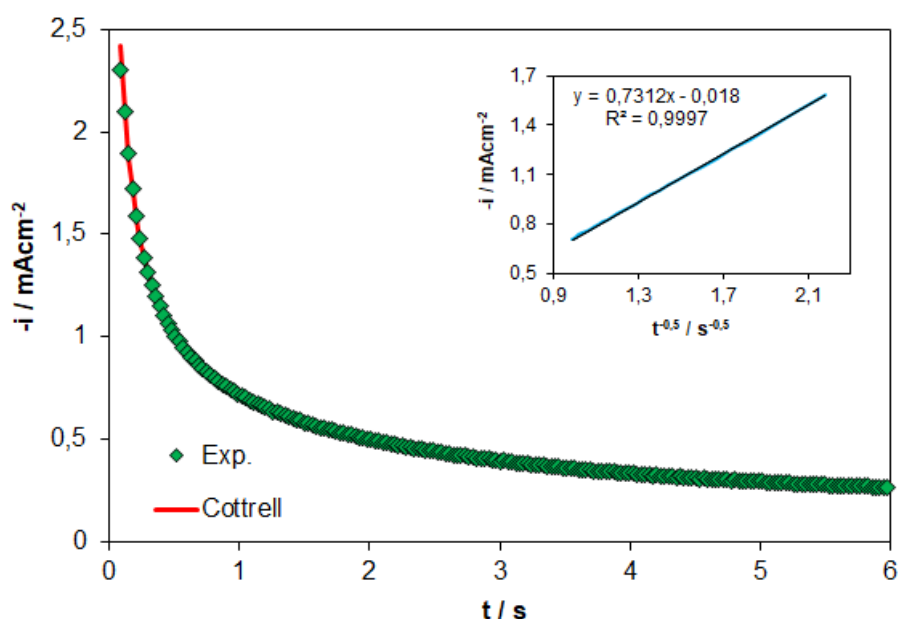


Figura 3.37: Transitorio de corriente para la nucleación de Cd sobre CV a  $E=-1,05$  V junto a la aproximación lineal basado en Cottrell. Interior: ajuste lineal.

El valor de  $D$  obtenido mediante la aplicación del método lineal fue  $1,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , en concordancia con datos encontrados en la literatura en medio sulfato [38-40].

### 3.5.3 Caracterización de los depósitos de Cd sobre CV

La morfología y distribución de los cristales de Cd sobre electrodos de CV se analizaron a partir de las imágenes obtenidas por microscopía SEM. Las partículas fueron preparadas mediante la aplicación de un pulso potencioestático simple a  $E=-0,85$  V durante 450 s en la solución electrolítica 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10

M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La Figura 3.38 muestra las imágenes representativas del sistema, junto al histograma correspondiente.

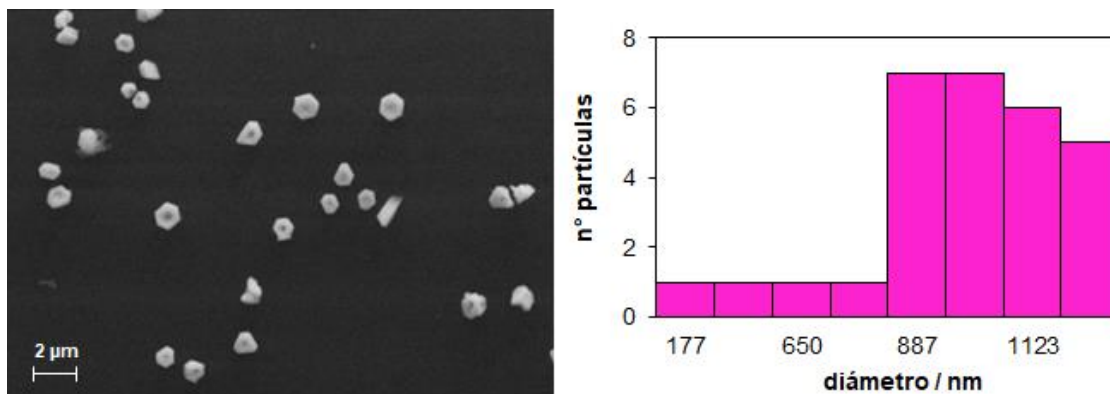


Figura 3.38: Imágenes SEM e histograma de los depósitos de Cu sobre CV generados a  $E = -0,85$  V durante  $t = 450$  s, en una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4 + 0,10$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con. Magnificación 10.000x.

Se evidencia una baja densidad de cristales, predominantemente con morfología hexagonal, características de los depósitos de Cd, análogamente a lo descrito para el caso de los depósitos sobre HOPG. La distribución de tamaño indica mayor densidad de partículas entre 900 y 1200 nm, obteniéndose un diámetro promedio de 976 nm. El porcentaje de recubrimiento de la superficie se estimó en 5,07 %.

Las imágenes de la Figura 3.39, exhiben las estructuras enteramente hexagonales distribuidas sobre la superficie del sustrato. Si bien las morfologías en HOPG y CV son similares, en el este caso se encontró una menor distribución de tamaños y menor porcentaje de recubrimiento que en el caso del HOPG.

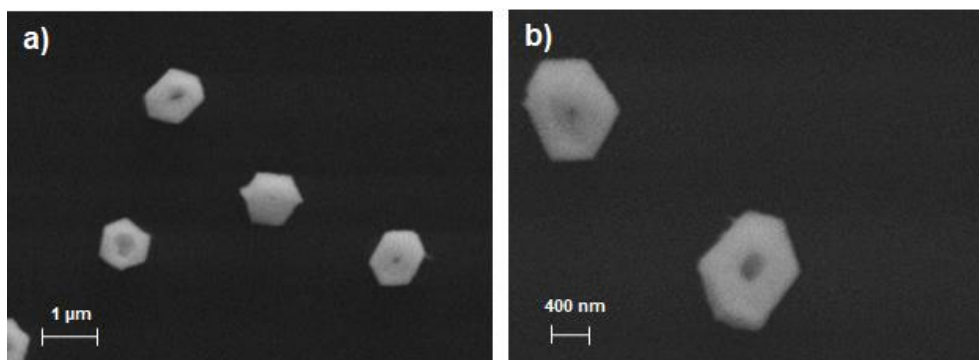


Figura 3.39: Imágenes SEM de los depósitos de Cu sobre CV generados a partir de un pulso potencioestático ( $E=-0,85$  V,  $t_d=450$  s), en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Magnificación a) 30.000x y b) 50.000x.

### 3.6 Sistema Cd-Cu/HOPG

Luego de analizar el proceso de electrodeposición de los metales individuales sobre los sustratos carbonosos (HOPG y CV), se procedió a evaluar la posibilidad de generar sistemas bimetálicos compuestos por nanopartículas de Cu y Cd. La formación de estas nanoestructuras se estudió por voltamperometría cíclica, cronoamperometría y voltamperometría de barrido lineal, y su caracterización se llevó a cabo mediante SEM y XPS. Se efectuó un estudio teórico, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), con el fin de verificar la factibilidad de formación de fases aleadas de Cu-Cd.

#### 3.6.1 Voltamperometría cíclica

Con el objetivo de generar sistemas bimetálicos compuestos por nanopartículas de Cu y Cd sobre el electrodo de HOPG, se compararon, inicialmente, los voltamperogramas cíclicos de los metales individuales en las soluciones: 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para evaluar cualitativamente la electrodeposición de Cu y Cd, respectivamente, sobre HOPG.

Teniendo en cuenta la respuesta voltamperométrica (Capítulo 3.2) para la electrodeposición de Cu sobre HOPG en los distintos electrolitos soporte analizados, se encontró que el empleo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , presenta los mejores resultados debido a que el proceso de formación de núcleos metálicos comienza a valores más positivos de potencial (menor sobretensión), la corriente del pico de reducción es mayor que en los otros dos casos y, por otro lado, se obtuvo el

mayor coeficiente de difusión para la especie  $\text{Cu}^{2+}$  (Tabla 3.2). El empleo de la solución conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  también arroja valores satisfactorios de estos parámetros. Por lo tanto, en esta instancia del estudio, se seleccionaron estos dos sistemas para la formación de las nanopartículas de cobre.

En la Figura 3.40 se presentan los resultados voltamperométricos del proceso de electrodeposición de Cd sobre HOPG, junto al correspondiente de cobre sobre el mismo tipo de sustrato, a partir de  $1\text{mM CuSO}_4$  + a)  $0,10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  y b)  $0,10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

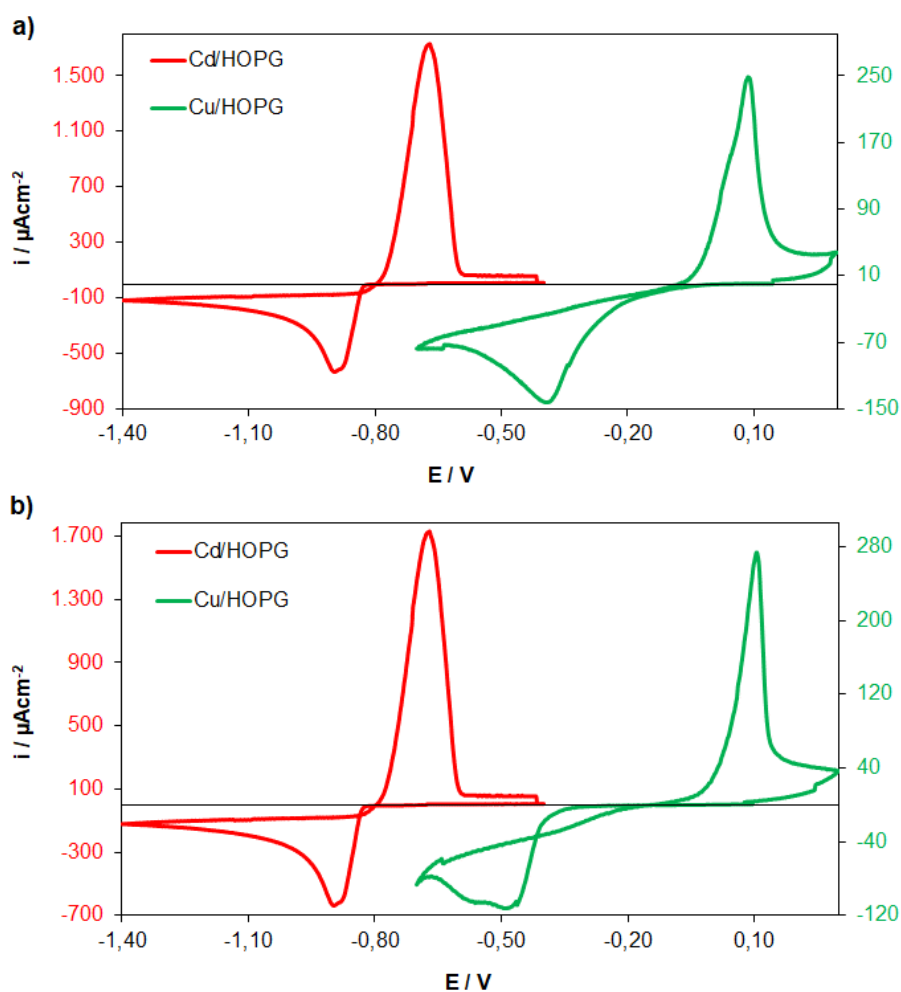


Figura 3.40: Voltamperogramas cíclicos para HOPG en soluciones:  $2\text{ mM CdSO}_4$  +  $0,10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  y  $1\text{ mM CuSO}_4$  con a)  $0,10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  y b)  $0,10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt|=10\text{ mV/s}$ .

Como se mencionó en capítulos anteriores, la electrodeposición de Cu realizada a partir de la solución (i) (conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Figura 3.40 a), alcanza el valor de corriente máxima en  $E=-0,39\text{ V}$ , mientras que para la solución (ii) (conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Figura 3.40 b), ocurre en  $E=-0,45\text{ V}$ . En ambos sistemas,

la disolución del metal se produce en valores cercanos a 0,09 V. En cuanto a la electrodeposición del Cd en la solución utilizada para el estudio, se encontró que el valor máximo de corriente se alcanza en  $E=-0,90$  V. Se puede notar que los valores de deposición del Cd se encuentran alejados de la disolución de Cu en aproximadamente 1 V de potencial.

A partir de estos resultados, se evidencia que las partículas bimetálicas Cd-Cu pueden generarse por electrodeposición secuencial de ambos metales a partir de las soluciones que contienen los respectivos iones, sin disolver los cristales formados inicialmente.

Una vez determinada la factibilidad de generar las partículas bimetálicas, se procedió primeramente con la generación de los depósitos de Cu sobre HOPG mediante pulsos potencioestáticos simples en las soluciones de 1mM  $\text{CuSO}_4$  con los distintos electrolitos soportes, durante 450 s a un potencial de  $E=-0,65$  V. Posteriormente, se evaluó mediante voltamperometría cíclica, el proceso de electrodeposición de Cd sobre el electrodo modificado, en la solución conteniendo los iones  $\text{Cd}^{2+}$ . La Figura 3.41 muestra los resultados obtenidos junto con el voltamperograma resultante para el sustrato de HOPG libre de depósitos en la misma solución. La región de potenciales seleccionada,  $-1,40 \text{ V} \leq E/V \leq -0,40 \text{ V}$ , asegura la deposición de Cd sin que se produzca la disolución de los cristales de cobre generados previamente.

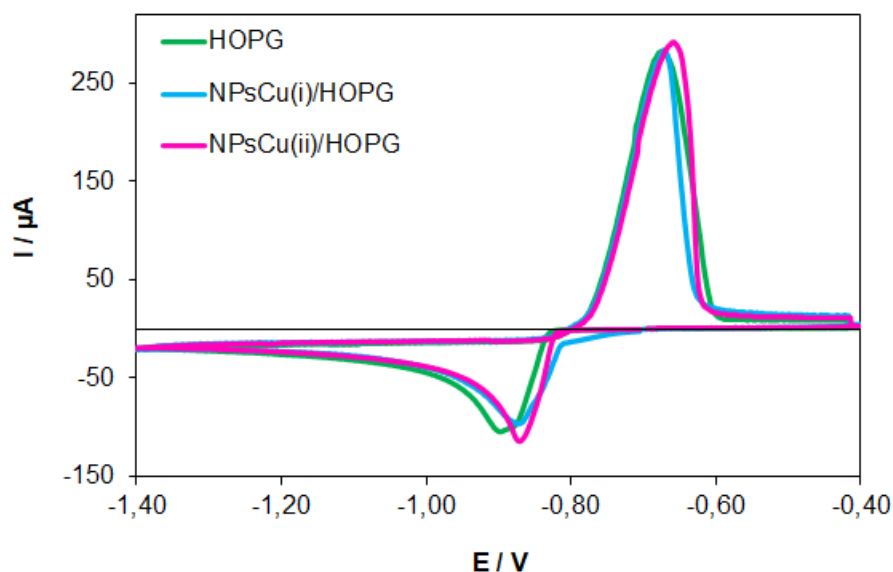


Figura 3.41: Voltamperogramas cíclicos en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para HOPG, NPsCu(i)/HOPG y NPsCu(ii)/HOPG. Las NPs de Cu fueron generadas a  $E=-0,65$  V,  $t_d=450$  s utilizando i) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y ii) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt|=10$  mV/s.

El comportamiento de los ciclos muestra que la reducción del ion  $\text{Cd}^{+2}$  a  $\text{Cd}^0$  sobre las NPs de cobre se produce a valores de potencial menores que los obtenidos para el sustrato libre de depósitos. En el caso del sistema generado con la solución de cobre (i), la reducción de Cd comienza a  $E=-0,70$  V. Para las NPs de cobre generadas a partir de la solución (ii), la misma se produce a  $E=-0,80$  V, sin embargo, el valor máximo del pico de reducción se alcanza más rápidamente. Para el sustrato de HOPG, este pico de corriente se ubica a valores de potencial más negativos, indicando la mayor facilidad de producirse la deposición de Cd sobre las NPs de Cu.

En cuanto al proceso anódico, no mostró diferencias significativas entre los sustratos comenzando en valores aproximados de  $E=-0,78$  V y alcanzando el máximo en  $E=-0,65$  V para el sustrato con nanopartículas generadas a partir de la solución (i), y, en  $E=-0,67$  V para aquellas generadas a partir de la solución (ii) y el sustrato sin depósitos.

Para lograr un estudio más detallado del proceso de electrodeposición sobre los distintos sistemas, se realizaron ensayos voltamperométricos en la región de

potenciales  $-0,20 \text{ V} \leq E/\text{V} \leq -0,80 \text{ V}$ , donde se puede evidenciar una corriente catódica relacionada con el inicio de la reducción de iones  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 3.42).

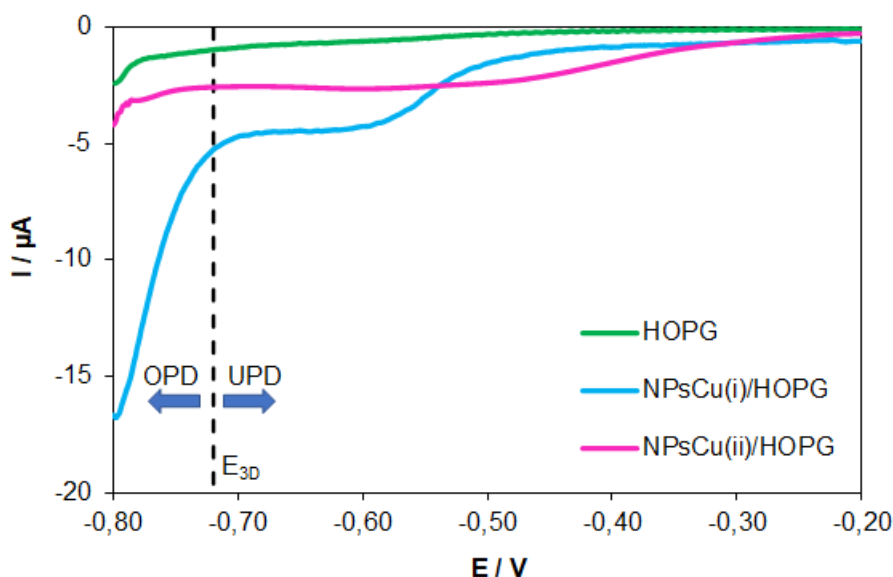


Figura 3.42: Voltamperogramas cíclicos en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4 + 0,10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , sobre HOPG,  $\text{NPsCu(i)/HOPG}$  y  $\text{NPsCu(ii)/HOPG}$ .  $|dE/dt|=10 \text{ mV/s}$ .

La respuesta voltamperométrica para el sustrato modificado con nanopartículas de cobre, generadas a partir de la solución (ii), muestra un aumento de corriente catódica de reducción desde  $E=-0,20 \text{ V}$ , obteniéndose un pico de corriente ancho a valores de potencial más negativos, y en el caso de las nanopartículas de cobre generadas a partir de la solución (i), también se observa un aumento de corriente, con la formación de un hombro más pronunciado. Dado que este comportamiento se observa a valores más positivos que el valor de potencial de equilibrio calculado por la ecuación de Nernst ( $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}=-0,72 \text{ V}$ ), se deduce la existencia del fenómeno de deposición a subpotencial (UPD). En estos procesos ocurre la electrodeposición de 1-2 monocapas metálicas de Cd sobre Cu debido a la existencia de una energía de enlace mayor entre los metales, que entre el metal Cd y el sustrato carbonoso.

Este fenómeno es bien conocido para el caso de la electrodeposición de Cd sobre sustratos mono- y policristalinos de cobre [41-48]. Los resultados reportados por Gewirth y col. [46] demostraron que el UPD de Cd sobre monocristales de  $\text{Cu}(111)$ , en soluciones de perclorato, se manifiesta a través de un solo pico catódico bien definido, antes de la deposición masiva, a valores

de potencial similares a los obtenidos en este experimento. La respuesta voltamperométrica también es similar a las obtenidas por Kolb y col. [47] para Cu policristalino en soluciones de sulfato, por Stickney y col. [48] sobre Cu policristalino en soluciones de sulfato y ácido acético, y por Budniok y col. [41] sobre Cu(111), en soluciones de sulfato con etilendiamina. Estas mediciones mostraron además que los diferentes aniones no afectan significativamente la forma de la voltamperometría del UPD de Cd. Wandelt y col [43] también evidenciaron un solo pico catódico atribuido al UPD de Cd tanto sobre Cu(111) así como también sobre Cu(100), en soluciones de cloruro, determinando además distintas estructuras atómicas mediante STM in situ.

### 3.6.2 Caracterización de los depósitos bimetálicos mediante SEM-EDX

Los distintos sistemas bimetálicos se caracterizaron mediante SEM y de las imágenes obtenidas de los depósitos se obtuvo información sobre la morfología, el tamaño y densidad de partículas. En la Figura 3.43 se muestran las imágenes SEM y la distribución de tamaños correspondiente.

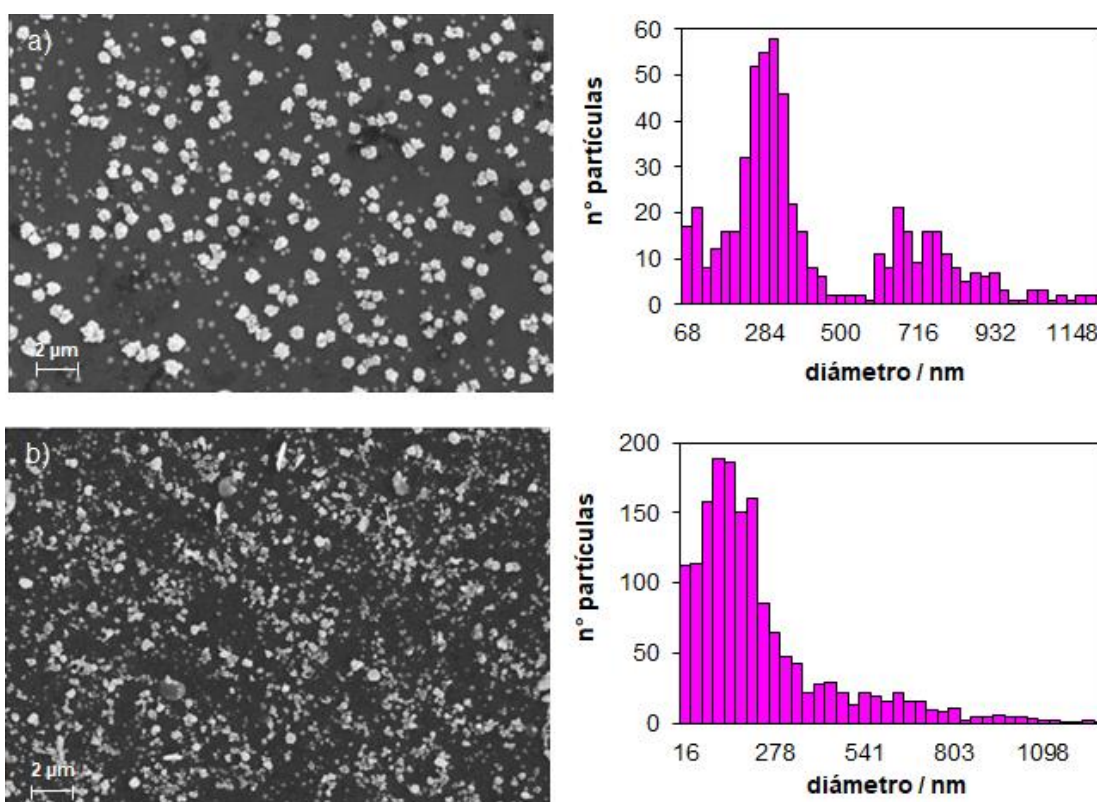


Figura 3.43: Imágenes SEM e histogramas de los depósitos de Cd-Cu sobre HOPG a partir pulsos de Cu en Sc(i) y Sc(ii). Magnificación de 10.000X.

Los depósitos metálicos fueron obtenidos sobre la superficie de HOPG, mediante pulsos potencioestáticos a  $E=-0.65$  V y  $E=-0.85$  V durante 450 s en las soluciones de Cu y Cd, respectivamente.

El sistema obtenido a partir de la solución electrolítica con sulfato, Figura 3.43 a), evidenció un mayor tamaño de partícula reportando un diámetro promedio de 422 nm y un área cubierta de 24,13 %. La gráfica mostró una amplia distribución de tamaños con valores máximos de hasta 1337 nm. En cuanto a la morfología, se puede identificar una estructura mixta, esto es, NPs hemisféricas pequeñas, junto a otras de mayor tamaño con disposición tipo flor (“flower like”). En la Figura 3.44 a) se muestra la imagen SEM del mismo sistema con magnificación de 50.000x, donde se puede notar que los depósitos de mayor tamaño se forman por cúmulos de partículas de menor tamaño.

Por su parte, el sistema bimetálico obtenido a partir de la solución electrolítica con ácido, Figura 3.43 b) mostró depósitos de menor tamaño que en el caso anterior, con mayor presencia de NPs entre 160 y 180 nm, encontrando mayores valores de hasta 1327 nm. El diámetro promedio obtenido es de 232 nm y el área de recubrimiento superficial reportado es de 24,16 %, muy similar al sistema anterior, a pesar de las diferencias en cuanto a la distribución. En la Figura 3.44 b) se muestra la imagen SEM de 50.000X de magnificación para el sistema. Se puede notar predominancia de NPs menores a 200 nm, además de la presencia de depósitos de mayor tamaño en menor cantidad.

