

**Estudio de la influencia de óxidos superficiales de electrodos
de rodio en el proceso de depósito a subpotencial de cobre.**

Tesis que presenta el
M. en Q. Ruperto Leonardo Salgado Juárez

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

MEXICO, 2004



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Estudio de la influencia de óxidos superficiales de electrodos
de rodio en el proceso de depósito a subpotencial de cobre.**

Tesis que presenta el
M. en Q. Ruperto Leonardo Salgado Juárez

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

MEXICO, 2004

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA –I ZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERÍA**

Estudio de la influencia de óxidos superficiales de electrodos de rodio en el proceso de depósito a subpotencial de cobre.

Una Disertación sometida a la
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
MEXICO

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta el
M. en Q. Ruperto Leonardo Salgado Juárez

Revisada por:
Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán
Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé
Dr. Omar Solorza Feria
Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Yunny Meas Vong

MEXICO, 2004

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al director de tesis el Dr. Yunny Meas Vong por la confianza y el apoyo que me brindo para realizar y concluir esta tesis.

Al honorable jurado integrado por la Dra. M. Teresita Oropeza del Depto de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, el Dr. Manuel E. Palomar del Depto. de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, el Dr. Omar Solorza del Depto de Química del CINVESTAV – IPN y el Dr. Ignacio González del Depto de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, a todos ellos mi agradecimiento por el tiempo dedicado a revisar el manuscrito, por sus valiosos comentarios y contribuciones a esta tesis.

Al Dr. Carlos Cabrera del Depto. de Química de la Universidad de Puerto Rico, Recinto de Río Piedras, quien me brindo su amistad y el apoyo de su laboratorio para realizar el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Al Dr. Raúl Ortega, Director del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), por el apoyo que me otorgó para realizar mi estancia de investigación que me permitió concluir este trabajo.

Al Dr. Gabriel Trejo, del Depto de Electroquímica del CIDETEQ, por su amistad y por compartir sus conocimientos en la investigación.

Al Dr. Hugo Sánchez del Depto. de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por su valiosa discusión y aportación a este trabajo.

Al Dr. Alberto Rojas Jefe del Depto. de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana por las facilidades que me brindo para concluir esta tesis.

A Maria Luisa y Celso que comparten el mismos sendero, Ana María Soto mi Maestra y amiga, a la Dra. Laura Galicia.

A todos mis profesores que han contribuido en mi formación académica.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por impulsar la superación académica.

Al Pueblo trabajador de México que sustenta la Educación Pública.

A mis amigos y compañeros del Departamento de Química: Román, Ulises, Carmen, Rosa, Tere, Veró, Yara, Isaura, Irma, Luis Quej, Silvia, Estela, Miguel Ángel, Jesús, Candido, Nora, Maya, Eliseo, José Luis,

A mis amigos y compañeros del CIDETEQ en Querétaro: Isabel, Iris, Blanca, Alfredo, Tamayo, Aurelio, Perla, Elena, Ramón, Ma Ines, Janet, Yessica, Citláli, Daniel, Jorge, José, Arturo, Johan, Carlos Estrada y Carlos Montoya, Claudia, Hugo, Luis Ramírez,

Al concluir éste manuscrito he sentido un profundo impulso de agradecimiento en toda la extensión de la palabra. Entonces agradezco a Dios porque al pensar en él, ante la inmensidad del Universo, la soledad humana se desvanece...

Agradezco a mis padres, Félix y Guadalupe, todo el esfuerzo y todo el trabajo que entregaron para que siguiera mis estudios. Es invaluable su amor y comprensión; la sensibilidad humana de mi padre y los sabios consejos de mi madre.

A mis hermanos, Eduardo, Tere, Martha y Elizabeth, por todo lo que hemos compartido.

A Teresa

por todo lo que vivimos cada día, por compartir los más nobles sentimientos y la esperanza de un mundo mejor. A Teresa que me ha enseñado a vencer los retos en la adversidad y me ha hecho comprender la lucha histórica de la Mujer.

A Iridia y Bruno

porque su risa me hace feliz y la vida con ellos es más bella.

Tabla de Contenido

Resumen / Abstract.....	1
1. Introducción.....	5
2. Planteamiento general del problema	8
3. Antecedentes.....	17
3.1. Fundamentos teóricos del fenómeno depósito a subpotencial (UPD).....	17
3.1.1. Depósito a subpotencial – depósito a sobrepotencial	17
3.1.2. Factores que determinan el mecanismo de depósito de metales.....	19
3.1.3. Aspectos fenomenológicos del UPD	20
3.1.4. Formación electroquímica de monocapa metálica sobre la superficie de electrodos.....	24
3.2. Oxidación superficial de metales del grupo del platino	29
3.2.1. Generalidades	30
3.2.2. Formación de óxidos superficiales	31
3.2.3. Extensión de superficie oxidada.....	37
3.2.4. Aspectos relacionados con el mecanismo de crecimiento y cinética de óxidos superficiales	38
3.3. Depósito a subpotencial de metales en sustratos del grupo del platino con interferencia de electrosorción de oxígeno	40
3.3.1. Factores que inducen el acoplamiento entre el proceso UPD y el proceso de electrosorción de oxígeno.....	40
3.3.2. Estudios relacionados con el UPD de metales en sustratos del grupo del platino e interferencia con electrosorción de oxígeno	43
3.4. Antecedentes sobre el comportamiento electroquímico de electrodos de rodio (Rh) y UPD de cobre (Cu).....	46
3.4.1. Diagrama de Pourbaix del sistema rodio - agua	46
3.4.2. Comportamiento electroquímico de electrodos de rodio policristalino.....	48
3.4.3. Proceso de formación de óxidos superficiales en electrodos de Rh.....	51
3.4.4. Estudios relacionados con el depósito a subpotencial de Cu en electrodos de Rh	55
4. Problema Central e hipótesis de trabajo	61
4.1. Hipótesis de trabajo	62
5. Resultados. Caracterización de electrodos de rodio policristalino	65
5.1. Estudio electroquímico de electrodos de rodio en H ₂ SO ₄ 1 M	65

5.1.1. Voltamperometría cíclica de electrodos de rodio en H ₂ SO ₄ 1 M.....	65
5.1.2. Determinación del área real y factor de rugosidad de electrodos de rodio.....	67
5.1.3. Efecto del límite superior de potencial en la oxidación superficial de electrodos de Rh en H ₂ SO ₄ 1M	68
5.1.4. Variación de las cargas Q _{ox} y Q _{red} en función del límite superior de potencial.....	70
5.1.5. Recubrimiento de la superficie del electrodo de Rh por oxígeno en función de E _u	71
5.1.6. Formación de óxidos superficiales en electrodos de rodio por polarización potencioestática.....	72
5.2. Caracterización de óxidos superficiales de electrodos de Rh por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	79
5.3. Estudio electrogravimétrico de la interfase Rh-H ₂ SO ₄ 1 M.....	85
5.3.1. Preparación del electrodo de Rh para microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)	86
5.3.2. Calibración de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.....	87
5.3.3. Respuesta corriente-frecuencia (o masa) – potencial de la interfase Rh-H ₂ SO ₄ 1 M	89
5.3.4. Aproximación de Uchida para identificar especies adsorbidas sobre el electrodo de Rh	96
5.3.5. Aproximación de Shimazu y Kita para identificar especies adsorbidas sobre el electrodo de Rh	100
5.3.6. Masograma y voltamperograma de Rh/H ₂ SO ₄ 1 M	104
5.4. Resumen sobre el estudio de la caracterización de electrodos de rodio	109
6. Resultados. Depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Rh y la influencia de óxidos superficiales.....	115
6.1. Depósito y disolución de Cu sobre un electrodo “fresco” de Rh policristalino en H ₂ SO ₄ 1 M	115
6.2. Influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh sobre el proceso de formación de adátomos de Cu enlazados fuerte y débilmente	117
6.2.1. Metodología.....	117
6.2.2. Condiciones de superficie de electrodos de Rh.....	119
6.2.3. Proceso de depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Rh parcialmente oxidados.....	127
6.2.3.1. UPD de Cu sobre PORha y PORhb en E _d = 0.42 V. Adátomos de Cu fuertemente adsorbidos.....	127
6.2.3.1. UPD de Cu sobre PORha y PORhb en E _d = 0.32 V. Adátomos de Cu fuerte y débilmente adsorbidos.....	134
6.2.3.3. Medidas XPS para electrodos de Rh parcialmente oxidados	