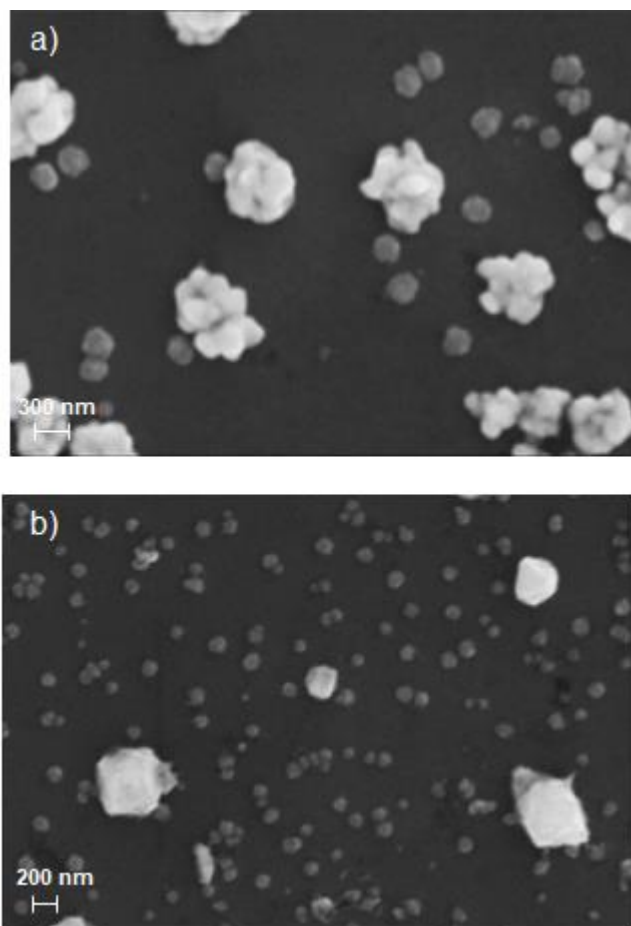


Figura 3.44: Imágenes SEM de los depósitos de Cd-Cu sobre HOPG con NPs Cu en Sc(i) y b) Sc(ii). Magnificación 50.000x.

En todos los casos se puede notar que los tamaños de las partículas de Cd son menores a las obtenidas sobre el sustrato sin modificar, como se mostraron en el capítulo 3.4. De esta forma, se puede inferir que la deposición del Cd se produce preferentemente sobre las NPs de Cu, dado que los depósitos de Cu presentan mayor cantidad de NPs distribuidas sobre la superficie, y, por tanto, generan mayor número de sitios de crecimiento, evitando la formación de partículas de tamaños mayores.

Mediante el análisis EDX se verificó la presencia superficial de Cd y en menor cantidad de Cu, identificándose en mayor proporción la señal del carbono correspondiente al sustrato de HOPG. En la Figura 3.45 se observa la imagen SEM con el espectro correspondiente al punto indicado sobre la misma.

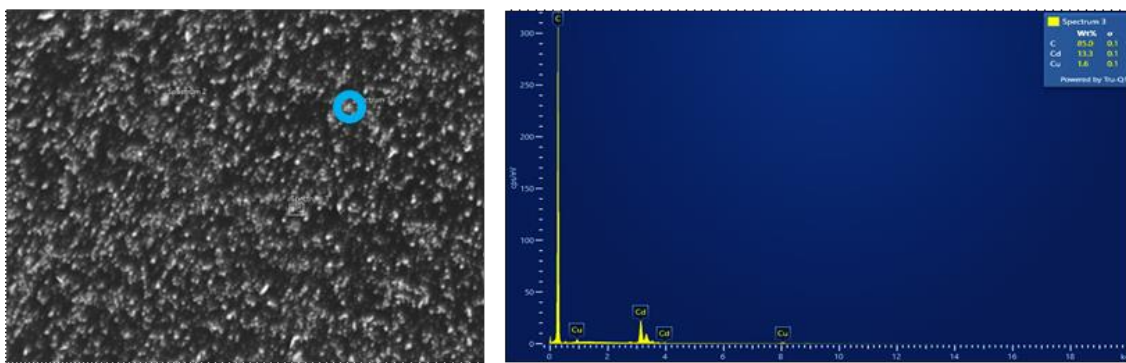


Figura 3.45: Imagen SEM y espectro EDX de depósitos de Cd-Cu sobre HOPG.

### 3.6.3 Caracterización de los depósitos bimetálicos mediante XPS

Las nanopartículas bimetálicas Cu-Cd soportadas sobre HOPG fueron analizadas mediante la aplicación de la técnica XPS. El sistema bimetálico se obtuvo mediante la aplicación de pulsos potenciostáticos secuenciales al electrodo de HOPG: inicialmente se depositó Cu, a  $E = -0.65$  V durante 450 s en la solución 1 mM  $\text{CuSO}_4 + 0,10$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y seguidamente, Cd en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4 + 0,10$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $E = -0,82$  V durante 450 s.

En el espectro XPS (Figura 3.46) se pueden identificar picos con diferentes intensidades correspondientes a los orbitales de los elementos indicados. Inicialmente, se encuentra la señal del orbital 1s del C, ubicada en 285 eV, correspondiente al sustrato. Los picos encontrados en valores de energía de 406,09 y 412,83 eV se asignan a los orbitales d del Cd, mientras que los encontrados en 953,33 y 933,13 eV corresponden a los orbitales p del Cu. Además, se puede evidenciar la señal vinculada al oxígeno en 288,24 eV, la cual fue deconvolucionada en 2 contribuciones que se relacionan fundamentalmente con la funcionalización del carbón, es decir especies carbón-oxígeno con simple y doble enlace, lo que indicaría la presencia de óxidos del sustrato carbonoso. Por último, se encuentra la señal correspondiente a los electrones Auger, en 980 eV, producto de la emisión de electrones de capas superiores por el exceso de energía en el sistema, como se detalló en el capítulo 2.

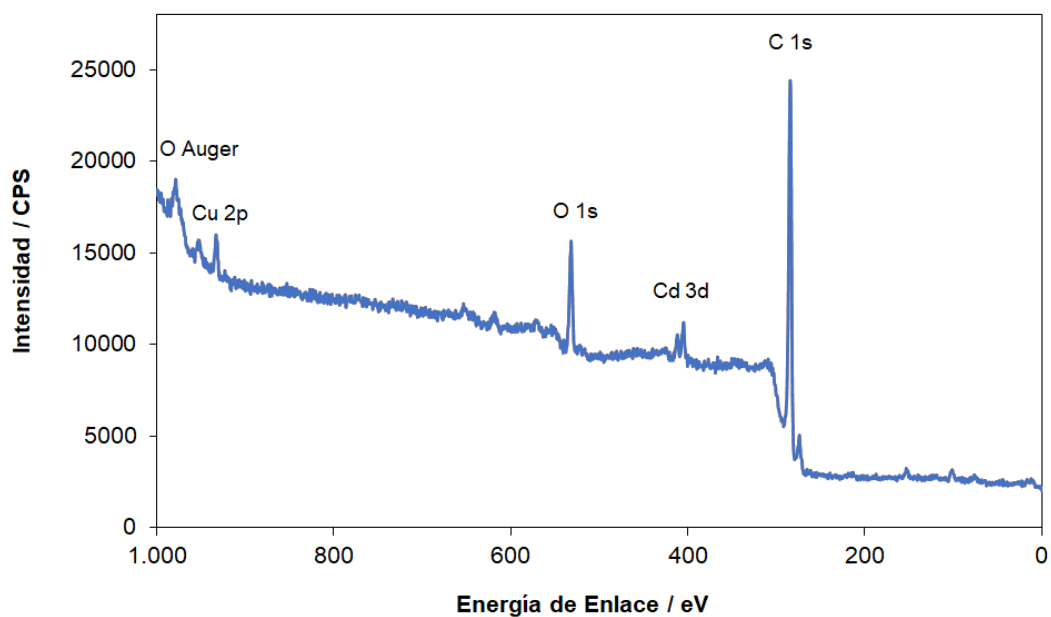


Figura 3.46: Espectro XPS del sistema Cd-Cu(ii) sobre HOPG.

Un resumen detallado de las señales identificadas en el espectro, sus intensidades y el correspondiente porcentaje atómico de cada especie se muestra en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Energías de ligadura y concentración atómica de los distintos elementos

Elemento	Orbital	Posición / eV	% atómico	
C	C-C	284,82	60,36	90,23
	C-O	286,01	26,2	
	C=O	288,24	3,67	
Cd	3d 5/2	406,09	0,26	0,66
	3d 3/2	412,83	0,38	
O	C=O	531,16	0,60	8,46
	C-O	532,80	7,86	
Cu	CuO/Cu <sup>+1</sup> 2p 3/2	933,33	0,38	0,57
	CuO/Cu <sup>+1</sup> 2p 1/2	953,13	0,19	
	Cu(OH) <sub>2</sub> 2p 3/2	935,98	0,06	0,09
	Cu(OH) <sub>2</sub> 2p 1/2	955,98	0,03	

Los valores de ligadura encontrados son comparados con los reportados en la bibliografía [49,50] para el análisis de cada especie. Se puede observar que el Cu 2p presenta dos contribuciones, las cuales poseen valores más altos de energías de ligadura que los reportados. La primera y más intensa, a 933.33 eV, puede corresponderse tanto con Cu<sub>2</sub>O (Cu<sup>+1</sup>) como con Cu metálico (Cu<sup>0</sup>). En este caso, no se puede ser concluyente respecto de la presencia de Cu<sup>+</sup> como Cu<sub>2</sub>O dado que presentan perfiles y energías similares a las de Cu metálico Cu<sup>0</sup>. La presencia de Cu<sup>+2</sup> como CuO se descarta, dado que el espectro de la región de Cu2p no muestran los satélites (shake-up) característicos de esta especie. La otra señal, menos intensa, se corresponde con Cu<sup>+2</sup> y se podría adjudicar a la formación de Cu(OH)<sub>2</sub>, lo cual resulta poco probable, dado que la solución en la cual se formaron los depósitos es ácida. En la Figura 3.47 a) se muestra el rango del espectro correspondiente al Cu. Para el caso del Cd, Figura 3.47 b), se identificaron los picos característicos 3d en valores un poco elevados para lo reportado en la bibliografía. En cuanto al espectro de C1s y O1s, las especies identificadas y sus correspondientes energías se encuentran en acuerdo a lo

esperado por el tipo de soporte (HOPG) y con lo reportado [51]. Cabe señalar que, de existir óxidos metálicos, éstos deberían contribuir a la región del O1s con una señal entre 529 y 530 eV, la cual no se ha observado y, por lo tanto, refuerza la hipótesis de que Cd y Cu deberían estar en estado metálico.

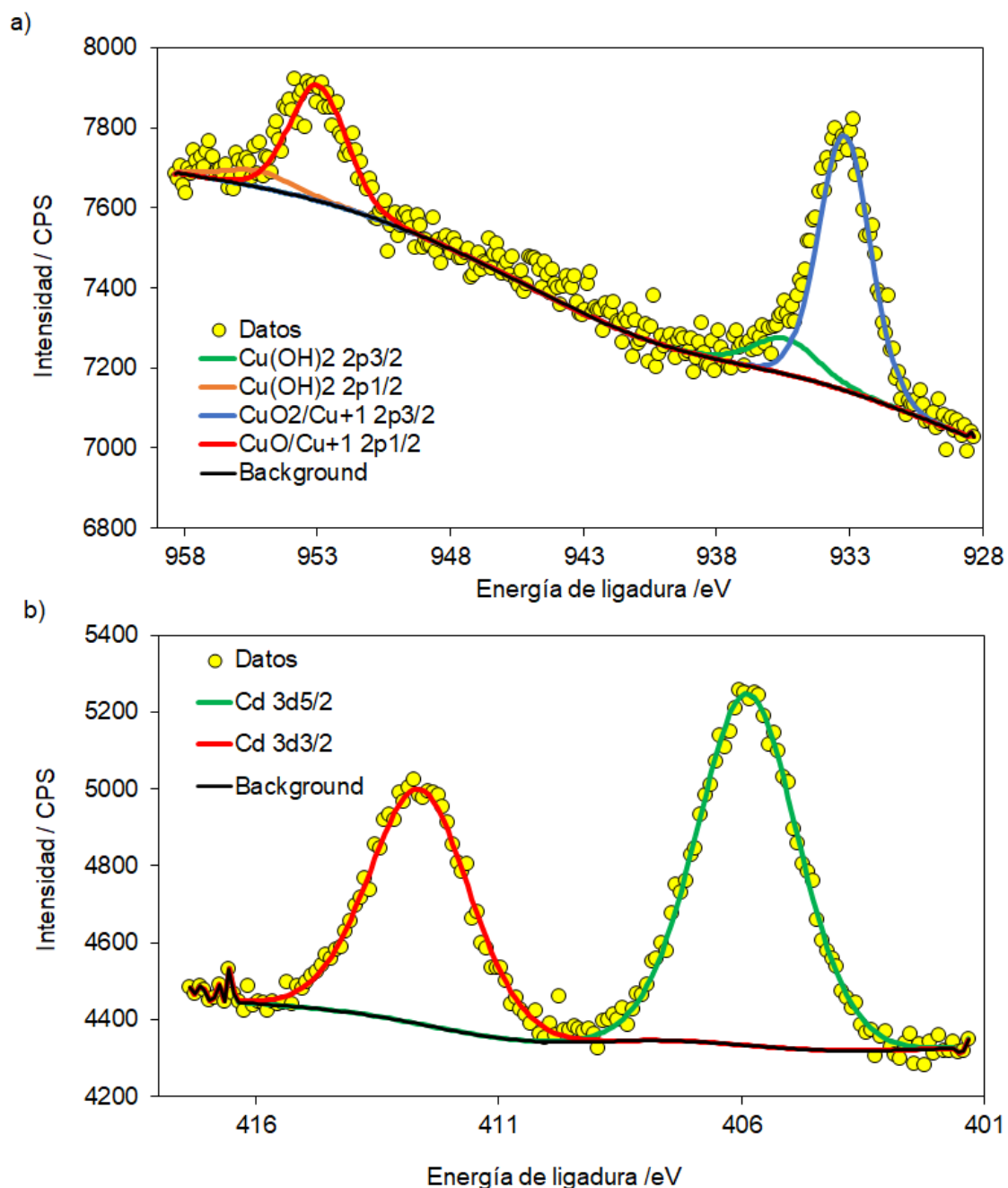


Figura 3.47: Rango del espectro XPS del a) Cu y b) Cd.

La proporción Cu-Cd encontrada con esta técnica, indica la presencia de ambos metales en partes iguales en la superficie. Este resultado concuerda con lo encontrado en las imágenes SEM, donde se identificaron menor cantidad de

NPs de Cd con diámetros relativamente grandes, y mayores cantidades de NPs de Cu se menores tamaños.

En resumen, los valores de energía de ligadura de los elementos Cu y Cd se encuentran por encima de los valores de referencia, 933,3 y 406,1 eV, respectivamente. La diferencia podría ser un indicio de la formación de una aleación Cu-Cd en la superficie, aunque este resultado es preliminar y debería ser corroborado con otros métodos.

#### 3.6.4 Espectros de desorción

Los distintos sistemas bimetálicos fueron analizados mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal anódico (ALSV), con el objetivo de analizar la desorción de las distintas fases metálicas. Esta técnica es bien conocida [52-54] y se puede utilizar para una caracterización in situ de aleaciones binarias obtenidas por deposición electroquímica, ya que se ha demostrado que es muy sensible al tipo de interacción entre los componentes del sólido, reflejando la presencia de diferentes fases.

Se pueden considerar tres clases de aleación como ejemplos de tres tipos diferentes de interacción entre los componentes en la fase sólida, de acuerdo con sus diagramas de fase: 1) una aleación de un sistema binario sin miscibilidad (solubilidad) entre los componentes en la fase sólida (tipo eutéctica), 2) una aleación con completa miscibilidad entre componentes en fase sólida (soluciones sólidas) y 3) una aleación con formación de fases intermedias y/o compuestos intermetálicos [55]. En el primer caso, los voltamperogramas se caracterizan por dos picos de disolución separados, correspondientes a la disolución independiente de cada componente de la aleación (ej. Co-Pb). Por otro lado, cuando la aleación es una solución sólida, los componentes se disuelven simultáneamente exhibiendo un solo pico de disolución (ej. Cu-Ni). La disolución de aleaciones con fases intermedias y/o compuestos intermetálicos genera un patrón ALSV complejo, que consta de varios picos de disolución, que reflejan la disolución del componente menos noble de cada fase por separado. Esto se debe principalmente a las diferentes energías de formación de estas fases que generan diferentes potenciales de disolución, como ocurre para la aleación Cu-Cd.

Para la obtención de los espectros de desorción de los depósitos bimetálicos se llevó a cabo, en primer lugar, la electrodeposición de Cu sobre el electrodo de HOPG, a partir de las soluciones de Cu (i) y (ii) mediante un pulso potencioestático ( $E=-0,65$  V y  $t_d=450$  s). Una vez formados los cristales de Cu, el electrodo modificado se llevó a la solución conteniendo los iones  $Cd^{2+}$ , y se aplicó el pulso correspondiente para generar los depósitos de Cd ( $E=-0,93$  V,  $t_d=450$  s). Seguidamente, se inició el barrido anódico, desde  $E=-0,93$  V hasta  $E=1$  V.

En la Figura 3.48 se muestran los resultados voltamperométricos obtenidos para los sistemas bimetálicos generados, y se comparan con los obtenidos empleando un electrodo de cobre sólido y el electrodo de HOPG libre de depósitos de Cu.

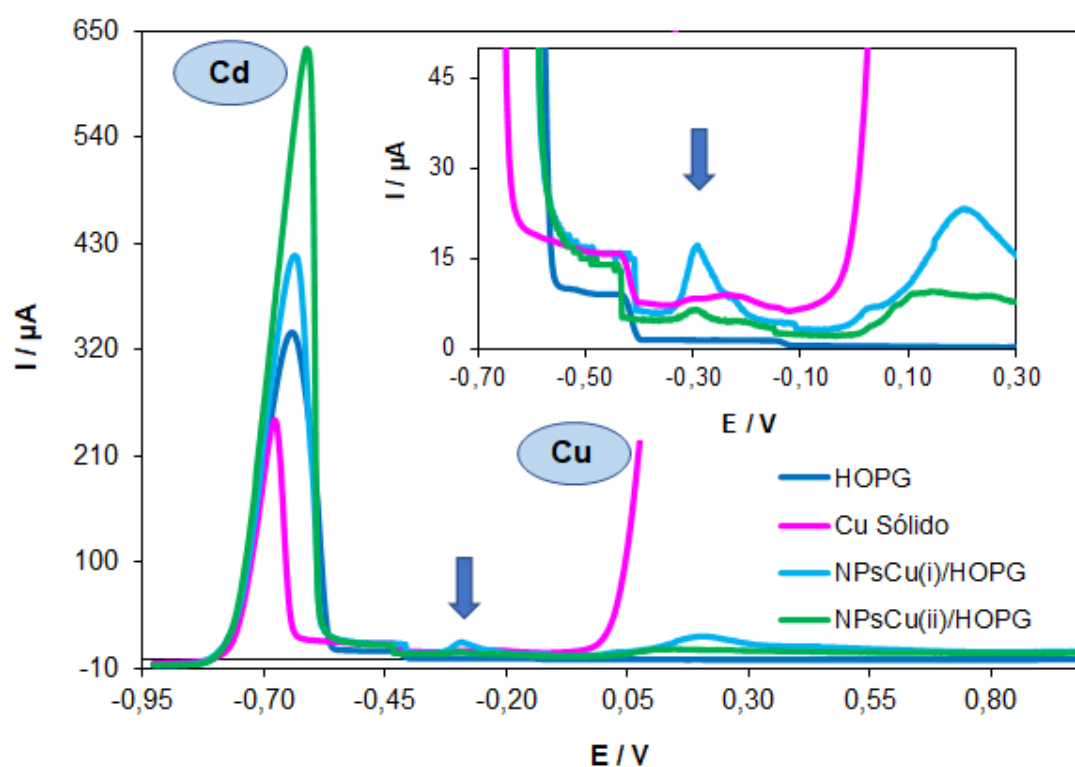


Figura 3.48: Espectros de desorción en solución 2 mM  $CdSO_4$  + 0,10 M  $Na_2SO_4$  sobre HOPG, NPsCu(i)/HOPG, NPsCu(ii)/HOPG y cobre sólido.  $|dE/dt|=10$  mV/s.

En todos los casos, se puede identificar un pico inicial a valores de potencial entre  $-0,70 \leq E/V \leq -0,60$  vinculado con la desorción del Cd. En los sistemas conformados por NPs de Cu y por cobre sólido, se encuentran, además, dos picos a valores de potencial más positivos. Uno de ellos se ubica en la región

de potenciales de  $-0,03$  y  $0,03$  V, la cual se corresponde a la disolución del Cu. Se puede apreciar que, en el caso del cobre sólido, el valor de corriente aumenta indefinidamente, debido a que el material del electrodo es una fuente de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , la cual no alcanza a finalizar completamente su desorción durante el barrido. En el caso del electrodo de HOPG, como es lógico, no se evidencia este proceso. Se identifica, además, en los sistemas con cobre un pico intermedio entre las disoluciones de Cd y Cu, ubicado en  $E=-0,30$  V aproximadamente, que se relaciona con la formación de una fase aleada Cu-Cd, como ha sido reportado en la literatura [56-58]. La primera etapa de la formación de la aleación superficial, implica un intercambio de lugar entre los átomos de Cu de la superficie y los átomos de Cd adsorbidos, y luego, el posterior crecimiento de la película de aleación por interdifusión de los metales. Específicamente, Spaić y col. [55,56] analizaron la formación de aleación Cu-Cd, empleando sustratos de plata y carbón vítreo, y pudieron identificar cuatro compuestos intermetálicos:  $\text{CuCd}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ . Con base en el valor del potencial se podría inferir que la aleación formada es  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  en los sistemas bimetálicos analizados.

Considerando que la formación de las distintas fases aleadas es dependiente de la proporción de Cu/Cd [57], se implementaron series de barridos anódicos sobre los electrodos modificados con Cu, variando el tiempo de deposición del Cd desde 450 hasta 1000 s.

En la Figura 3.49 a) y b) se muestran los espectros de desorción para los sistemas bimetálicos, en donde se identifican los picos de desorción de Cd entre  $-0,60$  y  $-0,65$  V. Seguidamente, se observan picos de menor intensidad entre valores de potencial de  $-0,32$  y  $-0,28$  V, los cuales podrían ser vinculados con la disolución de la fase aleada  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . El sistema bimetálico compuesto por  $\text{NPsCu(i)}$  evidenció mayor corriente de desorción de la fase aleada.

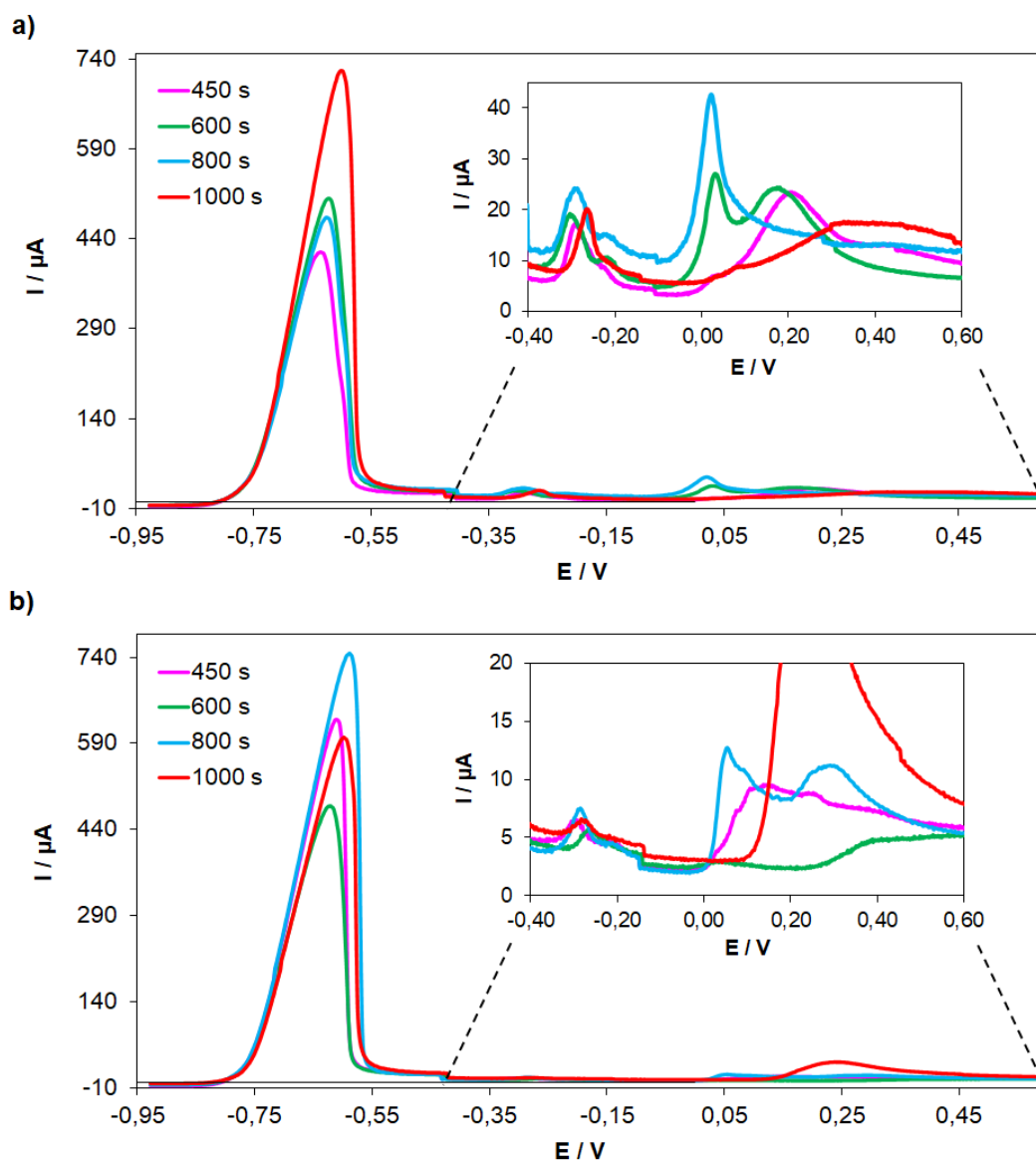


Figura 3.49: Espectros de desorción en solución  $\text{Cd}^{2+}$  para HOPG con NPs de a) Cu(i) y b) Cu(ii) a distintos tiempos de deposición de Cd.  $|dE/dt|=10 \text{ mV/s}$ .

Por último, se encuentran las señales relacionadas con la desorción del Cu. En este caso, no se presenta un único pico en valores bien determinados de potencial, sino que a partir de -0,05 V en el caso del sistema a) y 0 V en el caso del sistema b), se producen dos picos o curvas de desorción con mayores amplitudes. Esto podría ser asociado a desorciones de óxidos de cobre, las cuales han sido reportadas en dichos valores de potencial [59,60]. Los óxidos podrían haberse generado en el proceso de síntesis, específicamente, durante el cambio de celda desde la solución conteniendo Cu hacia la celda donde se efectúa la electroreducción de Cd. El comportamiento de las curvas también

puede estar vinculado con la desorción de la fase aleada rica en Cu,  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  la cual podría estar disolviéndose en forma conjunta con el Cu.

En todos los casos, el aumento del tiempo de deposición de Cd no modificó significativamente el valor de potencial de la señal vinculada con la aleación, ni tampoco la corriente alcanzada.

### 3.6.5 Estudio Teórico - Simulación computacional de la deposición Cd sobre la superficie de Cu

Con el objetivo de analizar la interacción del Cd con superficies de Cu y evaluar la factibilidad de formación de aleación se llevó a cabo un estudio teórico mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), a través del paquete VASP (Viena Ab Initio Simulation Package).

Inicialmente, para modelar el sistema Cd/Cu se comenzó estudiando el *bulk* del Cu y el Cd. Seguidamente, se construyó la superficie de Cu(111), con la utilización de 5 capas para el modelo *slab*. Por último, se realizaron cálculos computacionales mediante DFT con el objetivo de estudiar la interacción del Cd con esta superficie y evaluar la tendencia a la formación de aleación. Específicamente, se calcularon las energías de adsorción de un átomo de Cd sobre la superficie de Cu y, además, se determinó la energía de formación de una solución diluida de Cd-Cu(111) mediante la sustitución de un átomo de Cu de la superficie por uno de Cd.

Las siguientes fórmulas fueron empleadas para hallar la energía de adsorción del adátomo de Cd ( $E_{ads}$ ) y la energía de formación de aleación por sustitución ( $E_{form}$ ):

$$E_{ads} = E_{Cd/Cu(Sup)} - E_{Cu(Sup)} - E_{Cd(Bulk)} \quad (3.8)$$

$$E_{form} = E_{Cd-Cu(Sup)} - E_{Cu(Sup)} + E_{Cu(Bulk)} - E_{Cd(Bulk)} \quad (3.9)$$

donde  $E_{Cd/Cu(Sup)}$  y  $E_{Cu(Sup)}$  son las energías de la superficie de Cu con Cd adsorbido (adátomo) y de la superficie de Cu limpia, respectivamente,  $E_{Cd-Cu(Sup)}$  es la energía de la superficie de Cu con un átomo de la superficie sustituido por uno de Cd (aleación),  $E_{Cu(Bulk)}$  y  $E_{Cd(Bulk)}$  corresponden a las energías por átomo en el *bulk* del Cu y Cd respectivamente.

La adsorción de átomos de Cd sobre la superficie de Cu(111) puede ocurrir sobre diferentes sitios de alta simetría: Top (T), Bridge (B), Hollow-fcc (H-fcc) y Hollow-hcp (H-hcp), como se muestran en la Figura 3.50.

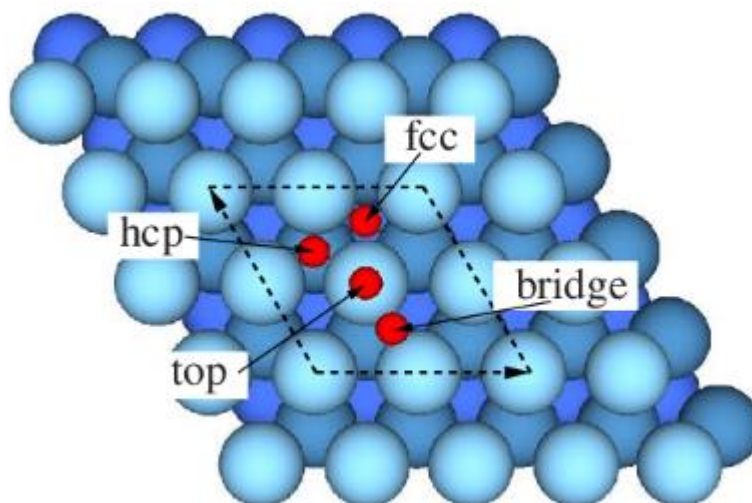


Figura 3.50: Sitios Top (T), Bridge (B), Hollow-fcc (H-fcc) y Hollow-hcp (H-hcp) sobre la superficie (111) [61].

Los resultados de los cálculos de energías de absorción y formación se muestran en la Tabla 3.7, junto con a las principales distancias de enlace. Para estas últimas se consideró la distancia entre Cd y el Cu más cercano ( $d_{Cd-Cu}$ ). La distancia de enlace  $d_{Cu-Cu}$ , corresponde a la distancia entre el Cu vecino más cercano al Cu unido al Cd. El porcentaje de variación indicado, % Var.  $d_{Cu-Cu}$ , corresponde al cambio de esta última distancia de enlace antes y después de la incorporación de Cd (adsorbido y sustituido).

Tabla 3.7: Energías adsorción del adátomo de Cd y formación de aleación para estructuras optimizadas y parámetros geométricos del sistema Cd/Cu(111)

Sitio	$E_{ads}$ o $E_{form}$ / eV	$d_{Cu-Cu}$ / Å	$d_{Cd-Cu}$ / Å	% Var. $d_{Cu-Cu}$
T	0,01	2,52	2,47	0,0
B	-0,02	2,49	2,62	-1,2
H-fcc	-0,04	2,49	2,66	-1,2
H-hcp	-0,04	2,50	2,66	-0,8
Sustitución	-0,32	2,49	2,69	-1,2

Los valores negativos de las energías conducen a estructuras estables. Del análisis de los valores obtenidos se deduce que la formación de la aleación por sustitución es más favorable energéticamente que la adsorción de un átomo de Cd, ya que posee una energía considerablemente menor. Cabe mencionar que las energías de adsorción presentan valores pequeños debido a que se tomó como referencia la energía del Cd en el *bulk*, lo cual se hizo para poder comparar con la energía de formación de la aleación. Esto no significa que el Cd tiene una escasa estabilidad para adsorberse sobre la superficie de Cu. Para comprobarlo se calcularon también las energías de adsorción de un adátomo de Cd tomando como referencia la energía de un átomo aislado de Cd, obteniéndose valores en el rango entre -1,36 y -1,41 eV, lo cual indica que la adsorción de Cd sobre la superficie de Cu es considerablemente estable. Además, se compararon las energías de unión entre los dímeros Cd-Cd y Cd-Cu hallándose valores de -0,01 eV y -2,69 eV, respectivamente. Esto demuestra que existe una mayor afinidad entre el Cd y Cu, que entre el Cd consigo mismo, lo cual es compatible con la deposición UPD del Cd sobre el Cu.

Adicionalmente, se analizó la estructura electrónica a través de la densidad de estados parcial (PDOS) proyectada sobre átomos de Cd y de Cu más cercanos al mismo, que pueden contribuir a la interacción entre los metales en la superficie de Cu.

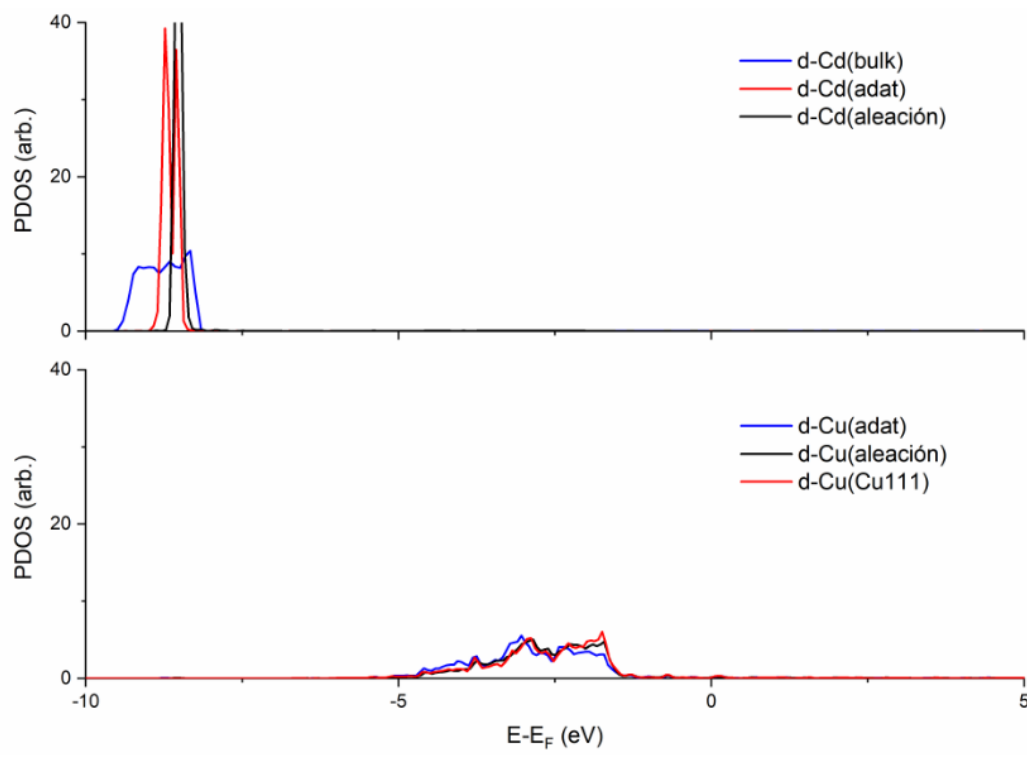


Figura 3.51 PDOS correspondientes a los orbitales “d” sobre átomos de Cd y/o Cu en sistemas con adátomo de Cd sobre la superficie Cu(111), aleación (sustitución), bulk de Cd y la superficie Cu(111) limpia.

En la Figura 3.51 se muestra los estados “d” de los átomos de Cd y Cu que interactúan entre sí en el sistema con el Cd adsorbido y sustituido sobre la superficie Cu(111). Además, se presentan las curvas de estados sobre los átomos de Cd y Cu en el *bulk* y la superficie limpia respectivamente, a modo de referencia.

Se observa que orbitales “d” se encuentran localizados en una posición similar a la del *bulk*. Además, los estados “d” del Cu más cercanos al Cd tienen una forma similar y están en el mismo rango de energía que el mismo átomo de Cu en la superficie limpia (sin Cd presente). Estos resultados indicarían que los orbitales “d” no estarían participando en la interacción entre el Cd y el Cu. Esta conclusión resulta razonable teniendo en cuenta que estos orbitales poseen electrones apareados en las configuraciones electrónicas del Cd y el Cu.

Se realizó el mismo análisis considerando los orbitales “s” de los átomos seleccionados para la proyección de estados. Los resultados se muestran en la Figura 3.52.

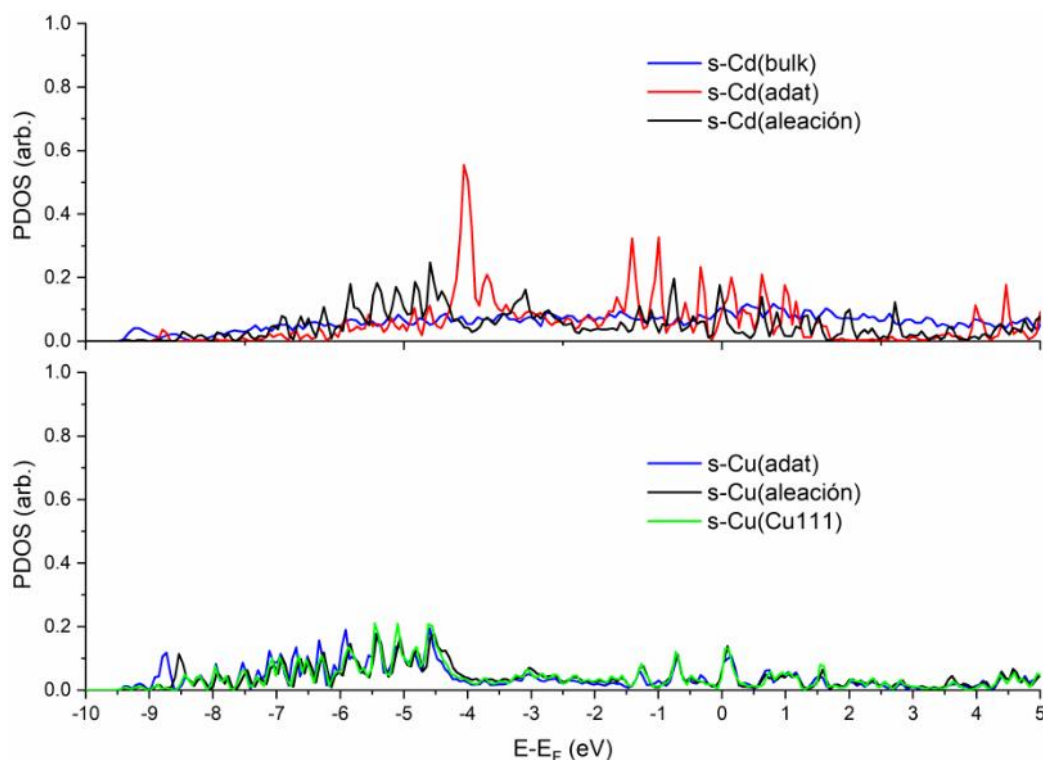


Figura 3.52 PDOS correspondientes a orbitales “s” sobre átomos de Cd y/o Cu en sistemas con adátomo de Cd sobre la superficie Cu(111), aleación (sustitución), bulk de Cd y la superficie Cu(111) limpia.

En este caso, se puede evidenciar la presencia de algunos estados nuevos a menores energías (entre -8,5 y -9 eV). Adicionalmente, se observa que el Cd, tanto al adsorberse como al estar aleado con la superficie de Cu, muestra una considerable cantidad de picos correspondientes a estados “s” dispersados en energía. Al comparar estos estados con los del Cd en el *bulk*, es notable la gran cantidad de picos adicionales que se encuentran.

Se puede observar, además, que los estados del Cd sustituido (aleación) presentan una mayor cantidad de picos correspondientes a los electrones en el estado “s” y se encuentran en niveles de menor energía, en comparación con los estados de Cd adsorbidos. Por lo tanto, de este análisis computacional, se infiere que la estructura aleada es más estable.

### 3.6.6 Formación de nanopartículas bimetálicas de Cu-Cd mediante el método de co-electrodeposición

Los NPs bimetálicas de Cu-Cd también pueden ser obtenidas mediante la co-deposición de los iones metálicos, como se describió en el capítulo 1 de la

presente tesis. Esta técnica permite simplificar en gran medida el proceso de fabricación ya que los mismos se preparan a partir de un único electrolito que contiene los precursores catiónicos mixtos de Cu y Cd. Para analizar este mecanismo de síntesis se implementa la técnica de voltamperometría cíclica en una sola etapa, en este caso recurriendo al uso de la solución combinada 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

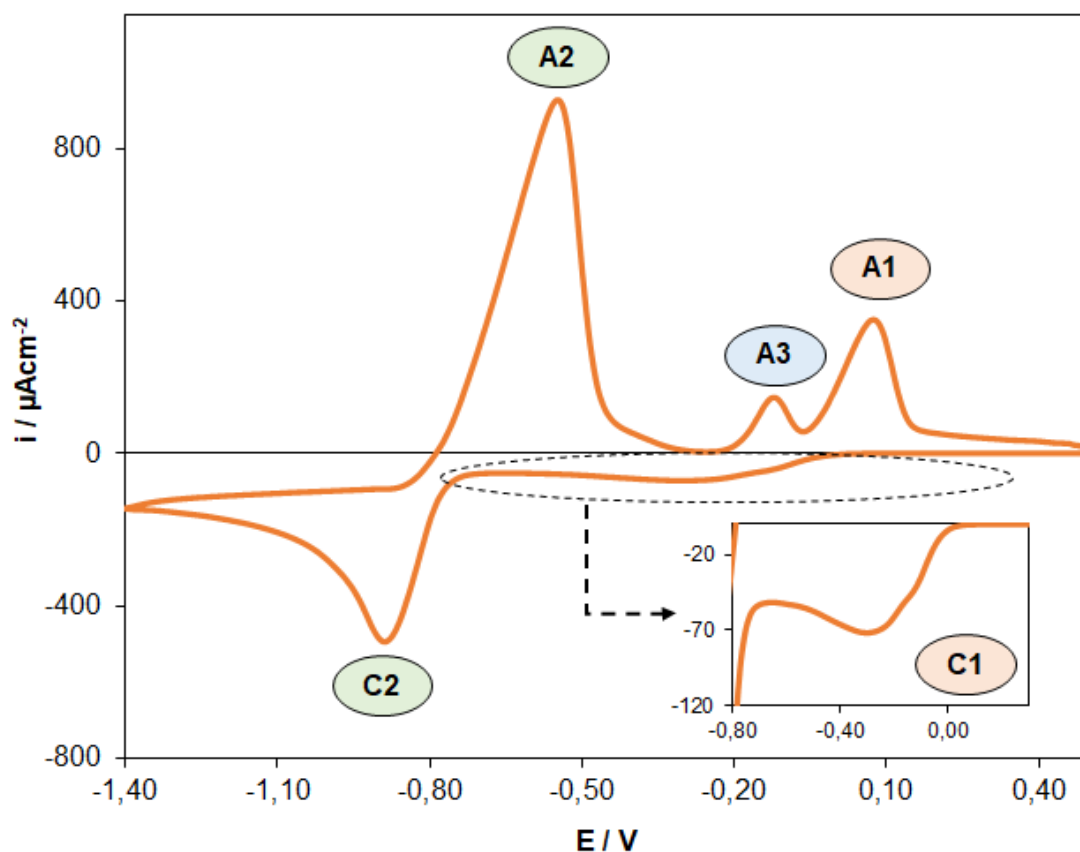


Figura 3.53: Voltamperograma cíclico para HOPG en la solución 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt|=10$  mV/s.

La Figura 3.53 muestra la respuesta voltamperométrica del sistema en la solución conteniendo ambos iones metálicos. Se inicia el barrido en la dirección catódica a partir de  $E=0,50$  V. En primer lugar, se encuentra el pico de reducción **C1**, el cual involucra el proceso de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , a  $E=-0,30$  V, y se muestra con mayor acercamiento en el gráfico interno de la figura. Se puede notar que la deposición de Cu en este sistema se produce a menor valor de potencial que en los casos anteriores (cfr. Fig. 3.40). Seguidamente, se evidencia un segundo pico de densidad de corriente relacionado con la reducción del  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Cd}^0$ , que

comienza a  $E=-0,68$  V (**C2**), indicando la existencia del fenómeno de UPD (presencia de una densidad de corriente catódica a  $E>E_{eq}$ ), hasta alcanzar luego el valor máximo en  $E=-0,88$  V.

El barrido anódico se inicia con la desorción del Cd depositado previamente (**A2**) alcanzando el valor máximo de corriente a  $E=-0,54$  V, el cual es más positivo que los obtenidos para el mismo proceso en los sistemas de NPs Cu en solución de Cd. La desorción de Cu (**A1**) también se alcanza a un valor levemente menor que el encontrado previamente (cfr. Figura 3.40), esto es, a  $E=0,08$  V. Estos desplazamientos hacia menores sobrepotenciales, indicarían un menor requerimiento energético para los procesos de reducción y oxidación empleando la técnica de co-deposición con respecto a la técnica de deposiciones secuenciales.

Mediante la técnica de co-deposición, se puede notar la aparición de un pico de corriente anódico **A3**, entre los correspondientes a la oxidación de Cu y Cd mencionados anteriormente. La señal se ubica a un valor de potencial  $E=-0,12$  V y podría estar vinculada a la desorción de la fase aleada de  $Cu_4Cd_3$  [55,56]. Esta aleación presenta mayor porcentaje de Cu que las encontradas en los espectros de desorción de los sistemas bimetálicos obtenidos por deposición secuencial. Esto podría esperarse, ya que en este caso la deposición de Cu podría estar ocurriendo hasta el final del barrido catódico, por lo que presentaría mayor tiempo de deposición que en el caso de los pulsos potencioestáticos secuenciales.

Continuando con el análisis, se procedió a generar los depósitos bimetálicos mediante la aplicación de la técnica de pulso potencioestático doble en la solución conteniendo ambos iones metálicos. Los valores de potencial, son análogos a los sistemas secuenciales,  $E_1=-0,65$  V y  $E_2=-0,85$  V aplicados cada uno durante 450 s. La imagen SEM del sistema mixto, se muestra en la Figura 3.54, con su correspondiente histograma.

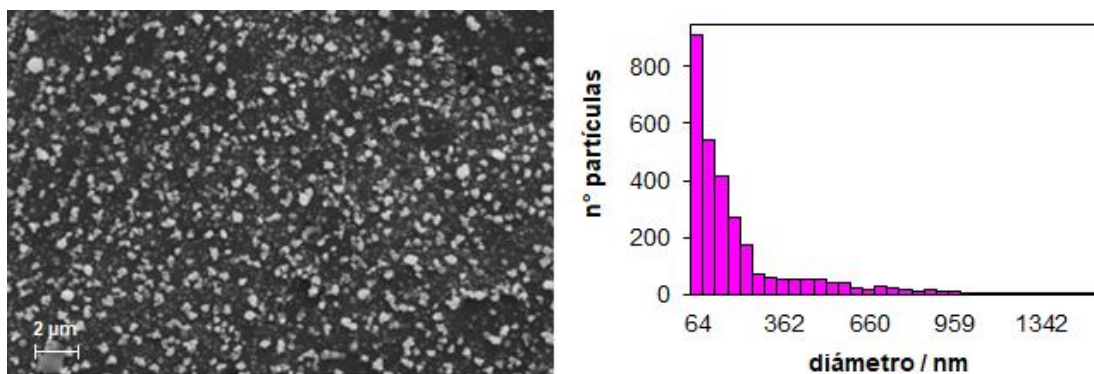


Figura 3.54: Imagen SEM e histograma de los depósitos de Cd-Cu sobre HOPG obtenidos por co-deposición. Magnificación 10.000x.

Se puede notar un importante recubrimiento de la superficie, el cual fue estimado en 37,59 %, siendo mayor que los encontrados en los sistemas obtenidos por deposición secuencial. Se evidencia gran cantidad de NPs menores a 100 nm, como así también mayores tamaños de partículas que en los sistemas bimetalicos obtenidos anteriormente, alcanzando diámetros de hasta 1768 nm. El diámetro promedio se estimó en 201 nm.

La Figura 3.55 muestra la imagen de los depósitos con una mayor magnificación, donde se pueden ver morfologías tipo flor similares al sistema bimetalico de la Figura 3.44 a), aunque con menor simetría en la estructura. Las partículas más pequeñas estarían relacionadas con depósitos de Cu principalmente, mientras que las más grandes serían representativas de los depósitos de Cd sobre las NPs de Cu, formando estructuras tipo *core-shell*.

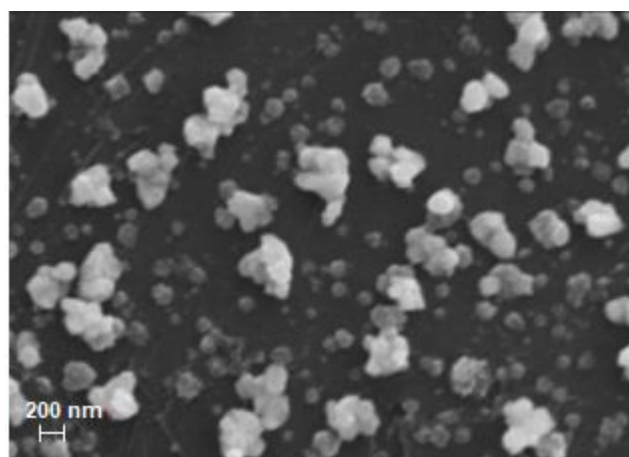


Figura 3.55: Imágenes SEM de los depósitos de Cd-Cu sobre HOPG obtenidos por co-deposición. Magnificación 50.000x.

La mayor cantidad de NPs pequeñas en el caso del sistema co-depositado y el mayor porcentaje de recubrimiento de la superficie, podría deberse a la formación de depósitos de Cu no solo en el momento del pulso correspondiente, sino también durante la electrodeposición de Cd.

Para completar el análisis del sistema, se llevaron a cabo las curvas de desorción a diferentes tiempos de deposición de Cd, análogamente a lo desarrollado para los sistemas bimetalicos obtenidos por deposición secuencial. La Figura 3.56 muestra los espectros de desorción, donde se evidencian 3 picos bien definidos. El primero varía progresivamente con el aumento del tiempo de deposición de Cd, tanto en el valor del potencial, desplazándose desde -0,47 a -0,38 V; como en la corriente alcanzada, con valores desde 341 a 424  $\mu\text{A}$ . Comparando este proceso con los análogos para los sistemas bimetalicos de Figura 3.49 a) y b), se puede notar que, si bien el valor de potencial de inicio de la señal coincide en todos los casos, la amplitud de la misma es mucho mayor para el caso del co-depósito, reportándose un rango de 0,50 V, en contraste con 0,22 V para los anteriores. Este efecto podría estar vinculado a la unión de la señal de desorción de Cd con el pico de desorción de la fase aleada  $\text{CuCd}_3$  [55,56].