(PORha y PORhb) con Cu UPD.....	142
6.2.4. Estudio del proceso UPD de Cu sobre electrodos de Rh con EQCM.....	152
6.2.4.1. Respuesta j-E y Δm -E en la interfase Rh- H ₂ SO ₄ 1 M en el intervalo de potencial de 0.42 – 0.96 V.....	152
6.2.4.2. Monitoreo de la adsorción de adátomos de Cu sobre Rh por EQCM	154
6.2.4.3. Estudio con EQCM de la disolución oxidativa de adátomos de Cu a partir de la superficie del electrodo de Rh.....	158
6.3. Influencia del grado de oxidación superficial de electrodos policristalinos de Rh sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu	172
6.3.1. Metodología.....	172
6.3.2. Grado de oxidación superficial de electrodos de Rh	173
6.3.3. Depósito de Cu sobre Rh en función del grado de oxidación superficial	178
6.4. Resumen de resultados	185
7. Conclusiones.....	188
Referencias	191
Anexo 1. Experimental	A1-1
Anexo 2. Generalidades de la técnica de voltamperometría cíclica	A2-1
Anexo 3. Generalidades de la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo	A3-1
Anexo 4. Generalidades de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	A4-1
Anexo 5. Bibliografía de electrocatálisis de rodio y depósito a subpotencial de metales	A5-1
Lista de símbolos	LS-1

RESUMEN

El depósito a subpotencial (UPD) de cobre sobre electrodos de rodio parcialmente oxidados fue estudiado en medio ácido usando técnicas potenciodinámicas. En una primera etapa, los electrodos de Rh parcialmente oxidados fueron preparados por (i) voltamperometría cíclica, y (ii) polarización potencioestática. Estos métodos de preparación producen diferentes estados superficiales con diferentes grados de oxidación y estabilidad de las especies Rh-oxígeno. El grado de oxidación y estabilidad de las especies Rh-oxígeno es función del límite superior de potencial, E_U ($0.5 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$), en voltamperometría cíclica; y del potencial de polarización y tiempo de permanencia, E_{pol} , ($0.5 \text{ V} \leq E_{pol} \leq 1.4 \text{ V}$), en condiciones de polarización potencioestática. Este último método induce un mayor grado de oxidación cuando $E_U = E_{pol}$. Medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en electrodos de Rh parcialmente oxidados con $E_U = E_{pol} = 0.96 \text{ V}$, sugieren que ambos métodos de preparación inducen la formación de especies de Rh_2O_3 , RhOH y H_2O pero con diferente distribución superficial. Los resultados de voltamperometría cíclica y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) de la interfase $\text{Rh-H}_2\text{SO}_4$ sugieren que el proceso de desorción de hidrógeno va acompañado con sustitución de moléculas de agua; y en la región de doble capa se produce la adsorción de aniones bisulfato hidratados.

En una segunda etapa, se analiza la influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh sobre el proceso UPD de Cu bajo las siguientes condiciones: (i) en función del método de preparación del electrodo; voltamperometría cíclica y polarización potencioestática, con $E_U = 0.94 \text{ V} = E_{pol}$ ($t_{pol} = 20 \text{ min}$) y (ii) en función del grado de oxidación superficial producido por voltamperometría cíclica con diferentes extensiones del potencial E_U . En el primer caso, el UPD de Cu fue realizado a potencial constante con tiempos de permanencia crecientes y en el segundo caso, el UPD de Cu fue realizado a potencial y tiempo de depósito constante.

Se determinó que la presencia de especies oxidadas sobre la superficie del electrodo causa efectos importantes sobre el proceso UPD. El proceso UPD se desarrolla simultáneamente con la reducción de especies oxidadas, y tal reducción puede ser parcial o total. En el caso de la reducción parcial, las especies oxidadas remanentes provocan un

efecto de bloqueo superficial que conduce a bajos valores del grado de recubrimiento. Medidas de XPS confirman la coexistencia de Cu y oxígeno adsorbidos sobre la superficie del electrodo. Los perfiles potenciodinámicos i - E de la disolución oxidativa de Cu sugieren una reacción química entre Cu y oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo. Por otra parte, cuando la reducción de especies oxidadas fue total con el proceso UPD, se produce un proceso de redistribución de sitios activos. Los perfiles potenciodinámicos i - E de la disolución oxidativa de Cu sobre electrodos de Rh reducido fueron caracterizados por tres picos anódicos localizados en 0.41 V (pico I), 0.47 V (pico II) y 0.59 V (pico III), mientras que en superficies parcialmente oxidadas los perfiles potenciodinámicos i - E exhiben solo dos picos anódicos (II y III).

Los resultados obtenidos son interesantes desde el punto de vista fenomenológico, ya que nos permiten considerar la influencia de óxidos superficiales sobre los primeros estados de formación de la monocapa de cobre. Con un enfoque más general, los resultados obtenidos pueden ser útiles para considerar la influencia de óxidos superficiales de metales nobles en estudios de adsorción y electrocatálisis sobre electrodos de metales nobles.

ABSTRACT

The underpotential deposition (UPD) of Cu on partially oxidized rhodium electrodes was studied in an acid medium by potentiodynamic techniques. In a first stage, the partially oxidized Rh electrodes were prepared by (i) cyclic voltammetry and (ii) anodic polarization, which produces different surface states with different oxidation degrees and stability of Rh-oxygen species. Oxidation degree and stability of Rh-oxygen species, in cyclic voltammetry is a function of the upper limit of potential, E_U ($0.5 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$), whereas in anodic polarization conditions is a function of the polarization potential and staying time at E_{pol} , ($0.5 \text{ V} \leq E_{\text{pol}} \leq 1.4 \text{ V}$). The later method induces a greater oxidation degree than the first one when $E_U = E_{\text{pol}}$. X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) measurements of partially oxidized Rh electrodes with $E_U = E_{\text{pol}} = 0.96 \text{ V}$, suggests that both preparation methods induces the formation of Rh_2O_3 , RhOH and H_2O species, which have different surfaces distribution. Results from cyclic voltammetry and electrochemistry quartz crystal microbalance studies of Rh- H_2SO_4 interface suggest that desorption hydrogen (UPD) process is accompanied with water molecules replacement; while in double layer region is produces the adsorption of hydrated bisulphate anions.

In a second stage, it was analyzed the influence of superficial oxides in Rh electrodes on Cu UPD process, considering the following conditions: (i) as a function of electrode preparation method; cyclic voltammetry and anodic polarization with $E_U = 0.94 \text{ V} = E_{\text{pol}}$ ($t_{\text{pol}} = 20 \text{ min}$), and (ii) as a function of the superficial oxidation degree produced by cyclic voltammetry with different E_U potential lengths. In first case, the UPD of Cu was carried out a constant potential with growing staying times, while in the second one the UPD of Cu was obtained at a potential and time deposition constants.