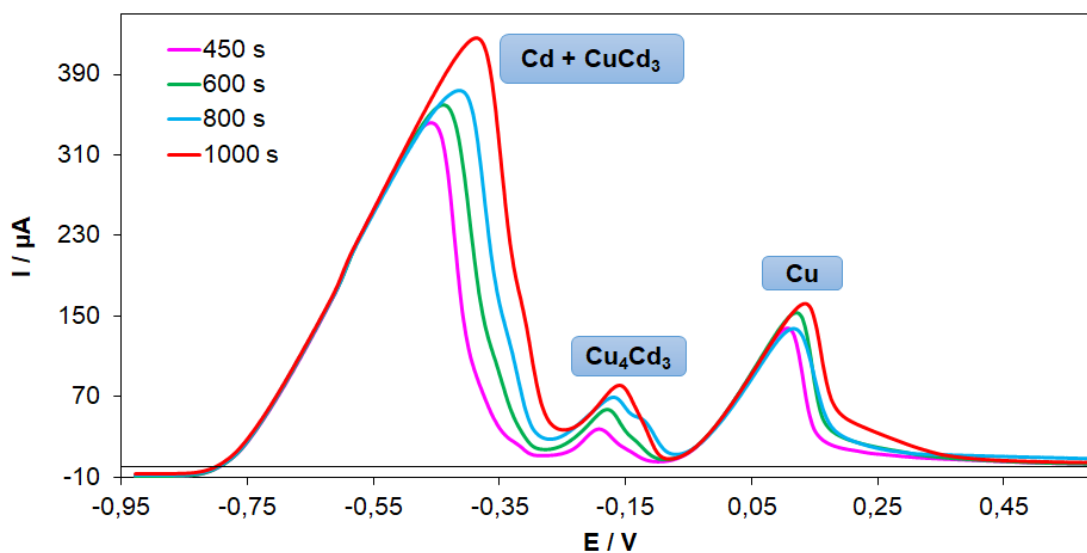


Figura 3.56: Espectros de desorción del sistema obtenido por co-depositadas a distintos tiempos de deposición de Cd.  $|dE/dt|=10$  mV/s.

El segundo pico del espectro de desorción, vinculado a la desorción de la fase aleada se presenta en valores de potencial desde -0,18 hasta -0,15 V, moviéndose progresivamente con el aumento del tiempo de deposición de Cd y aumentando el valor de la corriente máxima desde 36 a 78  $\mu\text{A}$ . Estos niveles de la corriente alcanzada son significativamente mayores que los encontrados en los sistemas bimetálicos anteriores. Esta señal podría estar vinculada con la desorción de la fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , como se indicó anteriormente.

Por último, la desorción del Cu en el sistema comienza a  $E=-0.05$  V, similar a los obtenidos en el espectro del sistema de la Figura 3.49 a). El pico se encuentra bien definido alcanzando valores máximos de entre 136 y 157  $\mu\text{A}$ , sin diferencias significativas entre los distintos tiempos de deposición de Cd. En este caso, se puede inferir que no se producen los óxidos de Cu, lo cual es esperable ya que las deposiciones se realizan sin cambios de celda evitando el contacto del material depositado con el aire.

En resumen, las diferencias entre los espectros de desorción de los sistemas obtenidos por deposiciones secuenciales con los obtenidos por co-deposición indican la formación de diferentes fases aleadas del par Cu-Cd, encontrándose fases más ricas en Cu para el sistema co-depositado. Además, en este sistema, los picos de las fases aleadas alcanzaron mayores valores de corriente con el tiempo de deposición, lo que indicaría mayor tendencia a la formación de aleación.

### 3.7 Sistema Cd-Cu/CV

En la sección presente se expone el estudio desarrollado sobre la formación de nanopartículas Cd-Cu sobre CV mediante la implementación de las técnicas electroquímicas convencionales, voltamperometría cíclica, cronoamperometría y voltamperometría de barrido lineal, y la caracterización por SEM.

#### 3.7.1 Voltamperometría cíclica

Análogamente a lo expuesto en el capítulo anterior, se verificó la factibilidad de preparar electroquímicamente depósitos bimetálicos de Cd y Cu sobre el sustrato de CV. Para esto, se compararon los voltamperogramas cíclicos para las distintas soluciones conteniendo los iones metálicos a depositar.

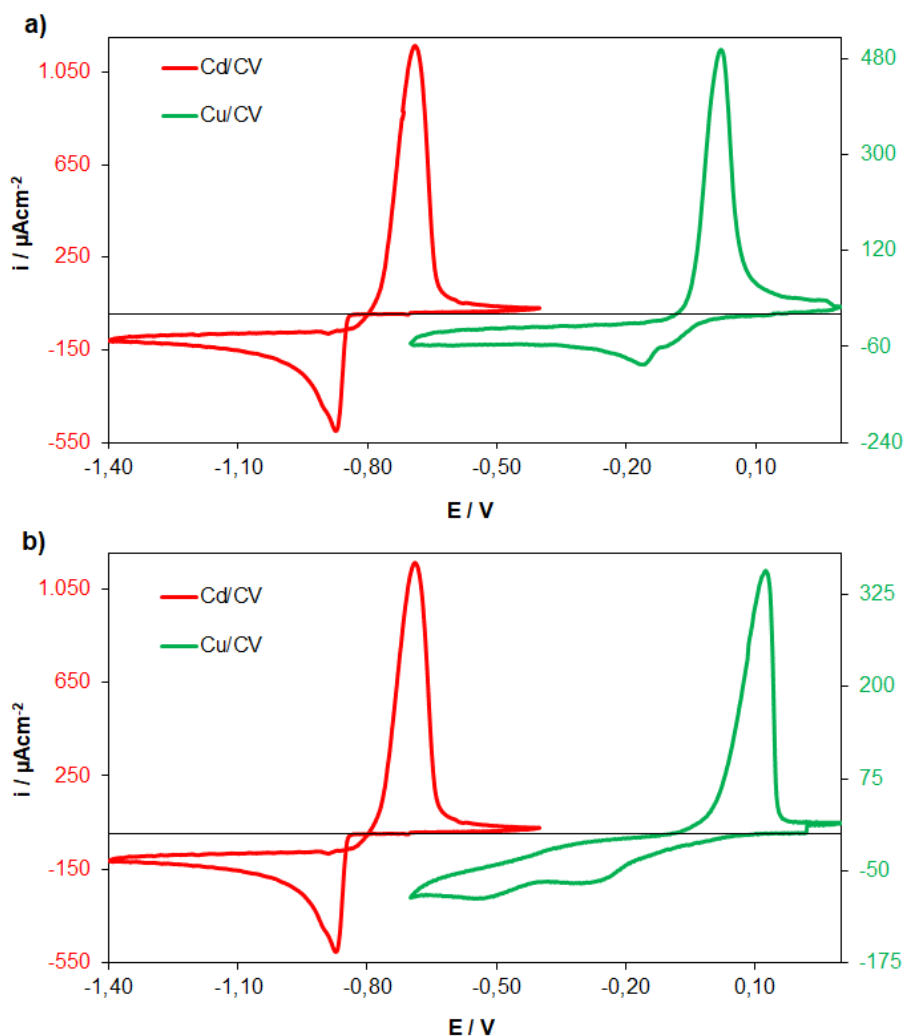


Figura 3.57: Voltamperogramas cíclicos para CV en soluciones 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 1mM  $\text{CuSO}_4$  con a) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $|\text{dE}/\text{dt}|=10$  mV/s.

En la Figura 3.57 a) se presentan los resultados voltamperométricos para el CV en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y en 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mientras que en la Figura 3.57 b) se muestran los voltamperogramas cíclicos para el sistema CV/ $\text{Cd}^{2+}$ , y CV/ $\text{Cu}^{2+}$ , diferenciándose de la anterior por la solución de cobre utilizada, en este caso, 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se determinó que, como fue mencionado en el capítulo 3.5, el proceso catódico de reducción del  $\text{Cd}^{+2}$  a  $\text{Cd}^0$  se produce a un valor de potencial de  $E=-0,87$  V, siendo éste mucho más negativo que el potencial del comienzo de la disolución del cobre, tanto para el caso a) como para el caso b), con valor aproximado de  $E=-0,10$  V. Por lo tanto, a partir de estos datos, es posible llevar a cabo secuencialmente por vía electroquímica la deposición de cobre sobre el

electrodo de CV y posteriormente la de cadmio, sin la disolución del primer metal.

Establecida la factibilidad de realizar la deposición bimetálica, se evaluó el comportamiento electroquímico del sustrato modificado con depósitos de nanopartículas de Cu en la solución de cadmio. Las partículas de Cu fueron generadas sobre el sustrato de CV a partir de un simple pulso potencioestático en las soluciones 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1mM CuSO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos realizados a un valor de potencial E=-0,65 V durante 450 s. En la Figura 3.58 se presentan los voltamperogramas realizados en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando el sustrato CV previamente modificado con nanopartículas de Cu. Para llevar a cabo un análisis comparativo, se presenta en la Figura 3.58 el ciclo correspondiente al sustrato CV sin modificar, efectuado en la solución de Cd mencionada.

La región de potenciales  $-1,40 \leq E/V \leq -0,40$ , fue seleccionada para evitar la disolución del Cu de los sustratos modificados. Dentro de esta región se identificaron los picos vinculados a los procesos catódicos y anódicos del Cd sobre los distintos sustratos. Se evidenció que el proceso de electrodeposición de Cd comienza a valores de potencial más positivos, para los casos en los cuales se usó el sustrato modificado con depósitos de cobre. En particular, la reducción masiva de Cd sobre el electrodo de CV modificado con NPs de Cu preparadas a partir de la solución conteniendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, comienza a E=-0,45 V alcanzando su máximo en E=-0,87 V. Por su parte, el sustrato modificado con Cu a partir de la solución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si bien muestra el inicio de la reducción masiva a un potencial de E=-0,65 V, más negativo que el anterior, logra alcanzar su valor de corriente máxima en E=-0,83 V. El valor correspondiente al inicio de la reducción de Cd sobre el sustrato sin modificar se encontró en E=-0,83 V, alcanzando el valor máximo rápidamente en E=-0,87. Al comparar estos valores, se evidencia la menor sobretensión necesaria para electrodepositar el Cd sobre el Cu que sobre el sustrato sin modificar, lo que indica la deposición preferencial del Cd sobre las NPs de Cu previamente depositadas.

En referencia al proceso anódico, nuevamente no mostró diferencias significativas entre los distintos sistemas. Se encuentra que el inicio de la oxidación del Cd<sup>0</sup> a Cd<sup>+2</sup>, ocurre en el mismo valor de potencial de E=-0,80 V

para los 3 sustratos analizados, con pequeñas variaciones en la altura de los picos de corriente, siendo  $E=-0,69$  V para el CV,  $E=-0,66$  V y  $E=-0,64$  V para el sistema con NPs de Cu obtenidas con las soluciones (i) y (ii), respectivamente.

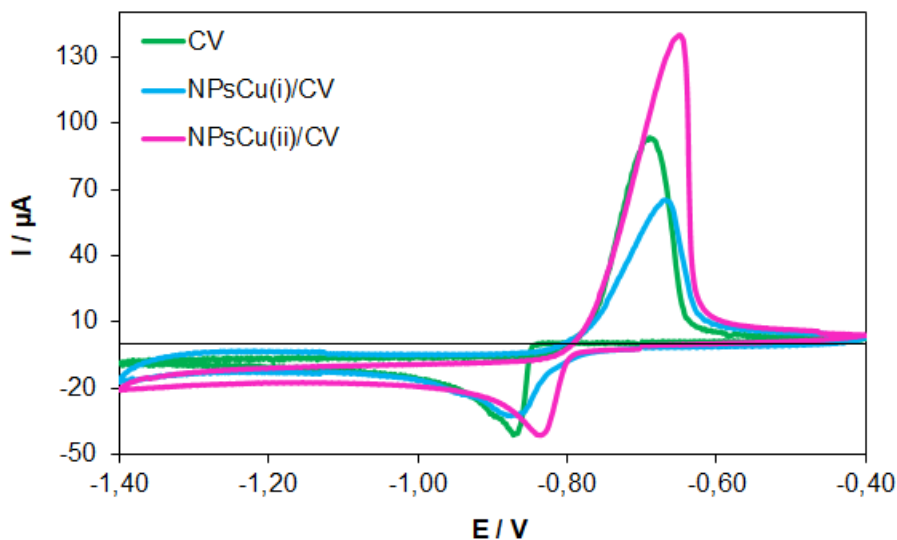


Figura 3.58: Voltamperogramas cíclicos en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para HOPG, NPsCu(i)/HOPG y NPsCu(ii)/HOPG. Las NPs Cu fueron generadas a  $E=-0,65$  V,  $t_d=450$  s, utilizando i) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y ii) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt|=10$  mV/s.

Continuando con el análisis voltamperométrico, se llevaron a cabo los voltamperogramas con énfasis en los valores de potenciales cercanos al inicio de la reducción del Cd. En la Figura 3.59, se muestran los resultados correspondientes dentro de la región comprendida entre  $-0,80 \leq E/V \leq -0,20$  V, los cuales fueron realizados en la solución de Cd utilizando los 3 sustratos en estudio.

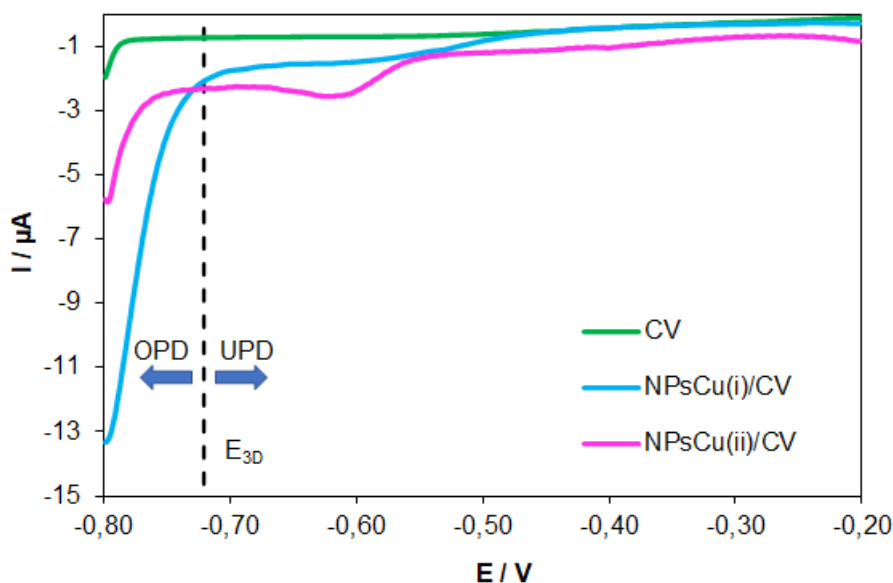


Figura 3.59: Voltamperogramas cíclicos en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para HOPG, NPsCu(i)/HOPG y NPsCu(ii)/HOPG. Las NPs Cu fueron generadas a  $E = -0.65$  V,  $t_d = 450$  s, utilizando i) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y ii) 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt| = 10$  mV/s.

Durante el barrido en dirección catódica, la curva correspondiente al sustrato modificado con el depósito de cobre efectuado con la solución (i), muestra una caída inicial suave de la corriente a  $E = -0,41$  V, mientras que la curva para el sustrato modificado a partir de la solución (ii), se observa un aumento más pronunciado de la corriente. Al comparar estos resultados con el potencial de equilibrio del Cd calculados por la ecuación de Nernst ( $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,72$  V), se evidencia el fenómeno de deposición a subpotencial (UPD) del Cd sobre el Cu, ya que los valores obtenidos son más positivos que el de equilibrio. Como es de esperar, este fenómeno no se produce sobre el sustrato libre de depósitos.

### 3.7.2 Caracterización de los depósitos bimetálicos

Los distintos sistemas de NPs bimetálicas se analizaron mediante SEM. La Figura 3.60 muestra las imágenes de los depósitos junto con los histogramas de distribución de tamaño de partícula correspondientes. Los sistemas empleados para la caracterización morfológica de los cristales bimetálicos fueron generados mediante pulsos potencioestáticos secuenciales a partir de la solución de Cu con sulfato y con ácido, a  $E = -0,65$  V durante 450 s y posteriormente, para la electrodeposición de Cd se aplicó un potencial de  $E = -0,85$  V durante 450 s, Fig.

60 3 a) y b), respectivamente. Imágenes de los mismos sistemas a mayor magnificación se muestra en la Figura 3.61.

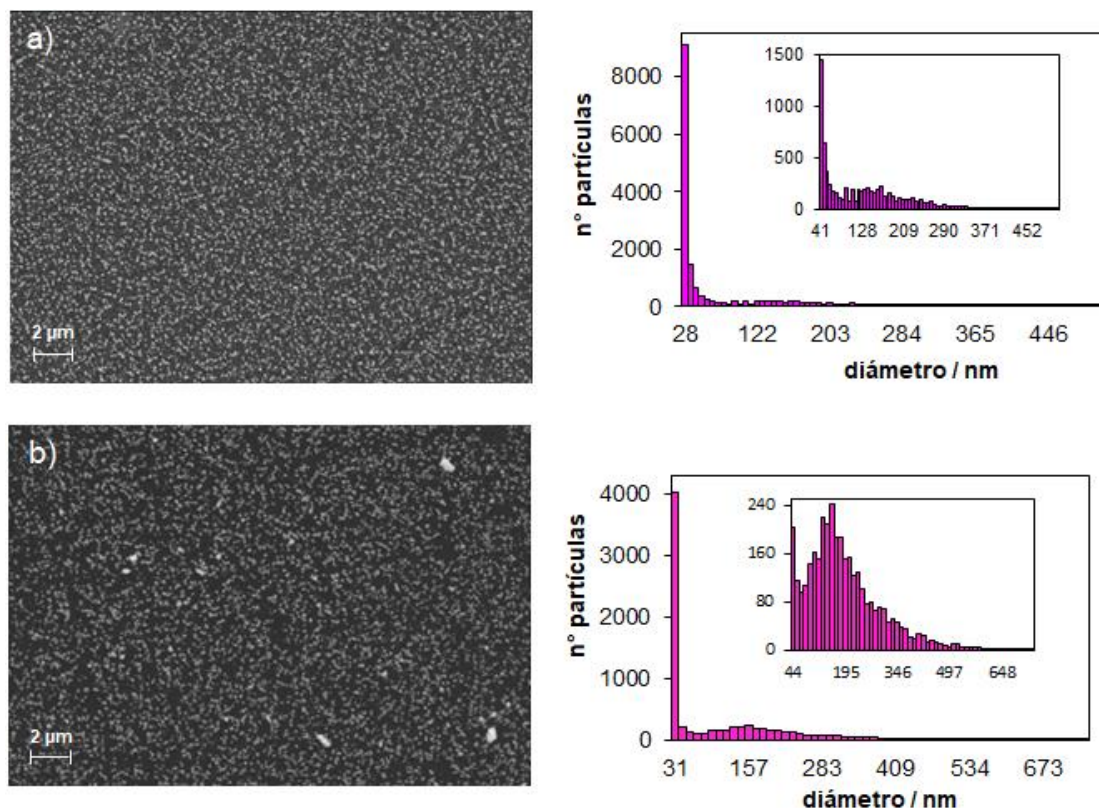


Figura 3.60: Imágenes SEM e histogramas de los depósitos de Cd-Cu sobre CV a partir de Cu en a) Sc(i) y b) Sc(ii). Magnificación 10.000x.

Los sistemas de las Figuras 3.60 muestran una distribución homogénea de depósitos metálicos sobre la superficie del CV, con un área cubierta de 28,66 y 27,39 %, respectivamente. El sistema bimetalico obtenido con el Cu a partir de la solución de sulfato presenta gran cantidad de NPs menores a 40 nm y muy pequeña cantidad de tamaños mayores, encontrando un diámetro máximo de 551 nm. Esta distribución reporta un diámetro promedio de 74 nm. Los depósitos bimetalicos obtenidos a partir de la solución electrolítica de Cu con ácido, mostraron un comportamiento similar, pero con menor cantidad de NPs de diámetros menores a 40 nm y mayor presencia de partículas de mayores tamaños, alcanzando valores de hasta 848 nm. Como es de esperar, el diámetro promedio obtenido es mayor con un valor de 105 nm.

La Figura 3.61 correspondientes a mayores magnificaciones corroboran lo descrito anteriormente, evidenciando la mayor cantidad de NPs pequeñas para

el sistema mostrado en a). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que en la imagen SEM de los depósitos bimetálicos mostrados en b), se observa la formación de aglomerados de partículas, por lo que la densidad de cristalitas pequeños disminuye considerablemente en las zonas adyacentes.

Los cristales de Cd obtenidos sobre el electrodo sin modificar son mucho mayores a los encontrados en el caso del bimetálico, esto indica, nuevamente, que el depósito tiene lugar sobre las NPs de Cu, las cuales al presentar menor tamaño y mayor distribución en la superficie generan más cantidad de sitios de crecimiento, evitando la formación de partículas de tamaños más grandes.

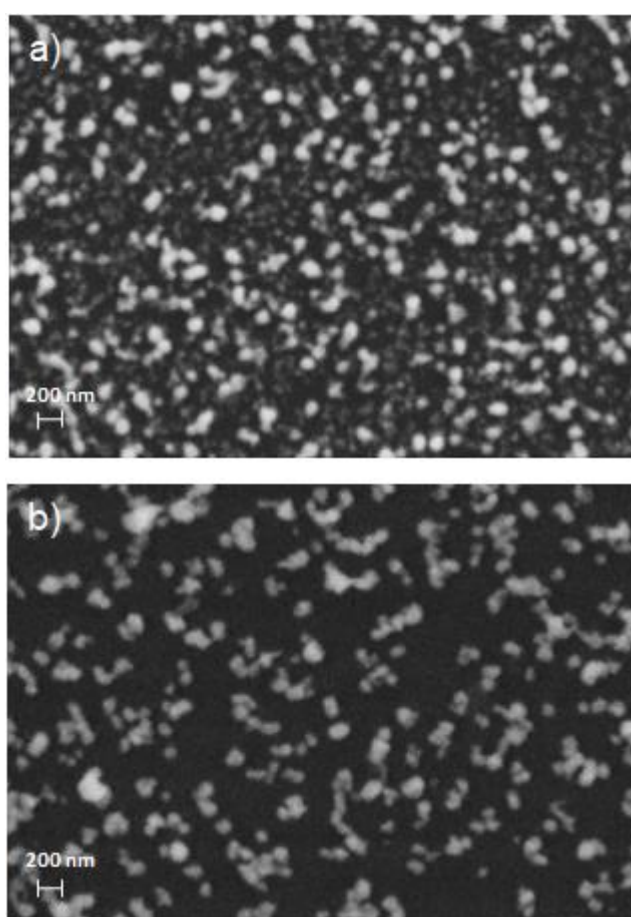


Figura 3.61: Imágenes SEM de los depósitos de Cd-Cu sobre CV a partir de NPs de Cu generadas en Sc(i) y b) Sc(ii). Magnificación 50.000x.

El análisis EDX permitió verificar la presencia de Cu y Cd en la superficie de la muestra, además de la correspondiente señal predominante del carbono del sustrato. En la Figura 3.62 se muestra el espectro EDX obtenido junto con la

imagen SEM, indicando el punto donde se implementó la técnica EDX para la obtención del espectro.

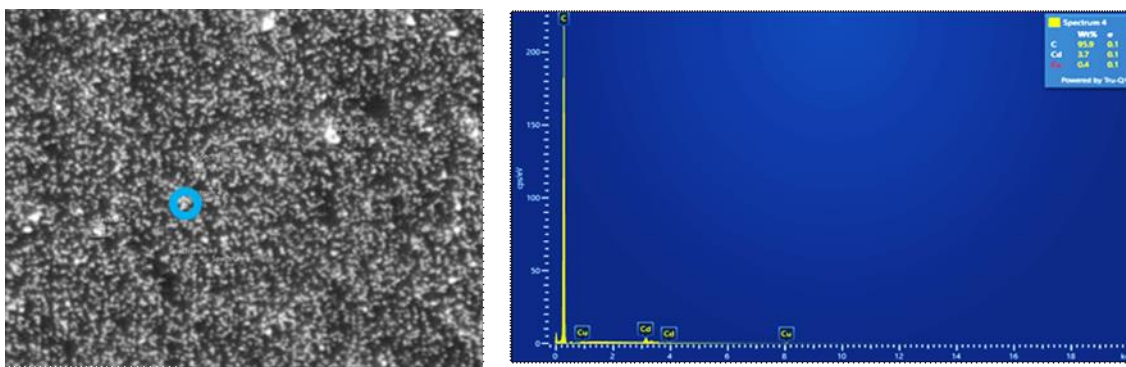


Figura 3.62: Imagen SEM y espectro EDX de los depósitos de Cd-Cu sobre CV.

### 3.7.3 Espectros de desorción

La técnica de barrido anódico fue empleada para el análisis de los distintos sistemas bimetálicos Cd-Cu/CV, con el cual se pudieron identificar las disoluciones asociadas a las diferentes fases.

En primer lugar, se llevó a cabo la desorción, en la solución de Cd, de los sistemas de NPs de Cu depositadas previamente sobre CV en las soluciones (i) y (ii), con la aplicación de un pulso simple a un potencial de -0,65 V durante 450 s. El ensayo comienza con la aplicación de un pulso de Cd, en  $E = -0,93$  V durante 450 s y, seguidamente, se inicia el barrido en sentido anódico hasta  $E = 1$  V. Este mismo procedimiento se desarrolló para el sustrato sin depósitos previos de Cu y para un electrodo de cobre sólido. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.63.