It was determined that the presence of oxidized species on electrode surfaces causes important effects on UPD process, which simultaneously is developing with the reduction, partial or total, of the oxidized species. In the case of partial reduction, the remaining oxidized species provoked a blocking effect on the electrode that led to low values of degrees of coverage. XPS measurements confirm the coexistence of copper and oxygen on the electrode surface. The potentiodynamic profiles i - E for the oxidative dissolution of Cu

suggests that a chemical reaction between Cu and O adsorbed is possible onto the electrode surface. On the other hand, when the reduction of the oxidized species was completed simultaneously with the UPD process, it caused a redistribution process of the active sites and favored the formation of low-energy active sites. The potentiodynamic profiles *i*-E for the oxidative dissolution of Cu from Rh electrodes (free of oxidized species) were characterized by three anodic peaks placed on 0.41 V (peak I), 0.47 V (peak II) and 0.59 V (peak III), while on partially oxidized surfaces, the potentiodynamic profiles *i*-E shows only two anodic peaks (II and III).

Thus, the results are interesting from a phenomenological point of view because allow us to consider the influence of superficial oxides on the first formation states of Cu monolayer. With an overall approach, results obtained in this research could be uses to consider the influence of superficial oxides in adsorption studies and in electrocatalysis on noble metals electrodes.

1. Introducción.

1. Introducción.

El estudio de fenómenos de adsorción en la interfase electrodo-solución es de importancia fundamental en electrocatálisis. El depósito a subpotencial¹, abreviado en la literatura por las siglas UPD (*Underpotential deposition*), es un fenómeno que se produce en la interfase electrodo-solución, y se refiere a la formación electroquímica de un depósito de un metal (Me), a nivel de monocapa, sobre un sustrato (S) de naturaleza diferente al metal depositado². El fenómeno UPD se produce al aplicar potenciales más positivos que el potencial termodinámico del par Me/Me^{z+} con la formación de átomos metálicos adsorbidos Me_{ads} (adátomos) sobre el sustrato S.

El fenómeno UPD ha sido un tema de interés fundamental en estudios de electroadsorción. El interés de estudio del fenómeno UPD se establece, al reconocer que la presencia de átomos metálicos en un sustrato de naturaleza diferente, puede modificar las propiedades electrónicas y estructurales del sustrato, constituyendo un aspecto de considerable importancia teórica y de aplicación en relación con la electrocatálisis (ver anexo 5).

Se podría decir que los fundamentos teóricos del fenómeno UPD han sido ya establecidos [1,2]. En 1978 D.M. Kolb [2] publica una extraordinaria revisión sobre el fenómeno UPD en *Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, que incluye los aspectos más relevantes del fenómeno: Estudios electroquímicos de la formación de monocapa metálica en la región de subpotencial, técnicas experimentales, UPD en medio acuoso y no acuoso, UPD de metales en sustratos policristalinos y monocristalinos, la termodinámica del predepósito, determinación de la valencia de electrosorción, isothermas de adsorción y cinética del UPD, efecto de aniones, formación de aleaciones en el intervalo de subpotencial, estudios de monocapas de metal en ambientes no electroquímicos, propiedades electrónicas y efectos catalíticos de monocapas metálicas en reacciones electroquímicas y modelos que explican el predepósito.

En las últimas décadas, el uso de sustratos monocristalinos y métodos físicos in-situ han sido implementados. Importante información ha sido obtenida sobre la estructura y mecanismos

¹ **Depósito a subpotencial** es la traducción literal del término en inglés **Underpotential deposition** que generalmente es abreviado en la literatura por las siglas **UPD**.

² El término UPD se aplica generalmente al depósito de metales, sin embargo, también es usado en los procesos de electroadsorción de H y O que anteceden los procesos de evolución de la fase gas sobre metales nobles

de formación de sobrecapas de metal en la región UPD y en la región de transición de depósito a subpotencial y sobrepotencial [1].

Una gran variedad de pares metálicos sustrato-adsorbato han sido estudiados [1,2], siendo los sustratos más utilizados Pt, Au y Ag, y en menor grado Pd, Ir, Rh y Ru. En general, los sustratos del grupo VIII y IB de la tabla periódica, son de especial interés por sus propiedades electrocatalíticas y, especialmente, los metales del grupo del platino. Estos metales tienen la capacidad de electrosorción de hidrógeno y oxígeno en medio acuoso, sin embargo, hasta ahora son pocos estudios que han examinado el proceso de depósito a subpotencial de metales con interferencia de los procesos de electrosorción de oxígeno. La interferencia de esos dos procesos – UPD del metal y electrosorción de oxígeno sobre el sustrato – es favorecido cuando el potencial termodinámico del par Me/Me^{2+} es suficientemente positivo y/o cuando el proceso de electrosorción de oxígeno ocurre a potenciales relativamente bajos. La presencia de especies de oxígeno sobre la superficie del electrodo podría tener una influencia importante sobre el proceso de formación de la capa de metal. Por lo tanto, la elucidación de la influencia de oxígeno electroadsorbido sobre el proceso UPD de metales es fundamental para clarificar el mecanismo de electroadsorción y electrocatálisis en esos sistemas.

Son escasos los trabajos publicados que tratan con el UPD de metales e interferencia de electroadsorción de oxígeno. Uno de los sistemas que mayor atención ha recibido es Pt/Ag⁺ [3-5] y en menor extensión los sistemas de Ru/Cu²⁺ [6], Pt/Pb²⁺[9,8]. En el caso del sistema Rh/Cu²⁺, la caracterización electroquímica del proceso UPD de Cu en medio ácido ha sido informada por varios autores [9-11]. En este sistema, en contraste al sistema Pt/Cu²⁺, no se descarta la posibilidad de que el proceso UPD de Cu en medio ácido es afectado por la existencia de trazas de óxido sobre la superficie de Rh, como ha sido sugerido por Parajon y col. [9] y Horanyi y col. [11]. Por lo tanto, el sistema Rh/Cu²⁺ resulta ser un sistema útil para analizar los efectos de óxidos superficiales en el proceso de depósito a subpotencial de Cu, con la perspectiva de explicar el mecanismo de electroadsorción y electrocatálisis en diversos sistemas que involucran la interferencia del proceso de electroadsorción de oxígeno y depósito a subpotencial de metales.

En los últimos años diversos grupos de investigación se han interesado en el estudio electroquímico de Rh, debido a su significativa aplicación en catálisis heterogénea y perspectivas

de aplicación en electrocatálisis de celdas de combustible con electrocatalizadores a base de rodio [12-14].

El objetivo de esta investigación es analizar la influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh policristalino sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu, a fin de comprender cómo actúan los óxidos superficiales en el proceso de formación de la monocapa de Cu. La metodología aplicada para lograr el propósito de la investigación consistió, fundamentalmente, en un estudio preliminar de los electrodos de Rh en 1 M H₂SO₄, bajo diferentes programas de perturbación potencial-tiempo, la aplicación de la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) y medidas XPS. El estudio sistemático de óxidos superficiales en electrodos de Rh permitió establecer condiciones de superficie base, sobre las cuales se analizó el proceso UPD de Cu.

Los resultados obtenidos en esta investigación nos permitieron obtener conclusiones interesantes que contribuyen al conocimiento del fenómeno UPD de metales, bajo los efectos inducidos por la presencia de óxidos superficiales de Rh.

2. Planteamiento general del problema.

2. Planteamiento general del problema.

El depósito a subpotencial (UPD) denota un fenómeno electroquímico que se produce en la interfase electrodo – solución: Los iones metálicos (Me^{2+}) solvatados son electroreducidos y adsorbidos en forma metálica sobre el sustrato, generalmente un metal, pero de naturaleza diferente al metal depositado. El fenómeno se produce a partir del depósito electrolítico de una solución de iones Me^{z+} , con valores de potencial más positivos que el potencial termodinámico del par Me/Me^{z+} , lo cual permite obtener recubrimientos superficiales de Me a nivel de monocapa sobre el sustrato S. El fenómeno UPD establece como punto fundamental la interacción entre dos metales de naturaleza diferente: adsorbato (Me) – sustrato (S).

Desde el punto de vista teórico, el UPD ofrece la posibilidad de estudiar energías de enlace entre el sustrato–adsorbato e interacciones laterales adsorbato-adsorbato bajo la influencia del medio electrolítico. Asimismo, el fenómeno UPD permite estudiar el acoplamiento de una variedad de fenómenos electroquímicos en la interfase electrodo-solución, tales como la adsorción, adsorción competitiva, transferencia de carga, difusión superficial, primeras etapas de nucleación del electrodeposito, cambios en la doble capa, entre otros. Estos aspectos muestran claramente que el estudio del fenómeno UPD presenta amplias posibilidades para comprender los fenómenos de adsorción en la interfase electrodo-solución, y propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados por átomos metálicos adsorbidos (adátomos).

El fenómeno UPD ofrece, además, perspectivas de aplicación en aspectos promisorios de la tecnología electroquímica, relacionados con electrocatalisis, reacciones de electrosíntesis, reacciones de celdas de combustible [15], inhibición a la corrosión [16, 17] y acabado superficial [18, 19].

El depósito a subpotencial de metales ha sido objeto de un gran número de estudios. Diversos pares metálicos (sustrato-adsorbato) han sido investigados por métodos electroquímicos y métodos físicos (ex-situ e in-situ). El objetivo fundamental de esas investigaciones ha sido establecer las leyes fenomenológicas del UPD, en relación con las propiedades termodinámicas y cinéticas, así como de las propiedades electrónicas y estructurales que derivan del depósito a subpotencial de metales [1,2].

Los electrodos constituidos por metales del grupo VIII y IB de la tabla periódica, particularmente, oro, plata y metales del grupo del platino, son de especial interés en estudios de depósito a subpotencial, y en general tienen una amplia aplicación en electroquímica. Son de gran utilidad en química electroanalítica, en electrocatálisis, electrosíntesis, celdas de combustible, así como en estudios fundamentales de superficies. Woods y col. [20], señalan que en electroquímica, las propiedades más importantes de los electrodos de metales del grupo platino son: a) su carácter relativamente inerte en potenciales positivos y b) su capacidad para quimisorber especies intermediarias y por consiguiente catalizar procesos de electrodo.

No obstante, el interés por substratos del grupo del platino en estudios del fenómeno UPD, la gran mayoría de artículos publicados han sido referidos a electrodos de Pt y Au [1, 2, 21, 22], Ag [1, 2, 23-25], y en menor grado a electrodos de Pd [2, 26, 27], Rh [2, 9, 26, 28] Ir [26] y Ru [6, 29].

Los electrodos de metales del grupo del platino en medio acuoso, tienen la capacidad de electroadsorber hidrógeno y oxígeno como consecuencia de la interacción con el agua. Dentro del intervalo de potencial de estabilidad termodinámica del agua, esos procesos: electroadsorción-electrodesorción de hidrógeno y electroadsorción-electrodesorción de oxígeno, se desarrollan en determinadas regiones de potencial, que dependen fundamentalmente de la naturaleza del material de electrodo, composición del electrolito, pH de la solución, temperatura [20]. Es importante mencionar que las características corriente-potencial de los voltamperogramas de electrodos inmersos en medio acuoso, generan “espectros electroquímicos”, que revelan las propiedades únicas de electroadsorción – electrodesorción de H y O en cada uno de esos metales.

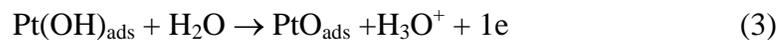
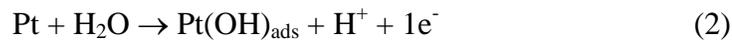
El voltamperograma de un electrodo de platino policristalino en una solución de ácido sulfúrico (Fig. 1), ilustra a detalle la respuesta corriente potencial, asociada con los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno. Se sabe que durante el barrido de potencial en dirección negativa, la adsorción de hidrógeno en Pt se caracteriza por la presencia de dos picos catódicos H_f^c y H_d^c (Fig.1). El pico H_f^c ha sido asociado con la adsorción de hidrógeno sobre sitios energéticos más activos de la superficie de Pt, generando, por tanto el enlace Pt- H_{ads} más fuerte. Una vez cubiertos los sitios de mayor energía, los restantes comenzarán a ser ocupados, lo cual se manifiesta por la presencia del segundo pico en corriente catódica, H_d^c (enlace Pt- H_{ads} más débil). Al invertir el barrido de potencial hacia la dirección de valores positivos, se produce el

proceso de desorción de hidrógeno. Los picos en corriente anódica H_f^a y H_d^a son los equivalentes anódicos de los picos catódicos H_f^c y H_d^c . El pico anódico intermedio H_i^a ha sido asociado con la desorción de hidrógeno desde los sitios de Pt correspondientes a los planos de bajo índice de Miller (100) y cuya energía de enlace es intermedia respecto a los sitios de planos preferenciales [30]. Se ha sugerido que el correspondiente pico catódico no es observado debido al traslape entre los picos H_f^c y H_d^c . Estudios de electroadsorción de hidrógeno en Pt, han sugerido que la estequiometría de adsorción Pt-H es 1:1, esto es, que por átomo de Pt en superficie un átomo de hidrógeno es adsorbido, de acuerdo con el esquema de reacción siguiente [20]:



En cuanto a la electroadsorción de oxígeno u oxidación superficial del electrodo, ésta se produce durante el barrido de potencial en dirección positiva y se desarrolla en una amplia región de potencial, a través de una secuencia de etapas, en las cuales se producen cambios en el estado de oxidación de los átomos superficiales de Pt. En el voltamperograma de la Fig. 1, la adsorción de oxígeno se origina alrededor de 0.8 V, con el incremento en la corriente anódica. Conforme se incrementa el potencial se observan tres picos anódicos; O_{A1} , O_{A2} y O_{A3} , asociados con la formación de PtOH y una región ancha (O_{A4}) asociada con la posterior oxidación para formar PtO, la cual se prolonga hasta el límite superior de potencial, que antecede a la evolución de oxígeno. La capa de óxidos formada en esas condiciones, es reducida durante el barrido catódico y es caracterizada por un solo pico catódico ancho (O_c).

El proceso de electroadsorción-electrodesorción de O es un proceso lento, que contrasta con la rapidez con que se produce la electroadsorción-electrodesorción de H. Se ha sugerido como mecanismo probable para la adsorción de oxígeno, el siguiente esquema de reacción:



donde se ha considerado que la primera etapa de la reacción involucra un intercambio de un electrón, cuyo equilibrio es rápido. En la segunda etapa, la especie $Pt(OH)_{ads}$ continua su proceso de oxidación hasta la formación de la especie PtO_{ads} [31-35].