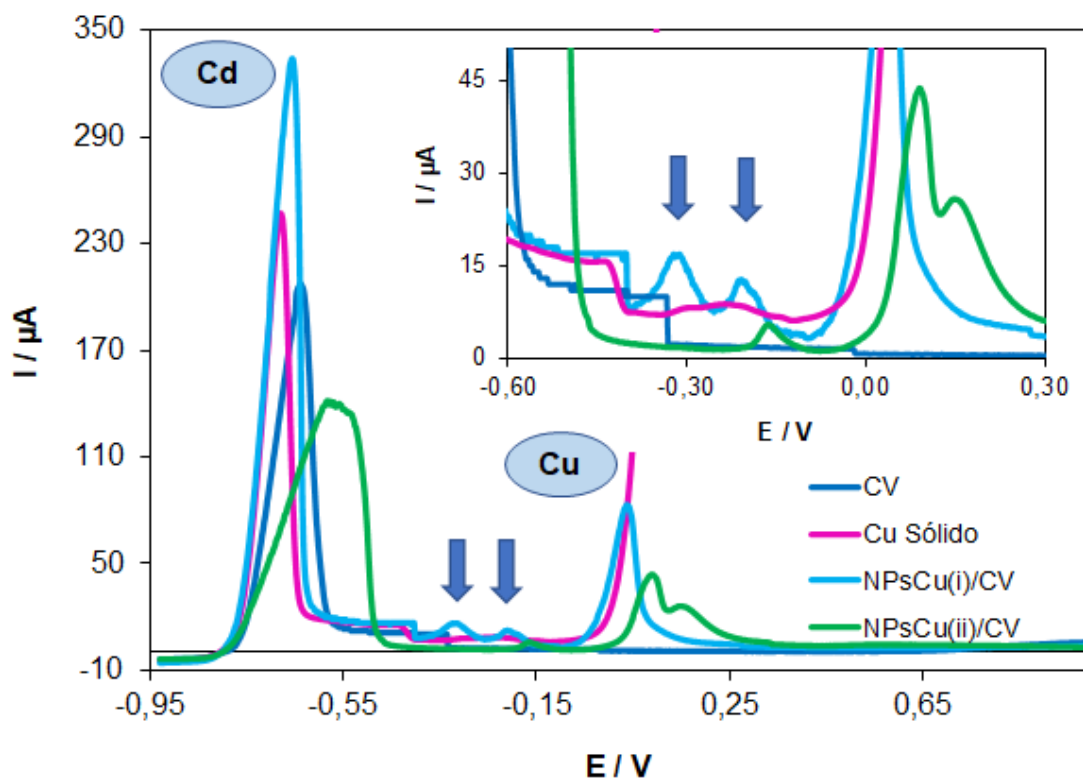


Figura 3.63: Espectros de desorción en solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sobre CV, NPsCu(i)/CV, NPsCu(ii)/CV y Cobre sólido.  $|dE/dt|=10$  mV/s.

En todos los casos se pudo identificar, en primer lugar, la señal de desorción de Cd entre valores de -0,68 V y -0,56 V, variando levemente en cada sistema. Para los sistemas formados con cobre, se encontraron los picos vinculados con la desorción de Cu a partir de -0,08 V para las NPs formadas en la solución (i) y para el cobre sólido. En este caso, se produce un aumento indeterminado de la corriente, lo que indica que la masa total de Cu del sistema no finaliza su disolución durante el barrido. La señal del sistema formado con Cu en la solución (ii), mostró dos picos bien definidos de desorción, los cuales se pueden atribuir a la desorción de Cu formando especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , posiblemente oxidadas, o bien, a la desorción de la fase aleada  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , como se encontró en los sistemas análogos sobre HOPG y en concordancia con los resultados de XPS.

La aparición de picos de corriente entre potenciales intermedios a las desorciones de cada metal en forma individual, podría indicar la formación de fases aleadas. Los espectros de desorción presentan diferencias significativas en este proceso según el sistema analizado. Para el caso del sistema con NPs Cu (ii), se encuentra un único pico ubicado en  $E=-0,15$  V, el cual podría

corresponder a la desorción de la fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , mientras que para el sistema con NPs Cu (i) se identifican dos picos, en valores de potencial  $-0,31$  y  $-0,20$  V. Esto podría ser indicio de la formación de las fases aleadas  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  [55,56]. En el caso del Cu sólido, como se mencionó en el capítulo 3.6, se encuentra un único pico con curvatura suave, ubicado en  $E=-0,27$  V, sugiriendo la formación de la aleación del tipo  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ .

Con el objetivo de examinar la formación de distintas fases aleadas en los sistemas estudiados, en relación a la proporción de Cu/Cd presente, se efectuaron distintas series de desorciones, considerando la variación de los tiempos de deposición de Cd. En la Figura 3.64 se muestran los espectros de desorción realizados en la solución de Cd, variando el tiempo de deposición de Cd de 450 a 1000 s, para los sistemas de NPs de Cu sobre CV, obtenidas previamente en soluciones de Cu (i) y (ii).

En la Figura 3.64 a), correspondiente al sistema de NPs Cu depositadas previamente en la solución con sulfato, se observan los picos de corriente asociados a los procesos de disolución de Cd, a valores de potencial entre  $-0,64$  y  $-0,62$  V, sin variaciones significativas con el tiempo de deposición. Seguidamente, se localizan los dos picos vinculados con las posibles fases aleadas  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ . El primero de ellos, aumenta el valor de corriente con el aumento del tiempo de deposición de Cd, y, además, se desplaza hacia valores de potencial mayores, desde  $-0,32$  V hasta  $-0,29$  V. El segundo pico, encontrado en  $E=-0,20$  V aproximadamente, no presenta variaciones significativas con el tiempo de deposición de Cd. Por último, se puede identificar el pico correspondiente a la disolución del Cu, en un valor de potencial de  $0,04$  V en todos los casos. Se puede notar que el valor de corriente alcanzado disminuye con el aumento del tiempo de deposición de Cd. Este efecto, en combinación con la respuesta inversa del primer pico vinculado a la aleación, podría indicar que cuanto mayor es la cantidad de Cd, se produce mayor proporción de aleación y de esta manera, la cantidad de Cu puro que se disuelve es menor.

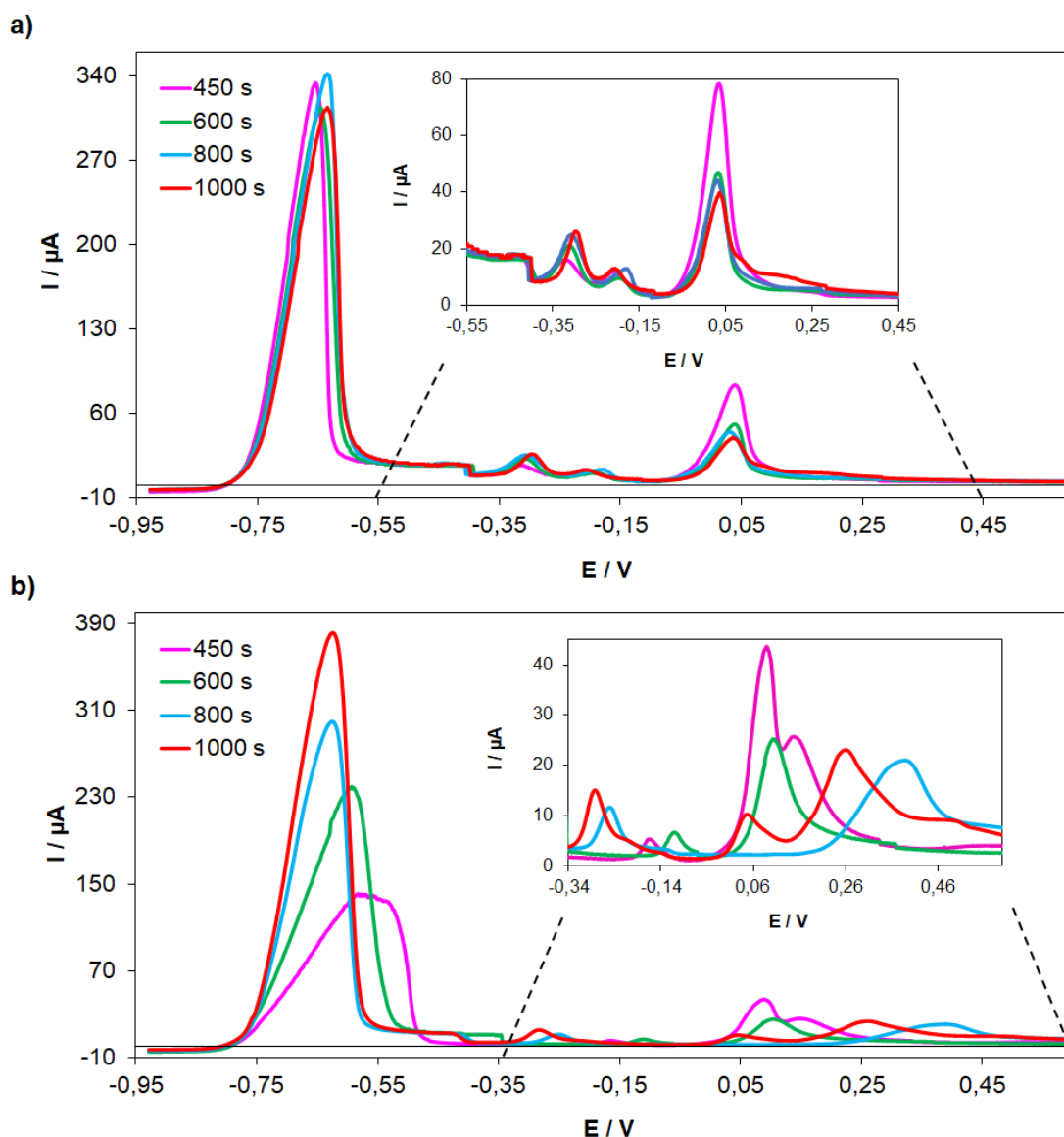


Figura 3.64: Espectros de desorción en solución de Cd<sup>2+</sup> para CV con NPs de a) Cu(i) y b) Cu(ii) a distintos tiempos de deposición de Cd. |dE/dt|=10 mV/s.

La serie de disoluciones correspondientes al sistema de NPs de Cu previamente depositadas en la solución (ii), se muestra en la Figura 3.64 b). En este caso, el primer pico correspondiente a la disolución de Cd aumenta con el tiempo de deposición, y se desplaza hacia valores más negativos de potencial. Seguidamente, se pueden identificar los picos vinculados con las fases aleadas, en la que cada curva de desorción mostró solo uno. Dichos picos no siguen un patrón de ordenamiento lineal con el tiempo de deposición de Cd, en cuanto al valor de potencial en el cual comienzan, pero sí en cuanto a la corriente alcanzada, aumentando de 3 a 14 μA con el incremento del tiempo de

deposición de Cd. En los sistemas obtenidos con mayor tiempo de deposición de Cd, los picos se ubican en valores de potencial más negativos, vinculados con la aleación  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , mientras que los de menor tiempo presentan los picos de corriente en valores de potencial asociados a la fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , la cual tiene mayor proporción de Cu, como podría esperarse.

Por último, el pico de desorción de Cu comienza a  $E=0$  V en todos los casos, mostrando luego diferencias entre las curvas. En algunos casos se evidencia el desarrollo de dos picos, mientras que, en otros, solo se produce uno. Además, el valor máximo alcanzado se desplaza sin presentar relación con la cantidad de Cd depositada. La formación de dos picos de desorción puede ser atribuida a distintos fenómenos, desde la aparición de otra fase aleada rica en Cu,  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  o la disolución de Cu posiblemente formando un óxido de Cu.

#### 3.7.4 Formación de nanopartículas bimetálicas de Cu-Cd mediante el método de co-electrodeposición

La obtención de los depósitos bimetálicos sobre electrodos de CV también se llevó a cabo mediante el método de co-deposición. En este caso, se empleó la solución mixta conteniendo ambos metales:  $1\text{ mM CuSO}_4 + 2\text{ mM CdSO}_4 + 0,10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Inicialmente, se realizó un voltamperograma cíclico para caracterizar cualitativamente el proceso, que se muestra en la Figura 3.65. Durante el barrido en sentido catódico, se pueden identificar los procesos correspondientes a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  (**C1** y **C2**). En el primer caso, la reacción catódica involucra dos etapas, como se encontró para la deposición de Cu sobre CV en la solución conteniendo sulfato (cfr. Figura 3.57). El inicio de la reducción de Cu ocurre a  $E=0$  V alcanzando el máximo valor en  $E=-0,11$  V, correspondiente a la formación de la especie intermediaria  $\text{Cu}^+$ , y luego se observa un segundo pico relacionado con la segunda etapa de reducción a  $\text{Cu}^0$ , a  $E=-0,18$  V, como se puede apreciar en el gráfico interno de la Figura 3.65. Por su parte, la deposición de Cd se evidencia con la aparición de un pico de corriente más pronunciado (**C2**), que comienza a  $E=-0,68$  V, siendo este valor menor que el potencial de equilibrio de Cu, lo que indica la presencia de deposición a subpotencial. La reducción del Cd alcanza el valor máximo en  $E=0,84$  V.

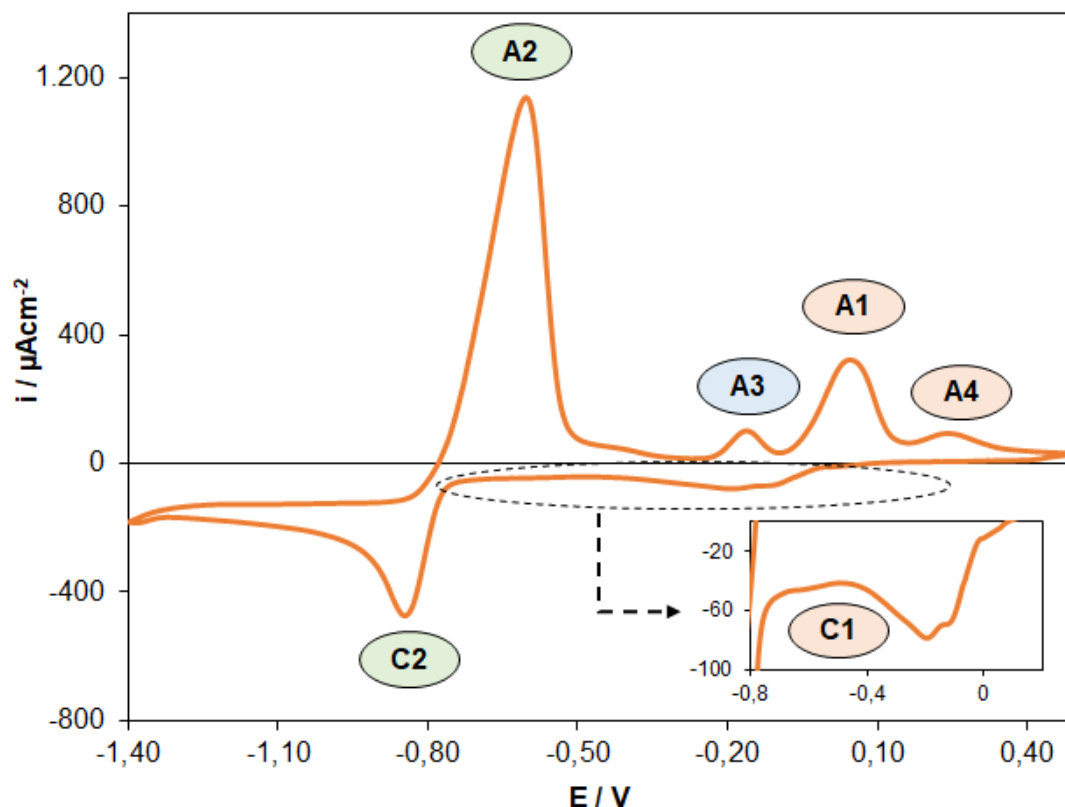


Figura 3.65: Voltamperometría cíclica para el CV en la solución 1mM  $\text{CuSO}_4$  + 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $|dE/dt|=10$  mV/s.

El barrido anódico mostró, en primer lugar, el proceso de oxidación de Cd comenzando en  $E=-0,78$  V y completándose en  $E=-0,59$  V (A2). Al comparar este mecanismo con los obtenidos en los sistemas con NPs de Cu depositadas previamente, se encuentra que la oxidación de Cd se produce a potenciales más positivos en el sistema obtenido por co-deposición, análogamente a lo encontrado con el sustrato HOPG.

La oxidación del Cu presentó dos picos (A1 y A4), el primero bien definido inició en  $E=-0,07$  V alcanzando su máximo en  $E=0,06$  V y el segundo presentó una forma menos pronunciada con el valor máximo en  $E=0,25$  V. Matsushima y col. [62] reportaron las dos etapas correspondientes a los procesos anódicos de Cu en soluciones electrolíticas a  $\text{pH} \approx 5$ . Indicaron que el primero está vinculado con la reacción de oxidación de Cu a  $\text{Cu}^{+2}$ , mientras que la segunda señal estaría asociada a la reacción de oxidación de los iones  $\text{Cu}^+$ , ecuación 3.10, los cuales fueron producidos por la reacción de desproporción, ecuación 3.11.



La existencia de un pico intermedio (A3) entre las reducciones de Cu y Cd, encontrado en  $E=-0,14$  V, podría indicar la existencia de la fase aleada  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , como se mencionó para las nanopartículas soportadas sobre HOPG.

Los cristales bimetálicos obtenidos mediante doble pulso a partir de la solución conteniendo iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , fueron caracterizados por SEM. Los valores de potencial aplicados fueron  $E=-0,65$  V y  $E=-0,85$  V durante 450 s cada uno. En la Figura 3.66 se muestra una imagen junto al histograma correspondiente.

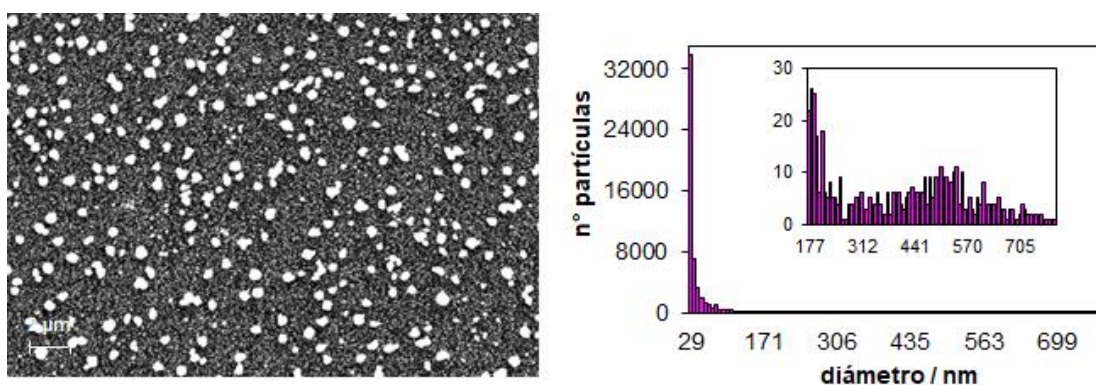


Figura 3.66: Imagen SEM e histograma de los depósitos de Cd-Cu sobre CV obtenidos por co-deposición. Magnificación 10.000x.

Se observa una gran densidad de partículas distribuidas en forma aleatoria sobre la superficie del sustrato. Se encontró una gran cantidad de NPs menores a 40 nm y, además, una amplia distribución de partículas de mayor tamaño hasta el valor máximo encontrado de 846 nm. En comparación con los sistemas obtenidos por deposición secuencial, el sistema obtuvo el menor valor de diámetro promedio de los casos analizados, estimado en 45 nm, debido a la enorme cantidad de NPs pequeñas. Además, alcanzó un valor de porcentaje de recubrimiento de 34,58 %, siendo mayor que los casos anteriores. Esto se debe a que la deposición de Cu tiene lugar durante todo el tiempo inclusive durante el pulso de Cd. La Figura 3.67, correspondiente a mayor magnificación, corroboran lo descrito anteriormente, evidenciando el mayor porcentaje de recubrimiento y la mayor distribución de tamaños de partícula para el sistema

co-depositado, en comparación con los análogos para los sistemas obtenidos por deposición secuencial (cfr. Figura 3.61).

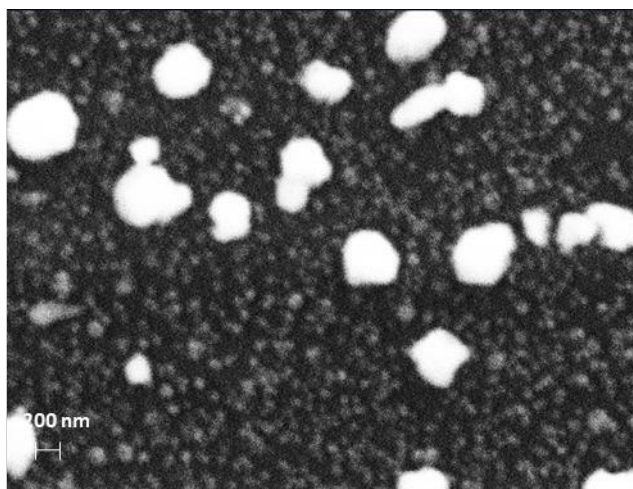


Figura 3.67: Imágenes SEM de los depósitos de Cd-Cu sobre CV obtenidos por co-deposición. Magnificación 50.000x.

Con el objetivo de analizar la formación de posibles fases aleadas Cu-Cd, se realizaron voltamperometrías de barrido lineal anódico a diferentes tiempos de deposición de Cd. Las curvas de desorción del sistema obtenido en la solución mixta conteniendo los iones de ambos metales, se presentan en la Figura 3.68. Durante el barrido anódico, el proceso de disolución comienza con la formación del pico correspondiente a la disolución de Cd en  $E = -0,76$  V, alcanzando los valores máximos de corriente que van desde 175 a 244  $\mu\text{A}$ , los cuales aumentan progresivamente con el tiempo de deposición de Cd y, además, se desplazan hacia valores de potencial más positivos. Se puede observar una mayor amplitud del pico de desorción de Cd en este sistema, en comparación con los obtenidos mediante deposiciones secuenciales, análogamente a lo encontrado para el par bimetálico soportado sobre HOPG, con la particularidad de que, en este caso, se puede identificar un cambio en la curvatura (“hombro”) del lado derecho de la curva, lo que puede corresponder a la existencia de la fase aleada  $\text{CuCd}_3$  [56]. Seguidamente, se encontraron dos picos bien definidos, vinculados a la formación de otros compuestos intermetálicos. Los valores de corriente alcanzados en este caso son mayores a los encontrados en los sistemas anteriores mostrando, además, un aumento con el tiempo de deposición de Cd.

Estos picos podrían indicar a la presencia de aleaciones  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  según lo reportado por Jovic y col. [56] para el sustrato de CV.

Por último, se observan en el gráfico, los picos correspondientes a la desorción de Cu, los cuales comienzan en  $E=-0,05$  V y alcanzaron su máximo en  $E=0,13$  V, no mostrando modificaciones con la aplicación de los distintos tiempos de deposición de Cd.

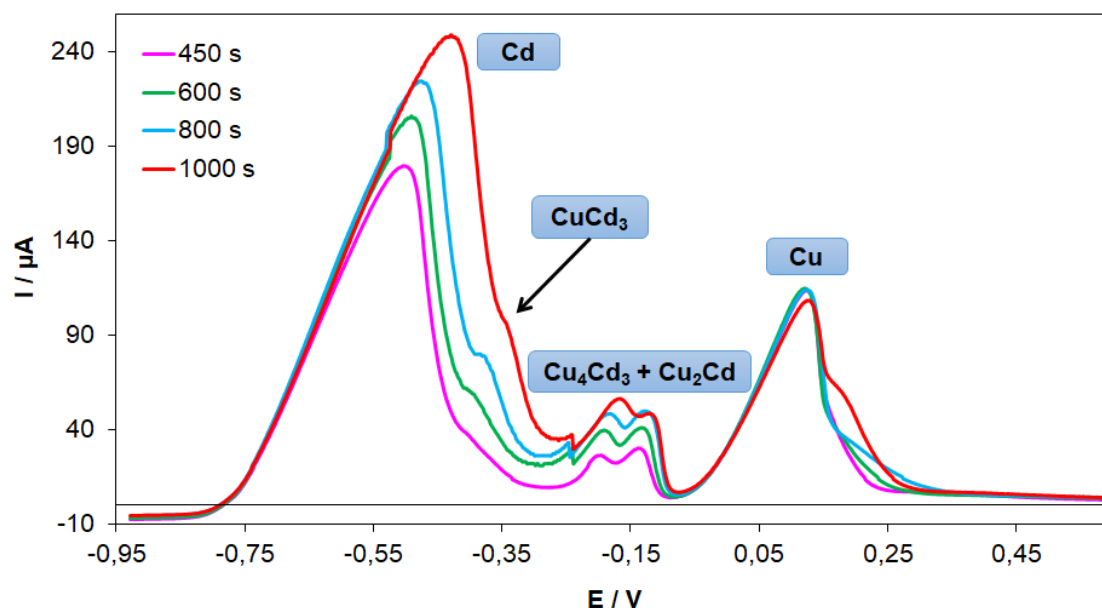


Figura 3.68: Espectros de desorción del sistema obtenido por co-depositadas a distintos tiempos de deposición de Cd.  $|dE/dt|=10$  mV/s.

Se puede concluir que el proceso de co-deposición promueve la formación de compuestos intermetálicos, encontrándose mayor cantidad de material aleado, análogamente al resultado obtenido sobre el sustrato HOPG.

### 3.8 Electrocatálisis

En este capítulo se procedió a analizar cualitativamente, mediante voltamperometría cíclica, las propiedades electrocatalíticas de las NPs de Cu, formadas a partir de los diferentes electrolitos soporte, sobre los electrodos de HOPG y VC. Posteriormente, se presenta el mismo análisis para los sistemas bimetalicos de Cd-Cu sobre ambos sustratos carbonosos. Finalmente, se evalúa la sensibilidad de los electrodos modificados para la detección de iones nitrato, empleando distintas concentraciones de dicho ion.

### 3.8.1 Reducción de iones nitrato mediante NPs de Cu soportadas

El comportamiento electrocatalítico del electrodo de HOPG modificado con NPs de Cu, fue evaluado para la reacción de reducción de iones nitrato. En la Figura 3.69 se muestran los resultados voltamperométricos para las diferentes estructuras de Cu, a partir de una solución 0,10 M NaNO<sub>3</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las NPs de Cu fueron depositadas mediante pulsos potencioestáticos simples a E=-0,65 V durante 400 s a partir de las soluciones de 1mM CuSO<sub>4</sub> con (i) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ii) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (iii) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

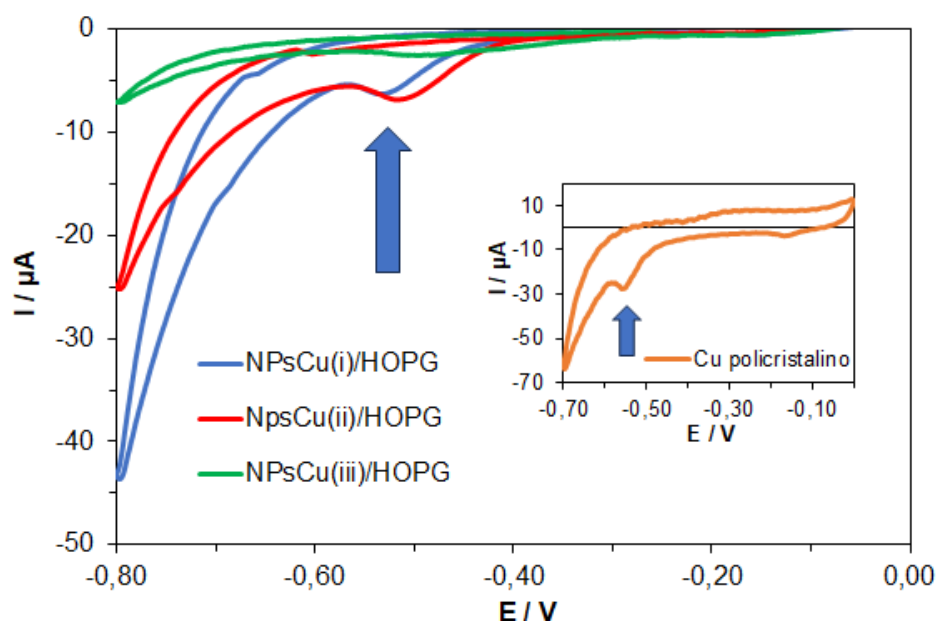


Figura 3.69: Voltamperogramas cíclicos para NPs Cu/HOPG en solución 0,10 M NaNO<sub>3</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las NPs de Cu fueron generadas a E=-0,65 V, t<sub>d</sub>=400 s en soluciones de 1mM CuSO<sub>4</sub> con (i) 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ii) 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (iii) 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Interior: idem para un electrodo de cobre sólido. |dE/dt|=20 mV/s.

Los parámetros aplicados para el pulso potencioestático, esto es, un potencial de pulso suficientemente negativo y un tiempo de deposición prolongado, fueron seleccionados con el fin de aumentar el área cubierta de cobre sobre la superficie del electrodo de HOPG y, por lo tanto, inducir una señal de reducción del anión nitrato más notoria en el análisis voltamperométrico.

En la región de potenciales  $-0,55 \text{ V} \leq E/\text{V} \leq -0,45 \text{ V}$ , durante el barrido en sentido negativo, se pudieron detectar picos de corriente catódica en los 3 sistemas analizados, los cuales pueden ser atribuidos a la reacción de reducción de iones

nitratos, mientras que el aumento de corriente evidenciado a valores de potencial más negativos está relacionado con la reacción de evolución del hidrógeno. En el gráfico interior de la Figura 3.69, se muestra la respuesta voltamperométrica para un electrodo de cobre sólido en la misma solución de iones nitrato, el cual presenta un comportamiento similar al obtenido para a los electrodos de HOPG modificados con NPs del metal.

Los sistemas compuestos por HOPG modificados con cristales de cobre preparados a partir de soluciones conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mostraron un efecto catalítico más pronunciado (los picos de reducción exhiben mayor corriente de reducción) que el observado para la solución con ambas especies. Para explicar este comportamiento, se analizó la influencia del tamaño y densidad de partículas en el efecto electrocatalítico de los sistemas. Considerando la caracterización de los depósitos realizada en el capítulo 3.2.3, se puede inferir que la actividad electrocatalítica se ve acentuada debido a la presencia de un mayor número de cristalitos menores a 50 nm, que favorecen la adsorción de iones nitrato. Este comportamiento está en concordancia con lo reportado por otros autores [63,64], y puede atribuirse a la exposición de diferentes facetas reactivas de los cristalitos con tamaño de partículas entre 5-50 nm [63]. Además, Masel y col. [64] demostraron que las nanopartículas de Ag preparadas sobre un sustrato de plata aumentan su actividad electrocatalítica al disminuir el tamaño de partícula hasta cierto tamaño de partícula (5 nm), pero también indicaron que este comportamiento podría deberse a varias razones, no solo a variaciones del tamaño de partícula, sino también del número de escalones o sitios “kink” (codos) formados en los cristalitos, la estructura electrónica de las partículas, o la energía de enlace de las especies involucradas.

Del mismo modo, el efecto electrocatalítico de las NPs de Cu soportadas sobre electrodos de CV, para la reacción de reducción de iones nitrato, fue evaluado y comparado con los resultados obtenidos para el sistema HOPG/NPs Cu. Se analizó el desempeño de los depósitos obtenidos a partir de las soluciones conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolitos soporte, descartando el tercer sistema estudiado, ya que presentó una corriente de reducción de nitrato mucho menor que en los otros dos casos. Las NPs de Cu fueron depositadas a un valor

de potencial  $E = -0,40$  V a partir de la solución (i) y  $E = -0,60$  V a partir de la solución (ii), durante 400 s.

La Figura 3.70 muestran los resultados voltamperométricos para ambos sistemas, y se comparan con los obtenidos para el electrodo de HOPG.

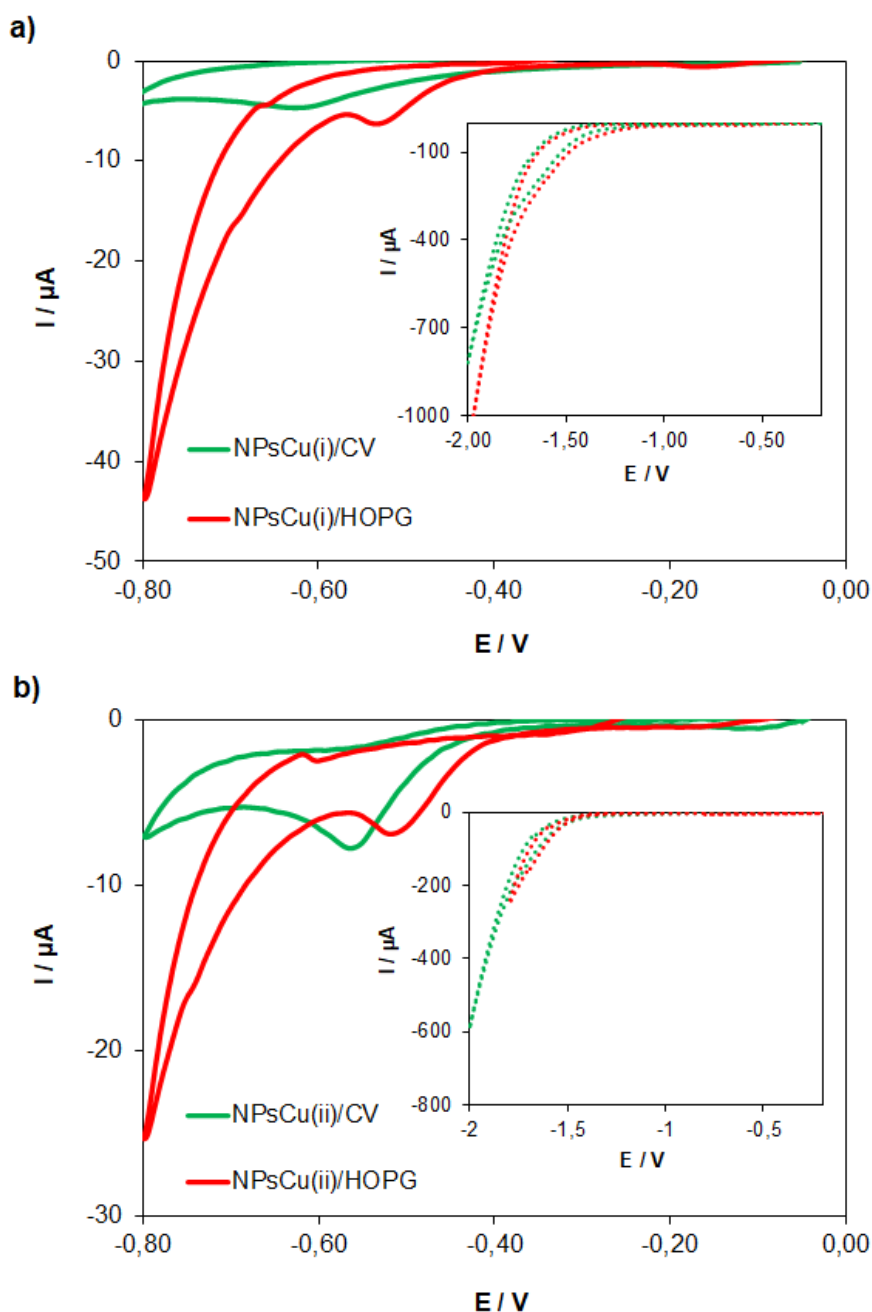


Figura 3.70: Voltamperogramas cíclicos en solución 0,10 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para a) NPSCu(i) y b) NPSCu(ii), sobre HOPG y CV. Las NPs de Cu fueron generadas en soluciones 1mM  $\text{CuSO}_4$  con (i) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y ii) 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Interior: Voltamperometría cíclica análoga en solución blanco.  $|dE/dt|=20$  mV/s.

En el interior de cada figura se muestran los voltamperogramas cíclicos de cada uno de los sistemas en el electrolito blanco respectivo, donde no se observan rasgos distintivos en la región comprendida entre los potenciales  $-0,20 \leq E/V \leq -1$ . A valores de potencial más negativos, se evidencia un aumento de la corriente catódica, relacionado con la reacción de evolución del hidrógeno. En presencia de iones nitrato se registra, en todos los sistemas estudiados, un pico catódico relacionado con la reacción de reducción del nitrato.

Del análisis de los resultados obtenidos, se evidencia una mejora en la actividad electrocatalítica para la reducción de los aniones  $\text{NO}_3^-$ , cuando las partículas fueron generadas sobre HOPG a partir de la solución con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (solución (i)), Figura 3.70 a). Para la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solución (ii)), mostrada en la Figura 3.70 b), la respuesta voltamperométrica para el electrodo modificado NPsCu/CV evidenció un comportamiento similar al del sistema NPsCu/HOPG, aunque en este último la reacción de reducción del anión comienza a valores de potencial más positivos.

La Tabla 3.8 resume los valores del potencial máximo y los valores de corriente catódica máxima para la reacción de reducción de nitrato, usando NPs de Cu depositadas sobre sustratos de HOPG y CV en las soluciones electrolíticas analizadas. También se incluyeron los valores correspondientes al electrodo de cobre policristalino pulido.

Tabla 3.8: Valores de potencial de pico catódico y corriente catódica máxima de reducción de nitrato en NPsCu depositadas a partir de diferentes electrolitos soporte.

Sustrato	Electrolito soporte	Reducción de nitrato	
		$E_{\text{pico}}/ \text{V}$	$I_{\text{máx}}/ \mu\text{A}$
HOPG	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-0,54	6,39
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,52	7,04
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0,48	3,12
CV	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-0,62	4,63
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,56	7,75
Cobre Policristalino	-	-0,56	29,50

Por lo tanto, se podría considerar que el uso de HOPG como soporte para las NPs de Cu preparadas a partir de las soluciones electrolíticas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y con

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resulta en un buen material electrocatalizador para la reacción de reducción de nitrato. A diferencia de HOPG, podría ser posible usar CV como soporte solo para las NPs de Cu generadas a partir de la solución que contiene ácido sulfúrico. Por otro lado, los depósitos generados a partir de la solución electrolítica con ambas especies no mostraron ser capaces de generar una respuesta electrocatalítica definida ante la reducción de iones nitratos, en ninguno de los sustratos analizados (comparación no mostrada).

A partir de estos resultados, y la caracterización por SEM de estos sistemas realizadas en capítulos anteriores, se puede inferir, al igual que para el electrodo de HOPG, que la presencia de partículas predominantemente pequeñas y un área cubierta más grande, mejora la actividad catalítica de la reacción del nitrato con la utilización del CV como soporte.

### 3.8.2 Reducción de iones nitrato en sistema Cd-Cu/HOPG

Los electrodos compuestos por los sistemas de nanopartículas bimetálicas fueron evaluados electroquímicamente como catalizadores para la reacción de reducción de iones nitratos. Para esto, se realizaron los voltamperogramas cíclicos para dichos sistemas, en la solución 0,10 M NaNO<sub>3</sub> + 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En primer lugar, se comparó la respuesta de los sistemas compuestos por NPs de Cu, NPs de Cd y el par bimetálico Cu-Cd. En la Figura 3.71 se muestran las gráficas comparativas divididas según el electrolito usado para la electrodeposición de cobre, tanto en el sistema monometálico como bimetálico, siendo a) el correspondiente a la solución conteniendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y b) conteniendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los depósitos de Cd fueron obtenidos a partir de pulsos potencioestáticos simples a E=-0,85 V durante 450 s. En cuanto a las NPs de Cu se obtuvieron, a partir de ambas soluciones, a E=-0,65 V durante 450 s. Los depósitos bimetálicos fueron obtenidos a partir de pulsos potencioestáticos simples consecutivos de Cu y Cd en las mismas condiciones que los monometálicos. La región de barrido se estableció entre -1 y -1,50 V, dado que las NPs de Cd pueden disolverse a valores de potencial más positivos en dicha solución. En el interior de cada figura se exhiben los ciclos voltamperométricos realizados en la solución blanco, donde se puede apreciar únicamente el aumento de corriente asociado a la evolución de hidrógeno a valores de potencial más negativos que

-1,50 V para los electrodos con Cd y los bimetálicos. Para el caso de los sistemas monometálicos de Cu, la reacción de evolución de H<sub>2</sub> comienza a potenciales más positivos, como se indicó previamente.

El electrodo modificado NPsCd/HOPG, mostró un pico de corriente en E=-1,18 V con un máximo de -550  $\mu$ A aproximadamente, y los distintos sistemas de base Cu mostraron un notable aumento de la corriente, pero sin presentar el pico característico. Se infiere que este comportamiento está vinculado a la reducción de iones nitrato debido a que no se observa ese incremento de corriente en la solución blanco. Por su parte, los sistemas bimetálicos evidenciaron picos asociados a la reacción en estudio a E=-1,35 V y E=-1,26 V para NPsCd-Cu(i)/HOPG y NPsCd-Cu(ii)/HOPG, respectivamente. Los picos muestran mayor corriente que la correspondiente para los sistemas compuestos por un solo metal. Este comportamiento puede ser atribuido al efecto sinérgico de ambos metales.

Al comparar el efecto de los distintos depósitos de Cu en los sistemas bimetálicos se evidencia que el formado por la solución conteniendo sulfato alcanza mayores valores de corriente.

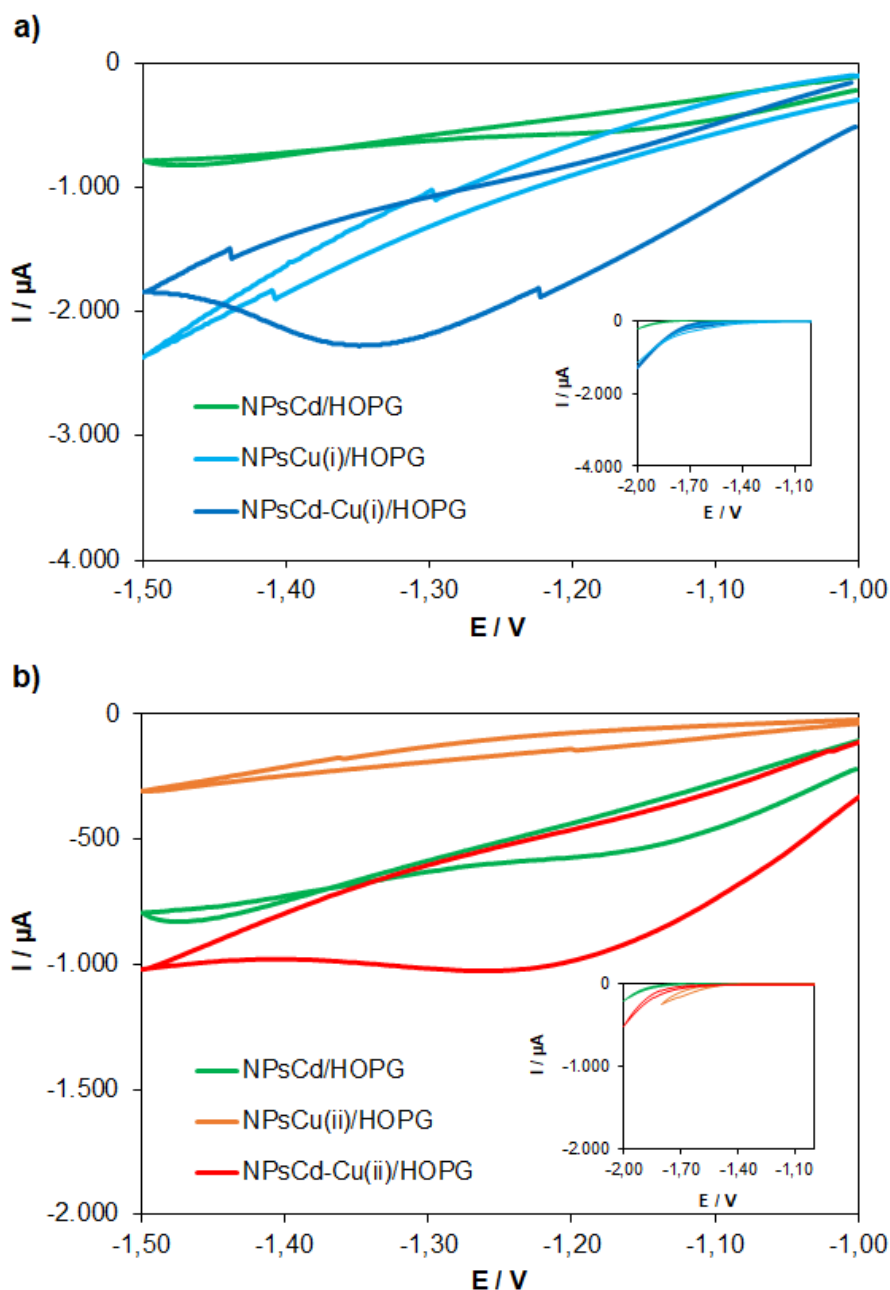


Figura 3.71: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para HOPG en  $0,10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,10 \text{ M NaNO}_3$  para los sistemas a)  $\text{NPsCu(i)}$ ,  $\text{NPsCd}$  y  $\text{NPsCd-Cu(i)}$  y b)  $\text{NPsCu(ii)}$ ,  $\text{NPsCd}$  y  $\text{NPsCd-Cu(ii)}$ . Interior: Voltamperometría cíclica análoga en solución blanco.  $|dE/dt|=20 \text{ mV/s}$ .

Con el objetivo de comprobar la factibilidad de cuantificar electroquímicamente la concentración de iones nitratos en solución mediante el uso de los electrodos constituidos por Cu y Cd, se aplicó voltamperometría cíclica para los sistemas bimetalicos en soluciones con concentraciones variables de  $\text{NO}_3^-$  entre  $0,015 \text{ M}$  y  $0,200 \text{ M}$ .

En la Figura 3.72 a) se muestran los ciclos obtenidos mediante el empleo del electrodo modificado de HOPG con depósitos de Cu y Cd, siendo los primeros obtenidos a partir de la solución (i). Se evidenció un aumento de la corriente del pico catódico a mayores concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  en la solución. Se encontró que el potencial al que se produce el máximo de corriente se desplaza hacia valores más negativos a medida que la concentración aumenta, llegando a no formar el pico en el rango de potenciales analizados para valores superiores a 0,100 M.

La relación entre la concentración de iones  $\text{NO}_3^-$  de la solución y la corriente máxima del pico de reducción obtenida en el voltamperograma cíclico, se muestra en la Figura 3.72 b), obteniéndose un ajuste lineal entre los valores con un coeficiente de determinación de 0,9945. Este resultado demuestra la capacidad del electrodo de cuantificar nitrato en una solución, además de evidenciar que el pico de corriente obtenido corresponde puramente a la reacción de reducción de iones nitratos.

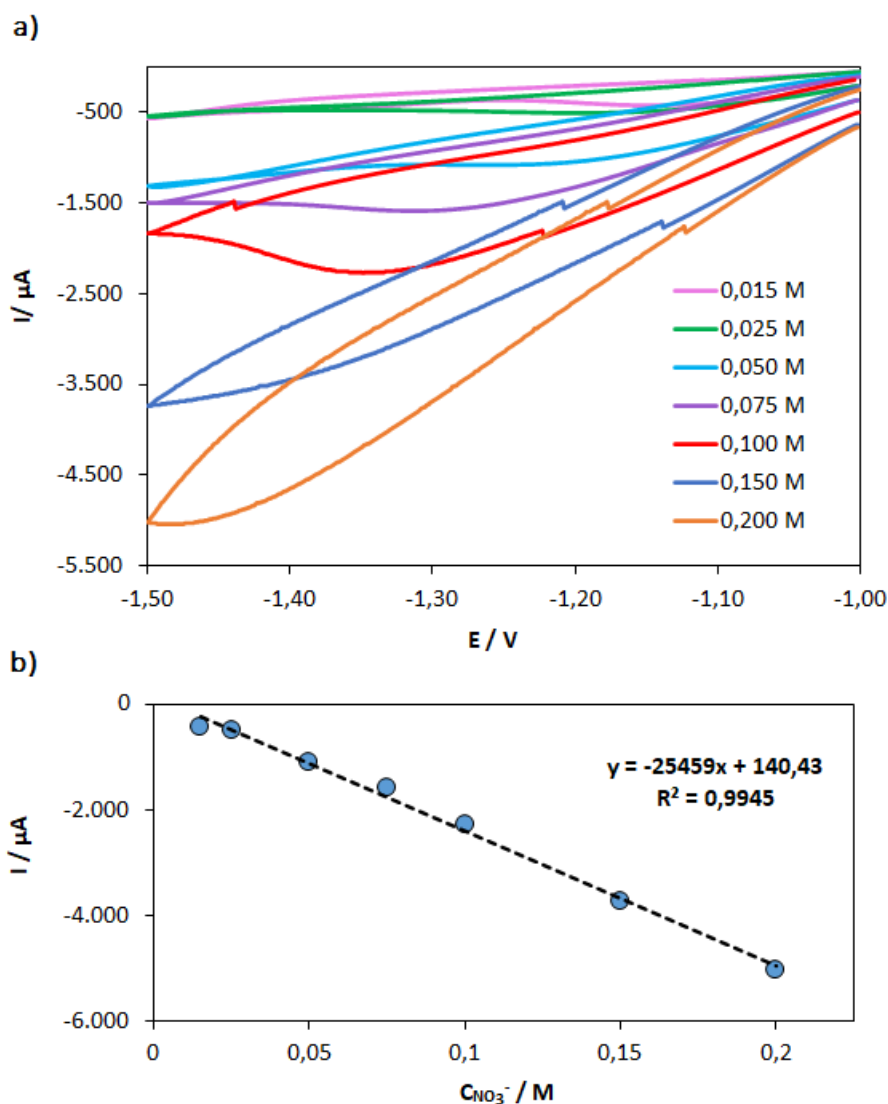


Figura 3.72: a) Serie de curvas voltamperometricas del sistema NPsCd-Cu(i)/HOPG en 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con distintas concentraciones de  $\text{NaNO}_3$ .  $|dE/dt|=20 \text{ mV/s}$ . b) Relación entre  $I_{\text{máx}}$  y la concentración de  $\text{NO}_3^-$ .

El sistema bimetalico soportado sobre HOPG, formado a partir de la solución (ii) de Cu, fue evaluado de la misma manera que el caso anterior. La Figura 3.73 muestra los resultados obtenidos.

En la Figura 3.73 a) se evidencia el aumento de corriente de reducción a medida que aumenta la concentración de iones nitrato en la solución. Se puede notar que los valores de corriente obtenidos en este sistema son menores a los obtenidos para el sistema NPs Cd-Cu(i)/HOPG. Este resultado podría estar vinculado con las diferencias de las morfologías de los depósitos de ambos sistemas, dado que las estructuras de tipo flor que se encontraron en el par

bimetálico Cd-Cu(i)/HOPG presenta mayor cantidad de sitios activos, favoreciendo las reacciones electrocatalíticas. La tabla 3.9 presenta un resumen de los datos obtenidos a partir de la caracterización SEM y de los espectros de desorción para cada sistema.

Tabla 3.9: Características de los sistemas bimetálicos en HOPG.

	Cd-Cu(i) / HOPG	Cd-Cu(ii) / HOPG	Cd-Cu / HOPG
n° NPs < 100 nm	38	385	913
D promedio	422	232	201
% recubrimiento	24,13	24,16	37,59
Morfología	Hemisféricas + tipo flor	Hemisféricas + hexagonales	Tipo flor con menor simetría
Posibles aleaciones	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	CuCd <sub>3</sub> + Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub>

El potencial al cual se produce el pico de corriente catódica se desplaza hacia valores más negativos, al igual que en el caso anterior, con la diferencia que en el actual, los picos se encuentran mejor definidos en la región de potenciales analizada. Esta característica podría indicar la capacidad del sistema de cuantificar concentraciones mayores que las analizadas.