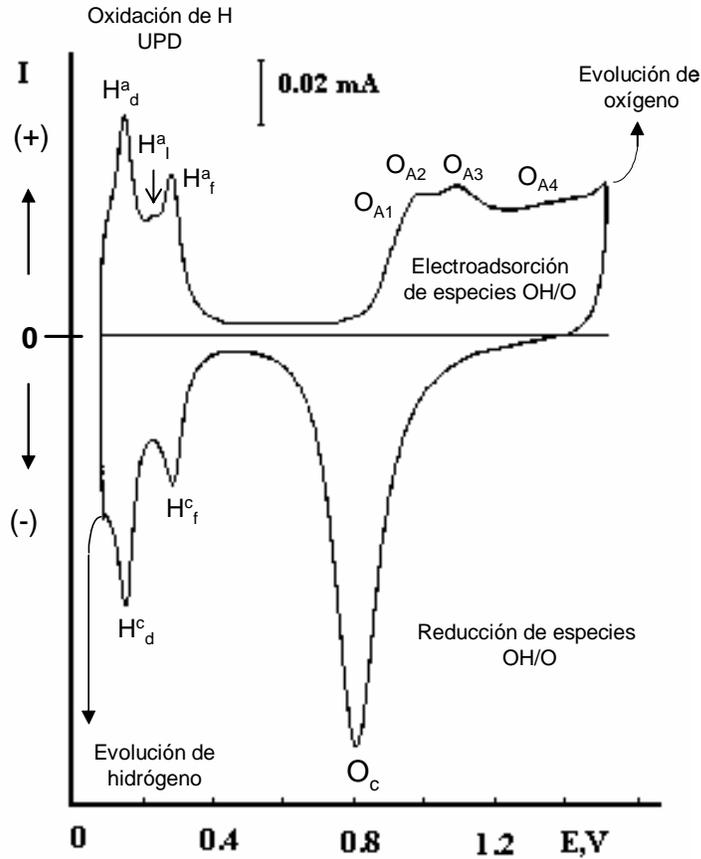


Fig. 1. voltamperograma de un electrodo de Pt policristalino en 0.5 M H_2SO_4 (298 K) a 50 mV s^{-1} . Se muestran los intervalos de potencial aproximados de los procesos superficiales. Los picos O_{A1} , O_{A2} y O_{A3} , están asociados con tres estados en la formación de una monocapa de PtOH . La oxidación posterior (O_{A4}) conduce a la formación de PtO . [61]

Del voltamperograma de Pt en la Fig. 1, se observa que los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno ocurren en determinadas regiones de potencial: 0.04 a 0.35 V para el proceso de electroadsorción de H y 0.8 a 1.5 V para el proceso de electroadsorción de oxígeno. Ambos procesos son separados por el intervalo de potencial entre 0.35 y 0.78 V. En esta región de potencial, la corriente que fluye (no faradaica) es mínima y está asociada con la adsorción específica de aniones y moléculas de agua. Esta región de potencial es conocida como la región de carga de la doble capa y sus propiedades dependen, fundamentalmente, de la composición iónica y pH del electrolito. La región de potencial de la doble capa, constituye una ventana de potencial donde es posible analizar procesos de electrodo sin interferencias de los procesos de electroadsorción de oxígeno o hidrógeno.

Comparando los voltamperogramas de electrodos policristalinos de Pt, Pd, Rh, Au, Ir y Ru en H_2SO_4 como se muestran en la figura. 2, se observa que las características corriente-potencial asociadas con los procesos de electroadsorción-electrodesorción de O y/o H en esos metales dependen marcadamente de la naturaleza del sustrato. En el caso de los electrodos de Pd y Au, los voltamperogramas correspondientes (Fig. 2) no incluyen el proceso de electrosorción de hidrógeno. Esto se debe a que en Pd la absorción de hidrógeno es más significativa que la adsorción, mientras que en Au, en contraste con los metales del platino, adsorbe solo una pequeña cantidad de hidrógeno a potenciales que anteceden la evolución de hidrógeno molecular. El recubrimiento por hidrógeno, en el potencial reversible de hidrógeno ha sido estimado y es del orden de 2 a 4 % de una monocapa [20].

Las propiedades de electrosorción de H y O en metales nobles han sido ampliamente estudiadas por métodos electroquímicos y métodos físicos [20]. Los procesos de electrosorción de H y O en los diferentes sustratos son marcadamente dependientes de la naturaleza y composición del electrolito, pH de la solución y temperatura. Una extensa información ha sido acumulada sobre las propiedades de electrosorción de H y O en esos metales, sin embargo en Pt, esos procesos son mejor comprendidos que en otros metales del grupo.

De esta manera, una comparación de los voltamperogramas de los electrodos de Pt, Pd, Rh, Au, Ir y Ru en H_2SO_4 (Fig. 2) nos permitirá encausar el planteamiento general del problema.

Como punto de partida consideramos la región de potencial de carga de la doble capa, que es la región útil para analizar los procesos de electrodo sin interferencia de los procesos de electrosorción de H y O. Una inspección de los voltamperogramas de la figura 2, muestra que el intervalo de potencial de la doble capa es diferente en cada sustrato. Por ejemplo, en oro que es el más noble de los metales, la adsorción de oxígeno empieza a potenciales más positivos que aquéllos observados para metales del grupo del platino y por consiguiente, el oro en H_2SO_4 exhibe la mayor extensión de potencial de carga de la doble capa. En el caso de los metales del grupo del platino encontramos dos condiciones extremas: Uno corresponde a platino, donde los procesos de electroadsorción de H y O están perfectamente separados por la región de potencial de carga de la doble capa, y otro, el de Ru, en el cual no se observa la región de potencial de carga de la doble capa, debido al traslape de los procesos de electrodesorción de hidrógeno y

electroadsorción de oxígeno. Consecuentemente, la extensión del potencial de carga de la doble capa en los electrodos de Pd, Rh e Ir representan casos intermedios con respecto a Pt y Ru.