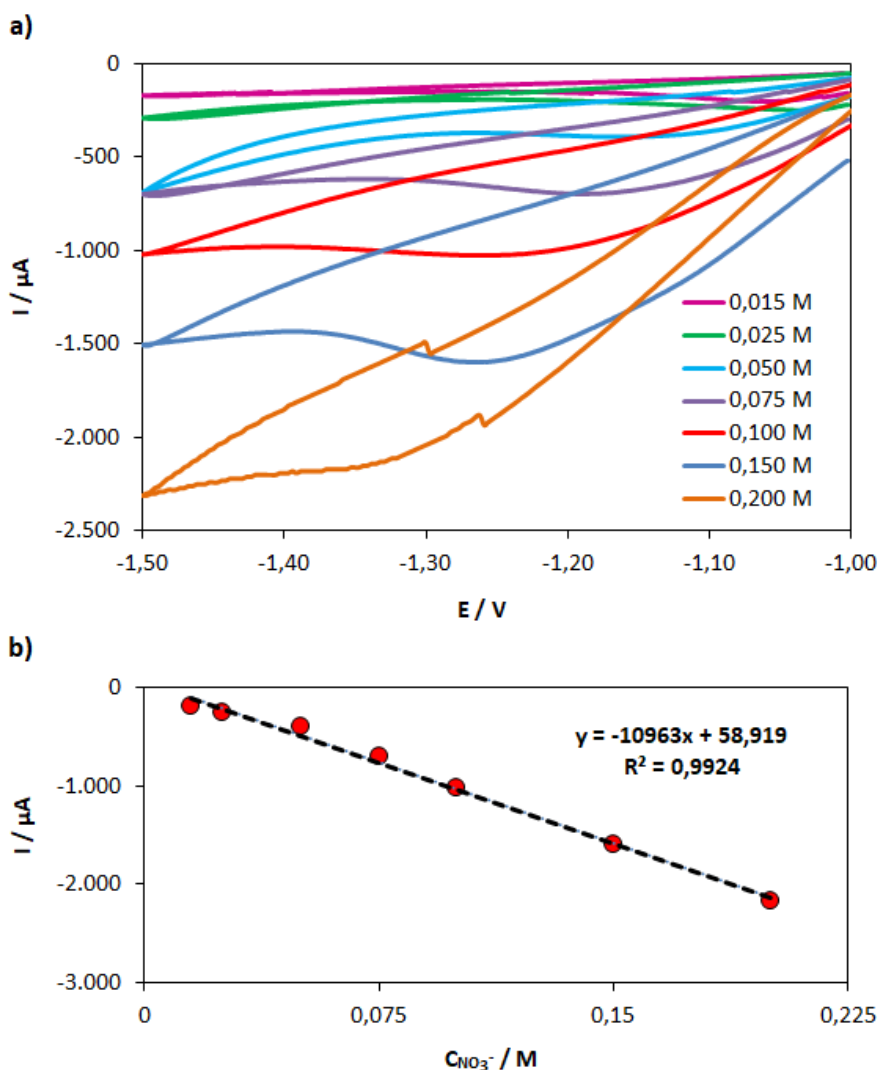


Figura 3.73: a) Serie de voltamperometricas del sistema NPsCd-Cu(ii)/HOPG en 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con distintas concentraciones de NaNO<sub>3</sub>.  $|dE/dt|=20$  mV/s. b) Relación entre  $I_{m\acute{a}x}$  y la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Nuevamente, se obtiene un ajuste lineal entre la corriente del pico catódico en función de la concentración de iones nitrato en la solución, como se muestra en la Figura 3.73 b). Se obtuvo un valor de  $R^2$  de 0,9924, levemente menor que el obtenido para el caso anterior.

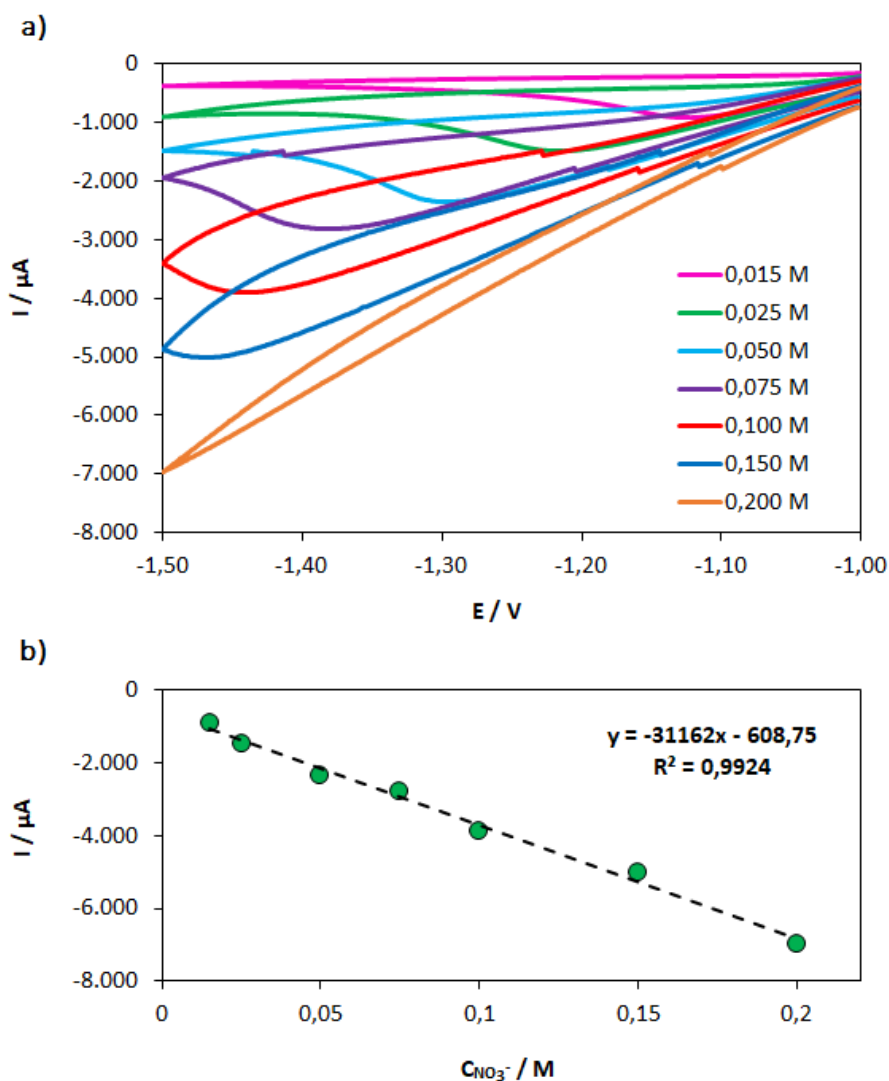


Figura 3.74: Serie de curvas voltamperométricas del sistema NPs Cd-Cu/HOPG en 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con distintas concentraciones de NaNO<sub>3</sub>. |dE/dt|=20 mV/s b) Relación entre I<sub>máx</sub> y la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Por último, se evaluó el desempeño del sistema bimetálico obtenido a partir de la solución conteniendo ambos metales. Los depósitos fueron obtenidos mediante un pulso doble potencioestático en dicha solución, aplicando inicialmente un potencial de -0.65 V durante 450 s y a continuación un potencial de -0.85 V hasta completar los 900 s en total.

En la Figura 3.74 se muestran las curvas registradas para diferentes concentraciones de nitrato. Se encontraron características similares a las obtenidas en los sistemas anteriores, mostrando el aumento de corriente de los picos y el desplazamiento de los mismos hacia valores de potencial más negativos con el incremento de la concentración del anión. A partir de valores

de concentración mayores a 0,150 M, la respuesta voltamperométrica muestra un aumento continuo de corriente sin la formación del pico de corriente característico en el rango de potencial analizado. El ajuste lineal de la corriente vs. concentración de nitratos logró un  $R^2$  de 0,9924.

Se puede notar que el sistema obtenido por co-deposición, alcanzó mayores valores de corriente máxima que los casos anteriores. Este comportamiento podría ser producto de diversos factores, entre ellos, el mayor porcentaje de recubrimiento en el sistema co-depositado, la mayor presencia de NPs menores a 100 nm y la morfología tipo flor, los cuales aumentan el área activa del catalizador (tabla 3.9), lo que le brindaría la posibilidad de cuantificar concentraciones menores. Por otro lado, del análisis de los resultados, también se puede considerar la contribución de las fases aleadas, dado que en el sistema obtenido por co-deposición se detectaron mayores proporciones de aleación vinculadas con las fases  $\text{CuCd}_3$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , mientras que en los sistemas obtenidos por deposición secuencial se encontraron señales de menor intensidad relacionadas con una sola fase  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Se puede inferir que el efecto de las distintas fases aleadas sobre la capacidad electrocatalítica produce una mejora de las propiedades con respecto al metal puro que puede ser atribuido a las posibles interacciones específicas entre los componentes y las propiedades electrónicas distintas, generadas por la incorporación de átomos de Cd a la red de Cu, como ha sido reportado por otros autores para distintos sistemas y reacciones electrocatalíticas [65-68].

### 3.8.3 Reducción de iones nitrato en el sistema Cd-Cu/CV

El análisis de la actividad electrocatalítica para los sistemas formados empleando el sustrato de CV, se llevó a cabo mediante las gráficas de las curvas voltamperométricas en la solución de 0,10  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,10 M  $\text{NaNO}_3$  de los sistemas constituidos por las NPs de Cu y Cd en forma individual, y los sistemas bimetalicos.

En la Figura 3.75 a) se muestra la respuesta voltamperométrica de los electrodos con depósitos de Cu formados a partir de la solución (i) y en la Figura 3.75 b) los equivalentes a partir de la solución (ii). Los electrodos fueron obtenidos mediante pulsos potencioestáticos simples durante 450 s, a  $E=-0,85$  V

para la formación de los depósitos de Cd y  $E = -0,65$  V para los depósitos de Cu en ambas soluciones. Los depósitos bimetálicos se prepararon a partir de los mismos pulsos simples efectuados en forma secuencial. En el interior de cada figura se muestra el comportamiento de los depósitos en la solución blanco.

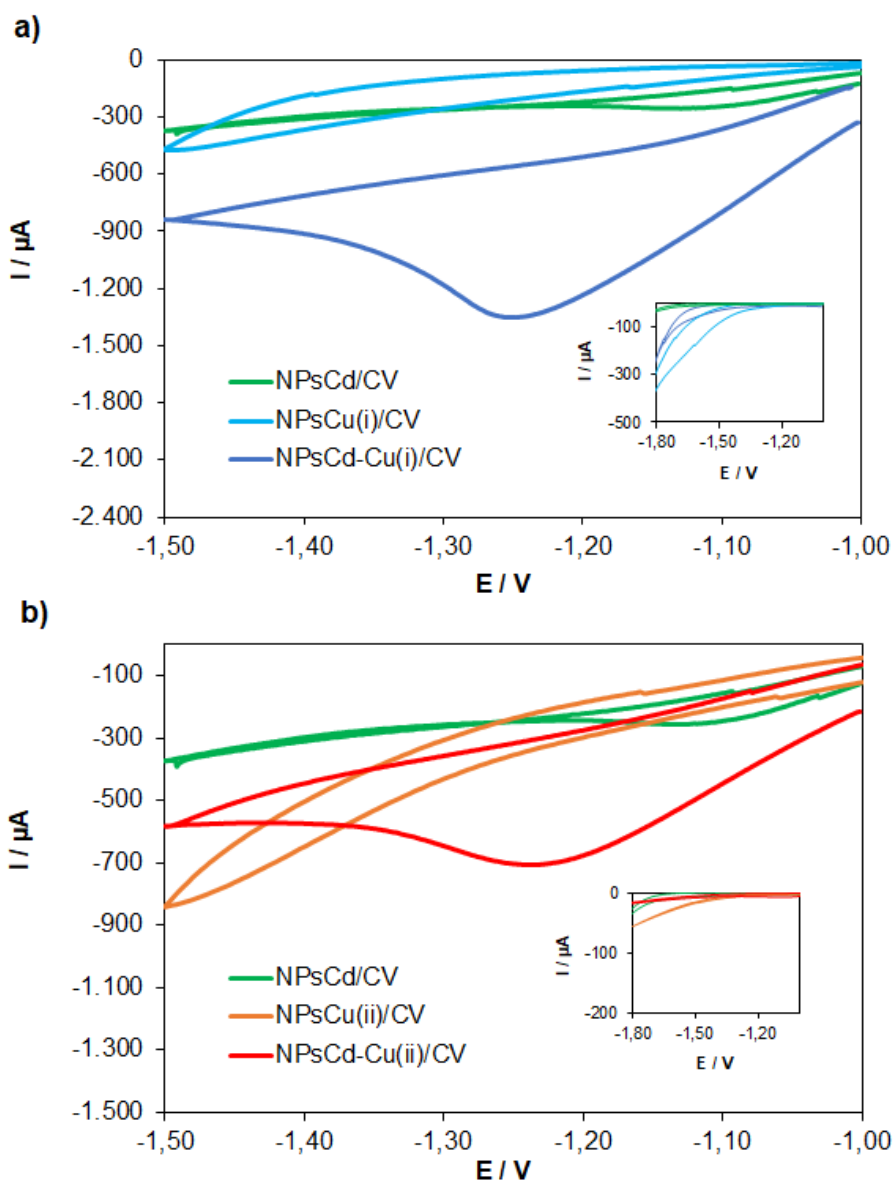


Figura 3.75: Voltamperogramas cíclicos en 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,10 M  $\text{NaNO}_3$  para los sistemas a) NPsCu(i), NPsCd y NPsCd-Cu(i) y b) NPsCu(ii), NPsCd y NPsCd-Cu(ii) sobre CV.

El voltamperograma obtenido para el electrodo modificado con NPs de Cd, mostró un pico de corriente catódico en  $E = -1,13$  V de 255  $\mu\text{A}$ , el cual se atribuye a la reducción de iones nitrato ya que no está presente en el correspondiente

blanco. Los electrodos de NPs de Cu soportadas sobre CV, mostraron una caída de corriente sin presentar picos definidos, para los dos sistemas.

En la Figura 3.75 a), el sistema NPsCd-Cu(i)/CV mostró un pico de corriente a  $E=-1,25$  V, vinculado a la reacción de reducción de nitrato, alcanzando una corriente de  $-1348$   $\mu$ A. Por su parte, para el electrodo NPsCd-Cu(ii)/CV se encontró el pico de corriente a un potencial  $E=-1,24$  V, alcanzando una corriente de  $-707$   $\mu$ A. Nuevamente, las respuestas voltamperométricas de los sistemas bimetalicos mostraron un efecto superador a los metales en forma individual, evidenciando el efecto sinérgico del par.

Cabe destacar que la respuesta voltamperométrica obtenida para los distintos sistemas estudiados, en los electrolitos blanco, indican un aumento de corriente relacionado con la reacción competitiva de evolución de hidrógeno, principalmente sobre el sistema NPsCu/CV, dado que el Cu es buen catalizador para dicha reacción. En el sistema bimetalico NPsCu-Cd/CV, el incremento de corriente es más pequeño y se puede despreciar a valores de potencial  $E < -1,4$  V. Para el sistema NPsCd/CV, la reacción de hidrógeno requiere un mayor sobrepotencial para poder llevarse a cabo, y por lo tanto, no tiene prácticamente influencia sobre la reacción de interés.

A partir de este resultado se desarrolló una serie de voltamperometrías cíclicas para los electrodos bimetalicos en soluciones con distintas concentraciones de iones nitratos. Las Figuras 3.76 y 3.77 muestran los resultados para el sistema NPsCd-Cu(i)/CV y NPsCd-Cu(ii)/CV, respectivamente. En los dos casos, para todos los valores de concentración, se detecta un aumento de la corriente máxima del pico con el incremento de la concentración, desplazándose los potenciales a los que se produce el pico a valores más negativos. Al igual que ocurre con los sistemas con base HOPG, los depósitos bimetalicos formados por las NPs de Cu obtenidas a partir de la solución (i) reportaron mayores niveles de corriente que los equivalentes a partir de la solución (ii). A partir de los datos obtenidos anteriormente sobre los sistemas bimetalicos sobre CV, los cuales se resumen en la tabla 3.10, el resultado podría estar vinculado al menor diámetro promedio de los cristales en el primer sistema, el cual generaría mayor superficie catalítica para la reacción y, por otro lado, a la posible existencia de dos fases aleadas encontradas en los espectros de desorción para este sistema, en

contraparte con una sola fase aleada identificada para el sistema NPsCd-Cu(ii)/CV, las cuales podrían mejorar la respuesta electrocatalítica, como se mencionó anteriormente.

Tabla 3.10: Características de los sistemas bimetálicos en CV.

	Cd-Cu(i) / CV	Cd-Cu(ii) / CV	Cd-Cu / CV
<b>n° NPs &lt; 100 nm</b>	12573	4701	48750
<b>D promedio</b>	74	105	45
<b>% recubrimiento</b>	28,66	27,39	34,58
<b>Morfología</b>	Hemisféricas + hexagonales	Hemisféricas + hexagonales	Hemisféricas + hexagonales
<b>Posibles aleaciones</b>	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub> + Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub>	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	CuCd <sub>3</sub> + Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub> + Cu <sub>2</sub> Cd

Las Figuras 3.76 b) y 3.77 b) presentan la relación entre los valores de corriente de los picos catódicos y la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Los ajustes lineales mostraron una mejor performance para el sistema bimetálico compuesto por NPsCu(i), obteniendo un R<sup>2</sup> de 0,9967, mientras que el sistema NPsCd-Cu(ii)/CV reporta un valor de 0,9891.

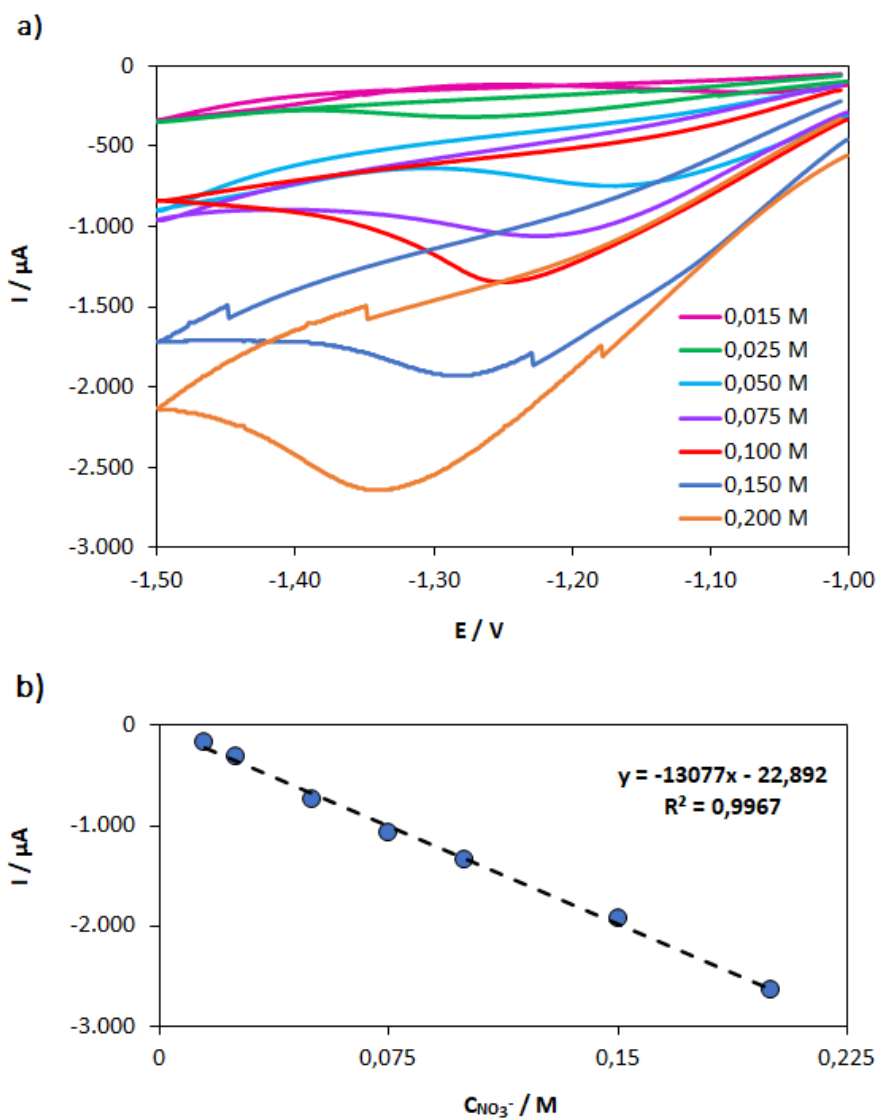


Figura 3.76: a) Serie de voltamperogramas cíclicos para el sistema NPsCd-Cu(i)/CV en 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con distintas concentraciones de NaNO<sub>3</sub>. |dE/dt|=20 mV/s. b) Relación entre corriente del pico catódico y concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

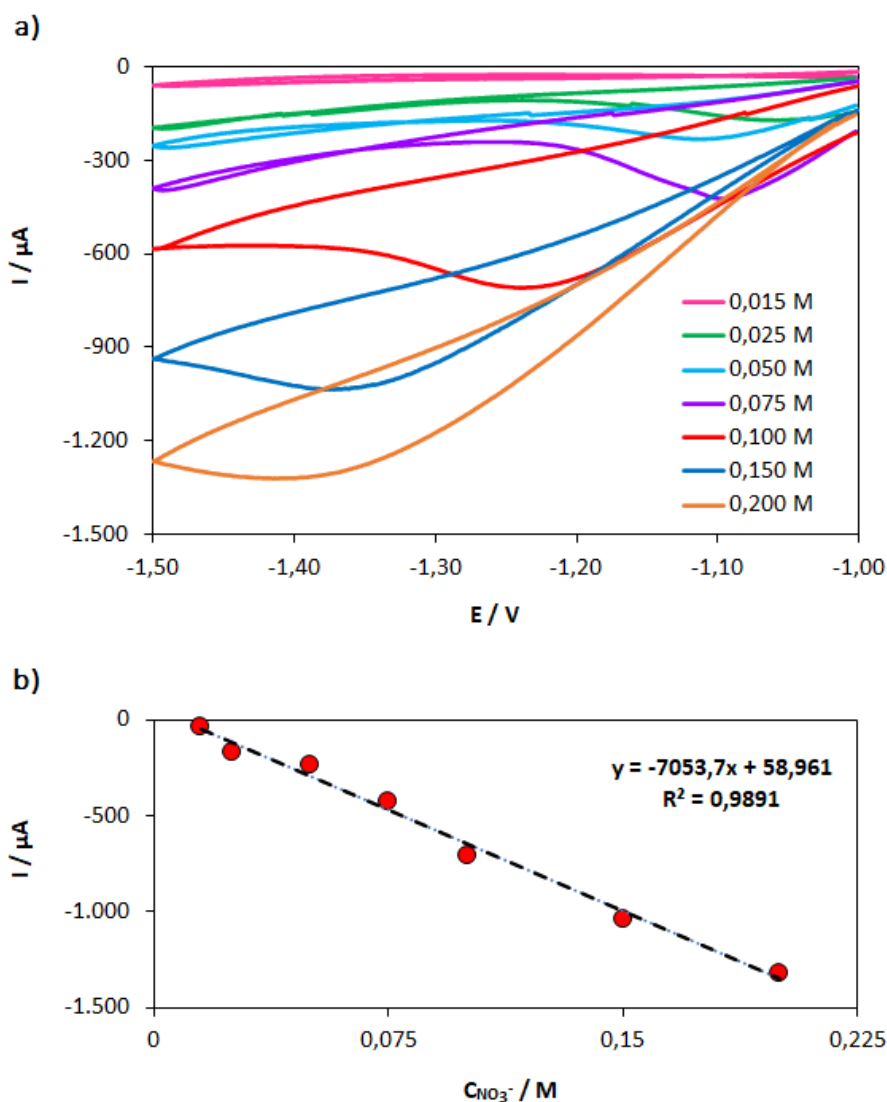


Figura 3.77: a) Serie de voltamperogramas cíclicos para el sistema NPscd-Cu(ii)/CV en 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con distintas concentraciones de NaNO<sub>3</sub>. |dE/dt|=20 mV/s. b) Relación entre corriente del pico catódico y concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Por último, se analizó el desempeño del electrodo bimetálico obtenido a partir de la solución mixta de Cu y Cd. Los resultados se presentan en la Figura 3.78. El sistema muestra las características cualitativas similares a los sistemas anteriormente analizados, sin embargo, presenta picos bien definidos con mayores valores de corriente para todas las concentraciones empleadas. Nuevamente, la presencia de gran cantidad de NPs pequeñas y un mayor porcentaje de recubrimiento de la superficie, genera mayores niveles de corriente de reducción, como así también la mayor cantidad de fase aleada encontrada, combinado con un mayor número de fases aleadas identificadas.

En la Figura 3.78 b) se muestra el ajuste entre la corriente del pico y la concentración de  $\text{NO}_3^-$  de la solución, el cual alcanzó un  $R^2$  de 0,991, siendo levemente menor que el del sistema NPsCd-Cu(i)/CV y mayor que el NPsCd-Cu(ii)/CV.

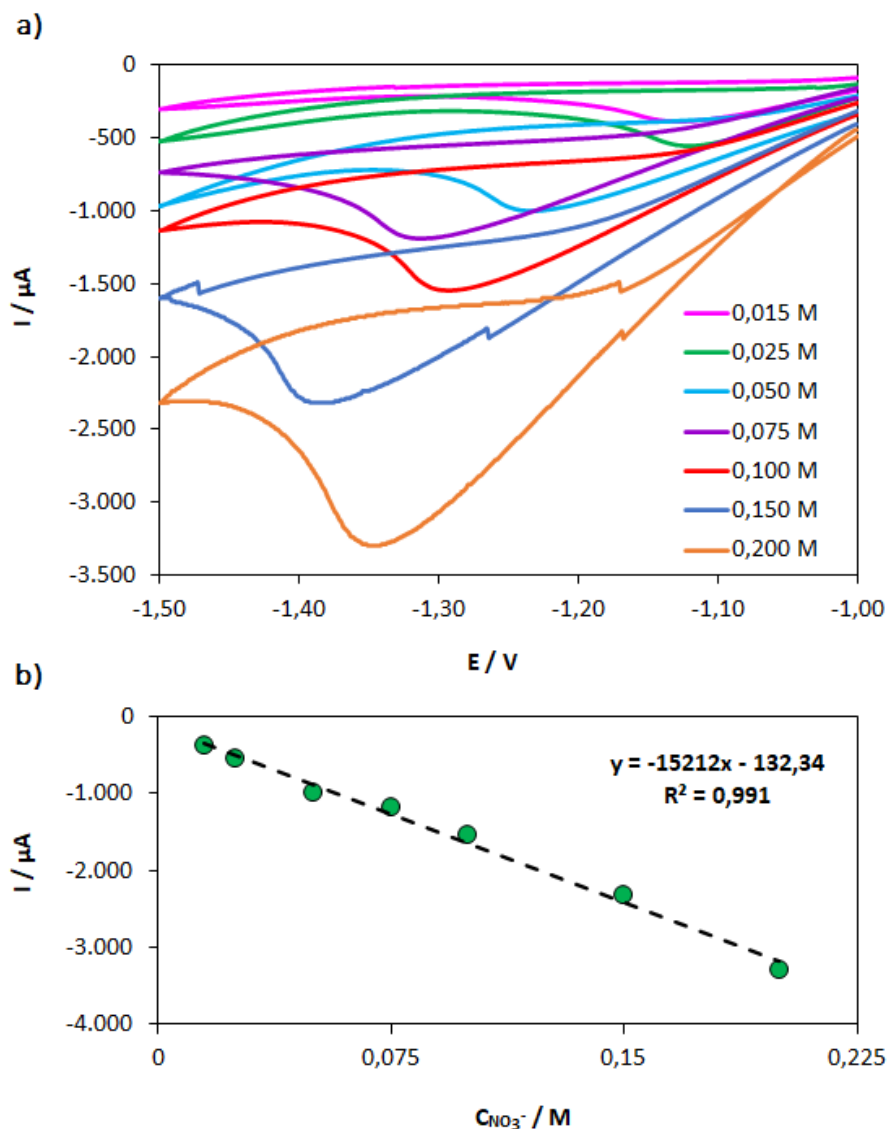


Figura 3.78: a) Serie de voltamperogramas cíclicos para el sistema NPsCd-Cu/CV en 0,10 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con distintas concentraciones de  $\text{NaNO}_3$ .  $|dE/dt|=20$  mV/s. b) Relación entre corriente del pico catódico y concentración de  $\text{NO}_3^-$ .

Finalmente, se realizó un análisis comparativo de los niveles de desempeño de los sustratos modificados utilizados. Para esto se plantean las gráficas comparativas de las Figuras 3.79, donde se muestran los valores de densidad de corriente del pico catódico, evidenciado en las voltamperometrías de cada

sustrato, para las distintas concentraciones de nitratos. Dado que los sustratos presentan diferentes áreas de actividad, para realizar la comparación se utilizaron densidades de corriente, considerando el área geométrica de cada electrodo.

En la Figura 3.79 a) se muestra la comparación de los sustratos para los sistemas bimetálicos compuestos por las NPs de Cu obtenidas a partir de la solución conteniendo sulfatos. Se puede notar una mayor capacidad de detección en el sistema soportado sobre CV para concentraciones mayores a 0,025 M, mientras que en el caso del HOPG presenta mejores resultados para las concentraciones menores a dicho valor.

Un resultado similar se da en el sistema bimetálico formado por las NPs de Cu en la solución (ii), Figura 3.79 b), donde se evidencia mayor respuesta en el sistema soportado por el sustrato HOPG para concentraciones menores a 0,025 M y mayores valores de densidad de corriente para el sistema formado sobre CV para concentraciones mayores. Se puede notar, además, que las diferencias entre los valores de densidad de corriente son más marcadas que en el caso anterior, alcanzando valores superiores al 30% en muchos casos.

La mayor respuesta electrocatalítica de los sistemas soportados sobre CV puede estar relacionado con la mayor cantidad de NPs menores a 100 nm y los mayores porcentajes de recubrimientos de la superficie que presentan dichos sistemas, en comparación con los sistemas soportados sobre HOPG.

En la Figura 3.79 c) se muestra la comparación entre los sustratos de los sistemas bimetálicos obtenidos mediante co-deposición. A diferencia de los casos anteriores, los resultados de este sistema mostraron mayores valores de densidad de corriente para el sustrato HOPG para todas las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  analizadas. Se puede notar, además, que las diferencias entre los electrodos resultaron menores que en los dos casos anteriores, siendo menores al 20% en todos los casos.

El análisis comparativo de las características de los depósitos de ambos sistemas (tablas 3.9 y 3.10), permite concluir que, en el caso de las NPs bimetálicas soportadas sobre HOPG, el porcentaje de recubrimiento es mayor, lo que explicaría el mejor desempeño electrocatalítico, además de la morfología

tipo flor de los cristales, que aumentaría la disposición de sitios activos contribuyendo a aumentar la corriente de reducción.

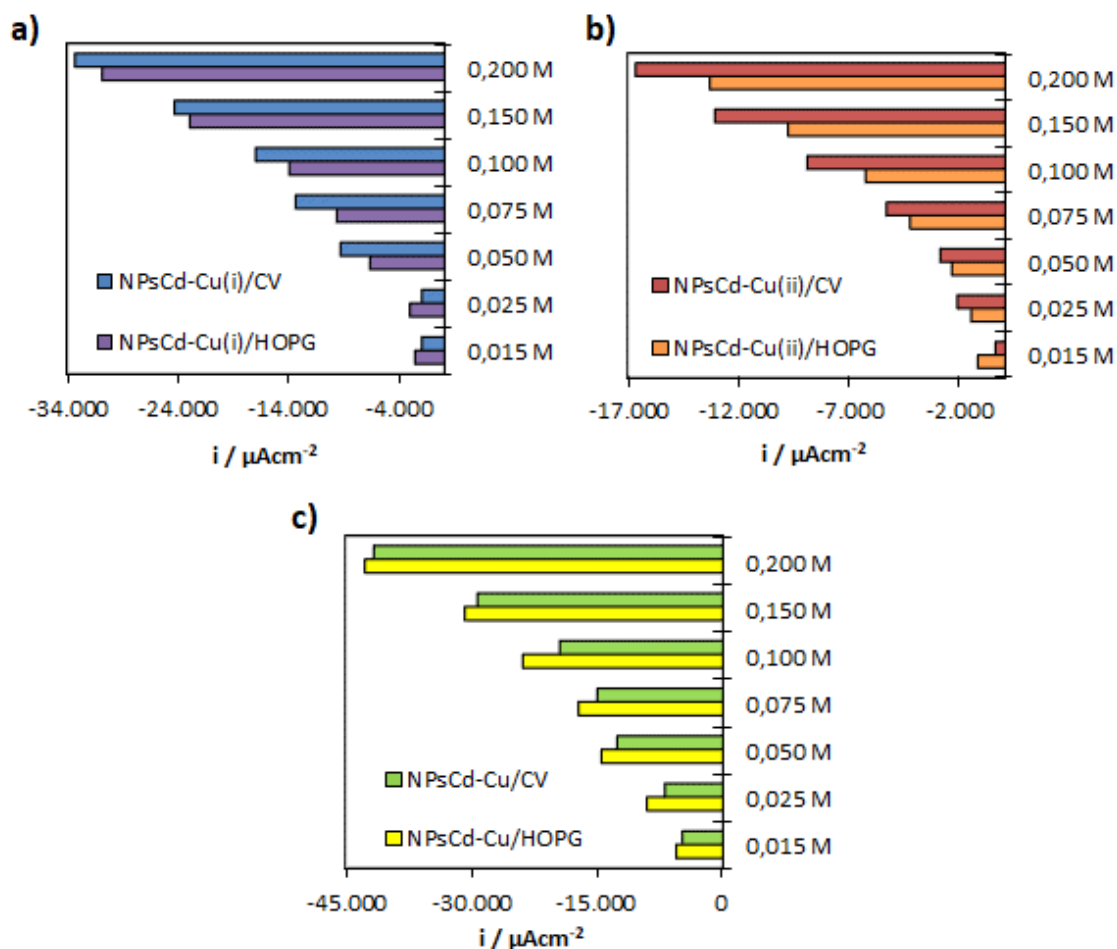


Figura 3.79: Gráficas comparativas entre los sustratos HOPG y CV de los valores de densidad de corriente para cada concentración en los sistemas a) NPsCd-Cu(i), b) NPsCd-Cu(ii) y c) NPsCd-Cu.

En resumen, todos los sistemas bimetalícos sintetizados en el presente trabajo son capaces de detectar y cuantificar iones nitratos en solución dentro del rango analizado, siendo los depósitos obtenidos mediante co-deposición los que presentaron mejor actividad electrocatalítica.

### 3.9 Referencias Capítulo 3

[1] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Nature 347 (1990) 354-358.

[2] B. Sundqvist. Phys. Rep. 909 (2021) 1-73.

- [3] Sacada (Samara Carbon Allotrope Database) 2023.
- [4] E.H. Falcao, F. Wudl. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82-6 (2007) 524-531.
- [5] F. Diederich, Y. Rubin. *Angew. Chem.* 31-9 (1992) 1101-1123.
- [6] V. Thapliyal, M.E. Alabdulkarim, D.R. Whelan, B. Mainali, J.L. Maxwell. *Diam. Relat. Mater.* 127 (2022) 109180.
- [7] M.M. Villalba, J. Davis. *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1245–1254.
- [8] C. G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science & Technology Books. (2007).
- [9] V. Uskokovic. *Carbon Trends* 5 (2021) 100116.
- [10] M. Noel, P.N. Anantharaman. *Surf. Coat. Technol.* 28 (1986) 161-179.
- [11] S. Sharma. *Materials* 11 (2018) 1857.
- [12] H.E. Zittel, F.J. Miller. *Anal. Chem.* 37 (1965) 200-203.
- [13] J.M. Casas, F. Alvarez, L. Cifuentes. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 6223-6234.
- [14] O. Ghodbane, L. Roue, D. Belanger. *Electrochim. Acta* 52-19 (2007) 5843-5855.
- [15] J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, A.M. Meléndez, I. González. *J. Electrochem. Soc.* 154-9 (2007) D473-D481.
- [16] A.I. Danilov, E.B. Molodkina, A.A. Baitov, I.V. Pobelov, Y.M. Polukarov. *Russ. J. Electrochem.* 38-7 (2002) 743–753. Translated from *Elektrokhimiya*. 38-7 (2002) 825–835.
- [17] Y. Garsany, D. Pletcher, B. Hedges. *J. Electroanal. Chem.* 538 (2002) 285-297.
- [18] L. Huang, E-S. Lee, K-B. Kimb. *Colloids Surf, A* 262 (2005) 125–131.
- [19] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1119–1126.
- [20] F.G. Cottrell. *Z. Phys. Chem.* 42 (1903) 385-431.
- [21] B. Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta* 28-7 (1983) 879-889.

- [22] D.E. García-Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, M.A. Alatorre-Ordaz. *Quim. Nova* 35-4 (2012) 699-704.
- [23] D. Grujicic, B. Pesic. *Electrochim. Acta* 47-18 (2002) 2901-2912.
- [24] R.F. Bader. *Acc. Chem. Res.* 18-1 (1985) 9-15.
- [25] T.A. Manz, N.G. Limas. *Chargemol program for performing DDEC analysis.* [ddec.sourceforge.net](http://ddec.sourceforge.net). 2016.
- [26] R.L. McCreery. *Chem. Rev.* 108-7 (2008) 2646-2687.
- [27] S. Štrbac, Z. Rakočević, K.I. Popov, M.G. Pavlović, R.J. Petrović. *J. Serb. Chem. Soc.* 64-7,8 (1999) 483-493.
- [28] D.Q. Yang, E. Sacher. *Surf. Sci.* 516-1,2 (2002) 43-55.
- [29] J. Xu, Q. Chen, G.M. Swain. *Anal. Chem.* 70-15 (1998) 3146-3154.
- [30] A.E. Bolzán. *Electrochim. Acta* 113 (2013) 706– 718.
- [31] N. Zurita, S.G. García. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 12-2 (2022) 253-264.
- [32] N. Girija, S.S Kuttan, B.N. Nair, U.N. Saraswathy Hareesh. *Results in Eng.* 15 (2022) 100536.
- [33] R. E. Ambrusi, G. Staikov, S. G. Garcia. *J. Electroanal. Chem.* 728 (2014) 130–133.
- [34] T. Montiel, O. Solorza, H. Sánchez. *J. Electrochem. Soc.* 147-3 (2000) 1031-1037.
- [35] A. Dolati, A. Afshar, H. Ghasemi. *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 23-28.
- [36] J. E. Carrera-Crespo, P. Acevedo-Peña, M. Miranda-Hernandez, I. González. *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 445-457.
- [37] Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, D. Chen. *J. Phys. Chem. B* 110-19 (2006) 9448-9451.
- [38] A.H. Sulaymon, A.O. Sharif, T.K. Al-Shalchi, A.H. Abbar. *J. Chem. Sci. Technol.* 2-4 (2013) 175-182.
- [39] J. Tramontina, D.S. Azambuja, C.M. S. Piatnicki. *J. Braz. Chem. Soc.* 13-4 (2002) 469-473.

- [40] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3255–3262
- [41] A. Budniok. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 123-2 (1981) 365-372.
- [42] V. Jović, B. Jović. *J. Serbian Chem. Soc.* 66-5 (2001) 345-357.
- [43] S. Hümann, J. Hommrich, K. Wandelt. *Thin Solid Films* 428 (2003) 76-82.
- [44] J. Hommrich, S. Hümann, K. Wandelt. *Faraday Discuss.* 121 (2002) 129-138.
- [45] R. Kowalik. *Archi. Metall. Mater.* 60-3A (2015)1629-1632.
- [46] M. Ge, A.A. Gewirth. *Surf. Sci.* 324-2,3 (1995) 140-148.
- [47] D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 54-1 (1974) 25-38.
- [48] B.W. Gregory, M.L. Norton, J.L. Stickney. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 293-1,2 (1990) 85-101.
- [49] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Preparation of solid catalysts.* John Wiley & Sons. (2008).
- [50] J. Chastain, R.C. King Jr. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.* Perkin-Elmer Corporation. 40 (1992) 221.
- [51] R.E. Ambrusi, M.D. Sánchez, S.G. García. *Matéria* 23-02 (2018) ISSN 1517-7076.
- [52] J.D. Lović, V. D. Jović. *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2433-2441.
- [53] J.D. Lović, N.R. Elezović, B.M. Jović, P. Zabinski, L. Gajić-Krstajić, V.D. Jović. *Int. J. Hydrogen Energy* 43-39 (2018) 18498-18508.
- [54] M.A. El Sayed, M.A. Ibrahim, N.T. Elazab, M. Gassoumi. *Processes* 10 (2022) 2134-2153.
- [55] V.D. Jović, A.R. Despic, J.S. Stevanovic, S. Spaić. *Electrochim. Acta* 34-8 (1989) 1093-1102.
- [56] V.D. Jović, S. Spaić, A.R. Despic, J.S. Stevanovic, M. Pristavec. *Mater. Sci. Technol.* 7-11 (1991) 1021-1029.

- [57] J.S. Stevanović, V.D. Jović, A.R. Despić. *J. Electroanal. Chem.* 349-1 (1993) 365-374.
- [58] A. Sulaymon, S. Mohammed, A. Abbar. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6328-6351.
- [59] R. Babić, M. Metikoš-Huković, M. Lončar. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2413-2421
- [60] Z. Pilić, I. Martinović. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 33-4 (2019) 449–457.
- [61] Z.-H. Zeng, J.L.F. Da Silva, H.-Q. Deng, W.-X. Li. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205413-105426.
- [62] J.T. Matsushima, L.C.D. Santos, A.B. Couto, M.R. Baldan, N.G. Ferreira. *J. Electrochem. Soc.* 159-4 (2012) D246-D252.
- [63] A.J. Wain. *Electrochim. Acta* 92 (2013) 383-391.
- [64] A. Salehi-Khojin, H.R.M. Jhong, B.A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P.J. Kenis, R.I. Masel. *J. Phys. Chem. C* 117-4 (2013) 1627-1632.
- [65] M. Du, X. Li, H. Pang, Q. Xu. *J. Energy Chem.* 5-2 (2023) 100083-100120.
- [66] C. Xu, A. Liu, H. Qiu, Y. Liu. *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 766-769.
- [67] P.J. Kuleszaa, I. S. Pietaa, I.A. Rutkowskaa, A. Wadasa, D. Marksa, K. Klaka, L. Stobinskia, J.A. Cox. *Electrochim. Acta* 110 (2013) 474-483.
- [68] W. Zhang, J. Z, J. Zhang, X. Chen, X. Zhang, F. Yang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 10299–10306.

**Capítulo 4:**  
**Conclusiones y**  
**Líneas de trabajo futuras**

## 4 Conclusiones y Líneas de trabajo futuras

En la presente tesis se estudió la formación electroquímica de nanoestructuras metálicas y bimetálicas, compuestas por Cu y Cd soportadas sobre sustratos carbonosos de HOPG y CV. Posteriormente los distintos sistemas obtenidos fueron evaluados cualitativa y cuantitativamente como electrocatalizadores para la reacción de reducción de iones nitratos. En base a los resultados presentados y analizados en el capítulo previo se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

- ✓ Los resultados de voltamperometría cíclica revelaron que, en la región de potenciales analizado, la cinética de electrodeposición de Cu sobre HOPG en los distintos electrolitos soporte utilizados, sigue un mecanismo de nucleación sobre sitios activos y crecimiento de cristales controlado por difusión. Se encontró que el empleo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , presenta los mejores resultados debido a que el proceso de formación de núcleos metálicos comienza a valores más positivos de potencial (menor sobretensión) y, por otro lado, se obtuvo el mayor coeficiente de difusión para la especie  $\text{Cu}^{2+}$ . La nucleación y crecimiento de los cristales siguió un mecanismo de tipo progresivo.
- ✓ Los estudios por SEM y AFM de los depósitos de Cu generados mediante pulsos potencistáticos simples, y usando las soluciones electrolíticas conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mostraron partículas de Cu de distinto tamaño distribuidas al azar sobre el sustrato de HOPG, corroborando el mecanismo de nucleación de tipo progresivo. En presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, se observó la formación de aglomerados de partículas, mientras que para la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se encontraron, además, depósitos con estructuras dendríticas. Para el caso de la solución electrolítica combinada, se determinó el mecanismo tendiente a instantáneo, el cual se evidenció con las imágenes SEM por el gran predominio de partículas de diámetro aproximado de 100 nm.
- ✓ Mediante la aplicación de los cálculos computacionales por DFT, se comprobó que el Cu posee una tendencia considerable a anclarse preferentemente sobre los bordes de escalón de la superficie de grafito, pudiendo además interactuar con átomos de Cu vecinos en estos defectos. De esta forma, se pudo confirmar mediante cálculos computacionales de primeros

principios la factibilidad de formar estructuras unidimensionales de Cu sobre los bordes de escalón del grafito. Las imágenes SEM mostraron una distribución preferencial de nanopartículas hemisféricas en los bordes escalonados de la superficie del electrodo.

✓ El estudio voltamperométrico realizado sobre CV en las distintas soluciones electrolíticas mostró la presencia de dos picos catódicos correspondientes a dos instancias de reducción del Cu, con la formación de la especie intermedia  $\text{Cu}^+$ . Al igual que en el caso de HOPG, el empleo de la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  presentó mejores resultados comenzando la deposición a valores más positivos de potencial, incluso más que en HOPG, indicando que sobre el CV el proceso se ve favorecido debido a la existencia de defectos estructurales, que facilitarían la nucleación de Cu.

✓ El análisis por SEM de los depósitos generados sobre CV, presentó una morfología diferente para los distintos electrolitos soporte, mostrando estructuras dendríticas en forma de flor para los depósitos generados a partir de soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y partículas hemisféricas distribuidas aleatoriamente para los electrolitos conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , contando con un gran número de pequeñas NPs. Las imágenes obtenidas concuerdan con el análisis de nucleación y crecimiento: para el sistema generado a partir de la solución con sulfato el cual mostró un comportamiento puramente progresivo, evidenciándose una mayor distribución de tamaño de partículas. Contrariamente, para los sistemas preparados con la solución ácida, los cuales indicaron un comportamiento intermedio entre progresivo e instantáneo, se encontró menor distribución de tamaños de partículas.

✓ Se evidenció que con el empleo del sustrato HOPG, el proceso de electrodeposición de Cu en las distintas soluciones electrolíticas no presenta cambios significativos en cuanto a las características morfológicas, mientras que para el caso del CV se encontraron diferencias tanto en la distribución como en el tamaño de los núcleos formados para las distintas soluciones electrolíticas. Esto podría ser relacionado con los defectos de sustrato, que interactuarían con los medios electrolíticos modificando la nucleación y el crecimiento de los cristalitos.

✓ El estudio de la electrodeposición de Cd mostró un mecanismo de nucleación sobre sitios activos y crecimiento de cristales controlado por difusión

sobre los dos sustratos empleados. Las imágenes SEM mostraron cristales distribuidos sobre toda la superficie presentando morfologías hexagonales y estructuras con laterales rectos, coincidiendo con los resultados del análisis de nucleación y crecimiento de tipo progresivo.

✓ Mediante el análisis voltamperométrico se determinó la factibilidad de formar partículas bimetálicas Cd-Cu por electrodeposición secuencial de ambos metales a partir de las diferentes soluciones que contienen los respectivos iones, sin disolver los cristales formados inicialmente. Encontrándose, además, mayor facilidad del proceso de deposición de Cd sobre las NPs metálicas, en comparación con el sustrato sin depósitos. Se evidenció el fenómeno de UPD en la deposición de Cd sobre los distintos electrodos modificados con nanopartículas de Cu.

✓ La morfología de los depósitos bimetálicos obtenidos por deposición secuencial sobre HOPG mostró una mayor distribución de tamaños para el sistema NPsCd-Cu, con Cu depositado en soluciones con sulfato, con disposición tipo flor (“flower like”), mientras que para el sistema NPsCd-Cu, con Cu depositado a partir de la solución ácida, se encontró un predominio de NPs menores a 200 nm. Los depósitos bimetálicos sobre el CV evidenciaron una gran cantidad de NPs menores a 100 nm distribuidas homogéneamente, alcanzando menores diámetros que en los sistemas con base HOPG. En todos los casos se encontró que los tamaños de las partículas de Cd son menores a las obtenidas sobre el sustrato sin modificar, lo que indicaría que la deposición del Cd se encuentra dirigida hacia las NPs de Cu. Dado que las NPsCu se distribuyen en gran cantidad sobre la superficie y actúan como sitios de crecimiento de núcleos de Cd, evitan la formación de partículas de tamaños mayores.

✓ La presencia de aleaciones superficiales Cu-Cd se comprobó mediante espectros de desorción, los cuales mostraron picos en valores de potencial asociados a la formación de distintas fases aleadas. Además, el análisis de XPS, evidenció que los valores de energía de ligadura de los elementos Cu y Cd se encuentran por encima de los valores de referencia, lo que podría indicar la formación de una aleación Cu-Cd en la superficie. Los resultados fueron respaldados mediante el estudio de DFT, comprobando la interacción del Cd

con la superficie y la tendencia a la formación de aleación, ya que la estructura aleada resultó ser la más estable.

✓ A partir de los espectros de desorción de los distintos sistemas Cu-Cd, se identificó la presencia de distintas fases aleadas. Los ensayos realizados sobre las NPsCu-Cd/HOPG indicaron la formación de la fase  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Los depósitos sobre CV mostraron diferencias según la solución utilizada para la obtención de las NPsCu, predominando las estructuras aleadas  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .

✓ El método de co-deposición para la formación de NPsCu-Cd fue implementado sobre HOPG y CV. En ambos casos se alcanzó mayor porcentaje de recubrimiento de los sustratos, en comparación con la formación mediante deposiciones sucesivas. Mediante el análisis de los espectros de desorción, los sistemas obtenidos por co-deposición indicaron la formación de diferentes fases aleadas del par Cu-Cd, más ricas en Cu, y, además, los picos de las fases aleadas alcanzaron mayores valores de corriente, lo que indicaría mayor tendencia a la formación de aleación.

✓ Los electrodos NPsCu/HOPG y NPsCu/CV mostraron un efecto catalítico para la reducción de nitrato, evidenciando una mejora en la actividad catalítica cuando las partículas se generaron en HOPG a partir de soluciones conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito de soporte, se obtuvieron corrientes de reducción máxima similares para sustratos modificados con HOPG y VC.

✓ El desempeño electrocatalítico de los electrodos compuestos por los sistemas de nanopartículas bimetálicas Cu-Cd sobre los dos sustratos estudiados, mostró resultados superadores a los sistemas individuales, asociado al efecto sinérgico de ambos metales.

✓ La medición cuantitativa de la electroreducción de iones nitrato en los sistemas bimetálicos Cu-Cd evidenció un ajuste lineal entre el pico de corriente eléctrica detectado en el voltamperograma cíclico y la concentración de iones nitrato para el rango evaluado.

Continuando con la línea de trabajo desarrollada en la presente tesis, se propone en forma general profundizar el análisis en relación a las propiedades electrocatalíticas de los sistemas bimetálicos Cd-Cu/SC orientando el estudio a su potencial uso como sensor de iones nitratos en solución.

Específicamente se plantea:

- ✓ Analizar la capacidad de repetitividad del electrocatalizador: desarrollar una serie de medidas voltamperométricas en forma continua sobre el mismo electrodo modificado para evaluar el nivel de variación de la respuesta con la repetición de los ciclos.
- ✓ Determinar el pH óptimo de la solución de iones nitrato: desarrollar las mediciones electrocatalíticas utilizando diferentes pH de la solución a analizar, identificando los valores que alcancen mayores niveles en la corriente de reducción de los iones.
- ✓ Implementar la detección en efluentes industriales contaminados con iones nitratos: analizar la respuesta voltamperométrica del electrodo modificado en medios acuosos obtenidos de efluentes industriales con concentraciones de nitrato conocida.
- ✓ Formación de nanoalambres bimetálicos por método ESED: sintetizar mediante técnicas electroquímicas de doble pulso nanoestructuras unidimensionales (1D) constituidas por los metales Cu-Cd sobre sustrato HOPG. Posteriormente, se pretende evaluar su capacidad electrocatalítica de reducción de  $\text{NO}_3^-$ .
- ✓ Formación de nanoestructuras trimetálicas: mediante la implementación de técnicas de pulsos secuenciales se producirán depósitos compuestos por tres metales sobre sustratos carbonosos. Se propone formar sistemas de base Cu con metales: Cd, Ag, Pd, Rh, Au. El orden de la deposición dependerá de la zona de disolución de cada metal, la cual se analizará previamente. Los nanocristales obtenidos serán evaluados como catalizador de la electroreducción de iones nitratos en solución, buscando potenciar el desempeño de los sistemas bimetálicos.