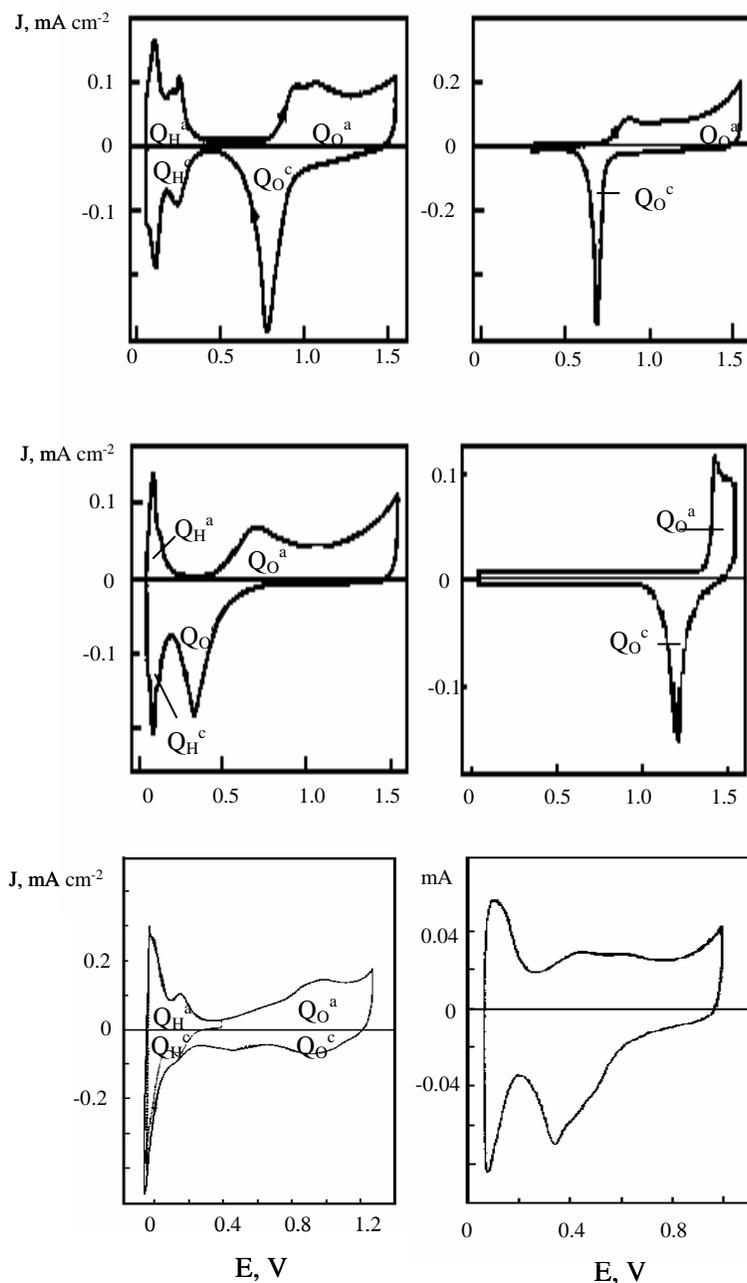


Fig. 2. Voltamperogramas de electrodos de metales nobles (Pt, Pd, Rh y Au) en 1 M H_2SO_4 a 25°C ; barrido de potencial triangular continuo a 40 mV s^{-1} [20]. Ir en 3.7 M H_2SO_4 , 100 mV/s 20°C [38]. Ru en 1.0 M H_2SO_4 , 20 mV/s 25°C [37]. Q_{H}^{c} y Q_{H}^{a} corresponden a las cargas asociadas con la adsorción y desorción de hidrógeno y Q_{O}^{a} y Q_{O}^{c} a la adsorción y desorción de oxígeno, respectivamente.

Por lo tanto, el problema general que se presenta en estudios del depósito a subpotencial de metales sobre sustratos del grupo del platino, es precisamente, la posible interferencia entre los procesos de electrosorción de hidrógeno y oxígeno, con el proceso de depósito a subpotencial de metales.

Debido a la naturaleza del proceso de electrosorción de oxígeno u oxidación superficial en esos metales, su interferencia y efectos con el proceso de UPD de metales puede ser más significativo, que el proceso de electrosorción de hidrógeno. Hasta ahora, poca atención ha sido dirigida a examinar el fenómeno UPD de metales con interferencia de los procesos de electrosorción de oxígeno que se producen sobre las superficies de electrodos de metales del grupo del platino. Se prevé que el acoplamiento de ambos procesos - UPD de metal y electrosorción de oxígeno - puede ser favorecido cuando el potencial de equilibrio del par redox Me/Me^{n+} del metal depositado es suficientemente positivo, tal que el UPD del metal interfiere con la electrosorción de oxígeno, como ha sido observado en los sistemas Ag/Pt [3-5], Pb/Pt [7]; y/o cuando el proceso de electrosorción de oxígeno sobre el sustrato comienza a valores de potencial relativamente bajos, lo cual depende fundamentalmente de la naturaleza del sustrato, como se puede observar en los voltamperogramas de la figura 2. Consecuentemente, la presencia de especies de oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo - sea por adsorción simultánea con el UPD de metal, o bien, por existencia previa sobre la superficie del electrodo antes del UPD del metal (debido al método de preparación de los electrodos) - podría tener un efecto importante sobre la formación de la capa de metal. Aunque este efecto ha sido investigado, principalmente, en los sistemas Ag/Pt [3-5] y Pb/Pt [7], para otros sistemas la información es escasa. Por lo tanto, el estudio de la influencia de O-electroadsorbido en el sustrato sobre el proceso UPD de metales es fundamental a fin de comprender la electroquimisorción y por tanto, la electrocatálisis de esos sistemas en procesos de interés tecnológico.

Reconocer la influencia de óxidos superficiales de metales del grupo del platino sobre el proceso de depósito a subpotencial, y establecer las regularidades fenomenológicas es trascendente para el conocimiento de fenómenos de superficie en la interfase electrodo-solución; no obstante, la solución general del problema resulta ambiciosa por los requerimientos de infraestructura, principalmente. Por lo tanto, nosotros acotamos el problema general a un problema particular, esto es, un sistema adsorbato-sustrato que permita llevar a cabo el estudio

sistemático de la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso de depósito a subpotencial. Desde este punto de vista, el estudio que se ofrece en este trabajo fue factible en cuanto a su desarrollo y resultados, y representa una base para futuras investigaciones.

Como premisa para elegir el sistema de estudio, consideramos que si el UPD de un metal Me sobre un electrodo de platino se produce en la región de potencial de la doble capa, sin interferencia del proceso de electroreducción de oxígeno, entonces se espera que el mismo proceso de UPD de Me sobre Ru, bajo las mismas condiciones experimentales, deberá interferir con el proceso de electroreducción de oxígeno, debido a que en Ru, el procesos de electroreducción de oxígeno se produce con valores de potencial mucho menos positivos que en Pt. Si consideramos el mismo proceso (UPD de Me) sobre un electrodo de Rh, es probable que la electroreducción de oxígeno interfiera con el UPD de Me, dado que el intervalo de potencial de la doble capa en Rh es más estrecho que el observado en platino. Bajo esta premisa, nosotros elegimos el Rh como sustrato, tomando en cuenta dos aspectos importantes: i) que el proceso de formación de la capa de óxidos superficiales es menos compleja que aquella que se produce en Ru y ii) que es posible analizar la influencia de óxidos superficiales sobre los primeros estados del UPD de Me, debido a las propiedades electroquímicas de los óxidos superficiales de Rh.

Como adsorbato Me elegimos el Cu, que satisface la condición que se ha planteado en la premisa anterior. El depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Pt (policristalino y monocristalino) ha sido extensamente estudiado por métodos electroquímicos y métodos físicos (in-situ y ex-situ). Los resultados reportados muestran que los procesos de electroreducción de oxígeno en Pt no interfieren con el UPD de Cu [39, 40].

En electrodos de Ru, ningún estudio sistemático ha sido reportado sobre la influencia de óxidos superficiales en el proceso UPD de metales, sin embargo, los efectos asociados con esas especies (Ru-oxígeno) han sido puntualizados en algunos trabajos [6, 29]. Van Huong y González [6] han mostrado que las características i-E de la desorción de Cu UPD son modificadas por la presencia de oxígeno adsorbido. Ellos sugieren que esas modificaciones son debidas a fuertes interacciones entre adátomos de Cu y átomos de Ru oxidados. Sin embargo, no ofrecen una explicación para justificar el incremento en la energía de enlace entre esas dos especies.

Para electrodos de rodio son pocos los estudios que tratan con el UPD en comparación con platino, y existen algunas publicaciones relacionadas, principalmente, con el estudio del proceso UPD de Cu [9-11]. Las características potenciodinámicas del UPD de Cu en electrodos policristalinos de Rh y el efecto de la coadsorción de aniones sobre el proceso de UPD han sido publicadas [9-11]. A diferencia del sistema Cu/Pt, en el sistema Cu/Rh no se excluye la posibilidad de que el proceso de UPD puede ser afectado por la existencia de trazas de óxidos superficiales de Rh, como fue indicado por Parajon y col. [9] y Horanyi [11].

Por lo tanto, el propósito de este trabajo es obtener electrodos de rodio parcialmente oxidados en los cuales se estudia el efecto del oxígeno coadsorbido sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu en medio ácido.

3. Antecedentes.

3. Antecedentes.

3.1. Fundamentos teóricos del fenómeno depósito a subpotencial (UPD).

3.1.1. Depósito a subpotencial – depósito a sobrepotencial.

Sí consideramos el depósito electrolítico del metal Me sobre un substrato S , en el cual $S \neq Me$, podemos distinguir dos casos límites: Uno relacionado con la formación de fase masiva de Me sobre el substrato S , que equivale al depósito de Me/Me y se describe apropiadamente por la reacción:

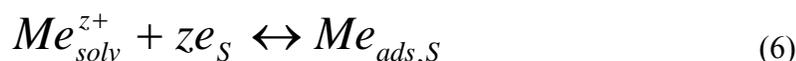


la cual indica que la reducción del ión metálico solvatado, Me^{z+} ocurre sobre Me y el equilibrio termodinámico de la reacción (4) está dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (5)$$

donde $E_{Me/Me^{z+}}$ es el potencial termodinámico del electrodo-ión metal, Me/Me^{z+} ; $E_{Me/Me^{z+}}^o$ es el potencial estándar del electrodo-ión metal, Me/Me^{z+} ; $a_{Me^{z+}}$ es la actividad del ión Me^{z+}_{solv} en el electrolito y para la fase masiva de Me puro, a_{Me} es igual a la unidad.

El otro caso corresponde a la formación del depósito de Me a nivel de monocapa y se representa por el siguiente esquema de reacción:



que produce la formación parcial o total de la monocapa de Me sobre el substrato S y la reacción ocurre con valores de potencial más positivos que el potencial de equilibrio de la ecuación 5.

Con respecto al potencial termodinámico (ecuación 5), el potencial de depósito aplicado al electrodo, E_{dep} , puede satisfacer la condición $E_{dep} < E_{Me/Me^{z+}}$, en tal caso, la fase masiva de Me

es estable y la región de potencial que satisface esa condición se denomina sobrepotencial. Cuando $E_{dep} > E_{Me/Me^{z+}}$, el depósito de Me a nivel de monocapa es estable y la región de potencial se denomina subpotencial. En general, el depósito a subpotencial de metal Me sobre el sustrato S implica la formación de fase bidimensional, 2D, mientras que el depósito masivo de Me involucra la formación de fase tridimensional, 3D. De esta forma, el criterio de estabilidad de la fase Me está asociado con la diferencia de potencial $E_{dep} - E_{Me/Me^{z+}}$:

Si $E_{dep} - E_{Me/Me^{z+}} > 0$, nos referimos al subpotencial con la relación (7 a):

$$\Delta E(\text{subpotencial}) > 0 : E_{dep} > E_{Me/Me^{z+}} \quad (7 a)$$

mientras que cuando $E_{dep} - E_{Me/Me^{z+}} < 0$, nos referimos al sobrepotencial que se indica en la relación (7b):

$$\eta(\text{sobrepotencial}) < 0 : E_{dep} < E_{Me/Me^{z+}} \quad (7 b)$$

En el potencial termodinámico, $E_{Me/Me^{z+}}$, ambas fases, 2D y 3D coexisten. Por consiguiente, el potencial termodinámico, $E_{Me/Me^{z+}}$, representa el límite para diferenciar entre el depósito a subpotencial y sobrepotencial. La figura 3, muestra un esquema simplificado que ilustra el depósito de Me sobre el sustrato S en las condiciones de subpotencial y sobrepotencial.

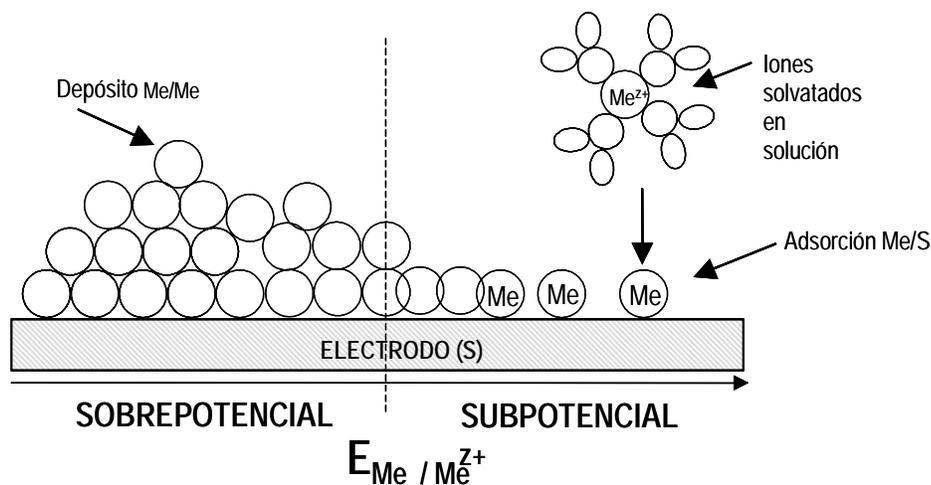


Fig.3. Esquema del depósito del metal Me sobre un sustrato S en la región de subpotencial y sobrepotencial. ($S \neq Me$).

3.1.2. Factores que determinan el mecanismo del depósito de metales.

Se ha establecido que los parámetros más importantes que determinan el mecanismo del depósito de un metal Me sobre un sustrato S ($S \neq \text{Me}$) son las energías de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$ y las diferencias cristalográficas entre el sustrato S y el metal Me (masivo) [1].

Budevski y col. [1], señalan que en los procesos de depósito de Me sobre S, es posible distinguir dos modos de crecimiento, en base a las energías de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$ y las diferencias cristalográficas entre Me (masivo) y S, las cuales son caracterizadas por las distancias interatómicas, $d_{o,\text{Me}}$ y $d_{o,\text{S}}$, en las respectivas fases. La aproximación propuesta por esos autores está restringida a condiciones de cuasi-equilibrio con pequeños recubrimientos, y descartando la formación de aleaciones entre Me y S.

En el primer caso, se considera que la energía de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$ es menor que la del enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-Me}$, y el modo de crecimiento de Me sobre S se origina con la formación de islas (3D), como consecuencia de que la concentración superficial de Me_{ads} al potencial $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ es pequeña, y el depósito a sobrepotencial de Me toma lugar sobre el sustrato no modificado. En estas condiciones el modo de crecimiento es independiente de la relación geométrica $(d_{o,\text{Me}} - d_{o,\text{S}})/d_{o,\text{S}}$. En el segundo caso, se considera que la energía de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$ es mayor que la energía de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-Me}$, y la fase Me_{ads} (2D) puede ser formada en la región de subpotencial. En este caso, la concentración de Me_{ads} en $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ puede alcanzar una o más monocapas dependiendo de la energía de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$.

Cuando la energía de enlace $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-S}$ es mayor que la de $\text{Me}_{\text{ads}}\text{-Me}$ se presentan dos subcasos: a) Para sistemas con pequeños desajustes cristalográficos $\{(d_{o,\text{Me}} - d_{o,\text{S}})/d_{o,\text{S}}\} \approx 0$, las sobrecapas Me (2D) (depositadas a subpotencial) y los cristales Me (3D) (depositados a sobrepotencial) se orientan epitaxialmente, siguiendo el modo de crecimiento capa por capa hasta que desaparece la fuerte atracción Me-S, y b) En sistemas Me-S con desajustes cristalográficos significativos, $\{(d_{o,\text{Me}} - d_{o,\text{S}})/d_{o,\text{S}}\} > 0$ (desajuste positivo) o $\{(d_{o,\text{Me}} - d_{o,\text{S}})/d_{o,\text{S}}\} < 0$ (desajuste negativo), la fase Me 2D formada en la región de subpotencial tiene una estructura diferente comparada con aquella de la fase masiva Me 3D, la cual provoca una considerable tensión interna. En este caso, la formación y crecimiento de islas de Me 3D sobre Me 2D resulta energéticamente favorecida.

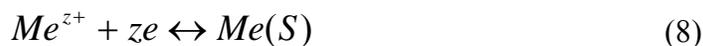
3.1.3. Aspectos fenomenológicos del UPD.

Los procesos de depósito a subpotencial de un metal Me sobre un sustrato S ($S \neq \text{Me}$), pueden involucrar; la formación de fase bidimensional de Me_{ads} , fase bidimensional de aleación superficial Me-S y fase de aleación masiva Me-S, debido a una fuerte interacción entre Me-S [1]. En el contexto del presente trabajo, sólo se considera la formación de Me_{ads} sobre el sustrato S.

Como se ha indicado antes, la adsorción de Me sobre un sustrato S, a partir de una solución electrolítica que contiene iones Me^{z+} , toma lugar en la región llamada de subpotencial, la cual es más positiva que el potencial de equilibrio del par metal (depositado)/ión metal. Este intervalo de subpotencial puede tener una extensión de varios cientos de milivolts, sin embargo, esto depende del sistema de estudio [2].

A fin de cuantificar exactamente el proceso de adsorción del metal Me o el proceso inverso de desorción anódica, es necesario medir las correspondientes cantidades de carga. En el caso más simple, se puede asumir que el sustrato es un electrodo polarizable ideal en el intervalo de subpotencial, de tal forma que ningún otro proceso faradaico o de adsorción ocurre simultáneamente. En estas condiciones la cantidad de carga corresponde exactamente al proceso de adsorción o desorción de Me. Por lo tanto, en ausencia de iones metálicos en la solución de electrolito, solo la corriente capacitiva deberá fluir, la cual está relacionada con la estructura de la doble capa. Sin embargo, esas condiciones son ideales y no son frecuentes; en muchos sistemas hay superposición de procesos de “disturbio”, normalmente procesos faradaicos u otros procesos de adsorción, por ejemplo, el recubrimiento de superficies de electrodo con hidrógeno u oxígeno, adsorción específica de otros iones, formación de aleaciones o compuestos intermediarios entre el sustrato y especies de iones metálicos adsorbidos, reacciones redox paralelas, corrosión del sustrato. Bajo esas circunstancias las condiciones experimentales son seleccionadas de tal forma que esas reacciones de “disturbio” puedan ser eliminadas o separadas, ya sea experimentalmente o mediante cálculos.

En el caso más simple de un sustrato polarizable ideal y sin procesos de disturbio, la adsorción de Me_{ads} se describe por el modelo de monocapa de metal [41]. Este modelo describe el proceso de electroadsorción mediante el equilibrio siguiente:



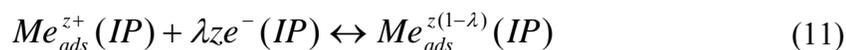
el cual establece la relación entre el potencial de equilibrio ($E_{Me/Me^{z+}}$) para dicho proceso y la actividad de los iones metálicos Me^{z+} ($a_{Me^{z+}}$) en solución y la actividad de Me_{ads} sobre la superficie del electrodo, para un grado de recubrimiento entre cero y uno, mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_{Me/Me^{z+}}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{ads}(\Gamma)} \quad (9)$$

De acuerdo con Budesvski y col. [1], la formación de Me_{ads} sobre S corresponde a una transferencia de los iones solvatados, Me^{z+}_{solv} , desde la fase del electrolito (EI) a la interfase (IP). En esta zona se forman adiones de metal adsorbidos específicamente, Me^{z+}_{ads} , los cuales son parcialmente desolvatados y localizados en la parte interna de la doble capa electroquímica:



Simultáneamente, las especies adsorbidas Me^{z+}_{ads} (IP) pueden interactuar con electrones en la interfase, lo cual puede conducir a una descarga completa o parcial de Me^{z+}_{ads} :



con $0 \leq \lambda \leq 1$, donde λ se define como el coeficiente de transferencia de carga parcial [42]. El número de carga parcial, $z(1-\lambda)$, de Me_{ads} depende del carácter del enlace átomo-substrato: λ es cero para un enlace completamente iónico y se aproxima a uno para un enlace covalente, donde el enlace Me-Me es el caso límite. Sin embargo, la localización de la carga en el enlace átomo-substrato ocurre dentro de la interfase de acuerdo con la ecuación (11). El valor de λ podría ser cercano o igual a uno para la formación de Me_{ads} sobre un substrato de metal nativo Me o en sistemas con diferencias relativamente pequeñas de electronegatividades de Me y S [43,44].

El fenómeno UPD ha sido observado en muchos sistemas S/Me_{solv}^{z+} usando como substratos metales policristalinos y monocristalinos, en soluciones acuosas y no acuosas como electrolitos [2]. El UPD de Me sobre el substrato S es evidente a través de picos anódicos y catódicos en voltamperogramas cíclicos, con diferentes valores de desplazamiento a subpotencial ΔE_p . Dicho desplazamiento define la diferencia de potencial entre el pico de oxidación del depósito masivo y el potencial del pico de oxidación de la “monocapa” de Me, observado sobre los perfiles potenciodinámicos; éste último potencial de pico, usualmente se refiere al potencial de oxidación cuando el grado de recubrimiento, $\theta_{Me} \sim 0.2$, y corresponde al pico anódico más positivo en caso de existir más de uno en la región de subpotencial [45]. Sobre superficies monocristalinas bien definidas como substratos, la estructura de los picos del UPD de Me sobre el voltamperograma, presenta una marcada dependencia con la orientación cristalográfica del substrato $S(hlk)$ y con la densidad de imperfecciones del cristal (escalones monoatómicos, dislocaciones, fronteras de grano y subgrano, desorden atómico, etc.). En el caso de substratos policristalinos, la estructura de los picos asociados con el UPD del metal no es tan bien definida como en substratos monocristalinos, y la estructura de los picos es determinada no sólo por las contribuciones del dominio de la orientación cristalográfica del substrato, sino también por la alta densidad de imperfecciones del cristal en la superficie del substrato.

El UPD de Me es causado por una fuerte energía de enlace de adatomos Me, sobre el substrato S donde $S \neq Me$, $\Psi_{Me_{ads}-S}$ [J por átomo]³, en comparación con la energía de enlace de Me_{ads} sobre el substrato Me, en este caso, $Me_{ads} = Me$, $\Psi_{Me_{ads}-Me}$. La formación Me_{ads} (2D) en el intervalo de UPD no implica, necesariamente, sobrecapas de Me_{ads} con espesor monoatómico. El espesor de las capas Me_{ads} es una función de la energía de enlace $\Psi_{Me_{ads}-S}$, la interacción lateral $Me_{ads}-Me_{ads}$, $\Psi_{Me_{ads}-Me_{ads}}$, y el subpotencial. En el potencial termodinámico ($\Delta E = 0$), una fase Me_{ads} 2D con un número finito de sobrecapas Me_{ads} puede coexistir con la fase masiva Me 3D [1].

Gerischer, Kolb y Przasnyski [45,44], establecieron una correlación empírica entre las diferencias de la función trabajo ($\Delta\phi$) del substrato S (ϕ_S) y del metal Me (ϕ_{Me}), $\Delta\phi = \phi_S - \phi_{Me}$,

³ Ψ , denota la energía de enlace entre el adátomo de metal adsorbido y el substrato S y se expresa en J por átomo. Para $S \neq Me$, la energía de enlace se denota por: $\Psi_{Me_{ads}-S}$, y para $S = Me$, por: $\Psi_{Me_{ads}-Me}$.

con el desplazamiento a subpotencial, ΔE_p (desplazamiento a subpotencial), dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_p = 0.5\Delta\phi \quad (12)$$

la cual es observada con numerosos sistemas Me UPD con sustratos policristalinos S, como se muestra en la figura. 4.

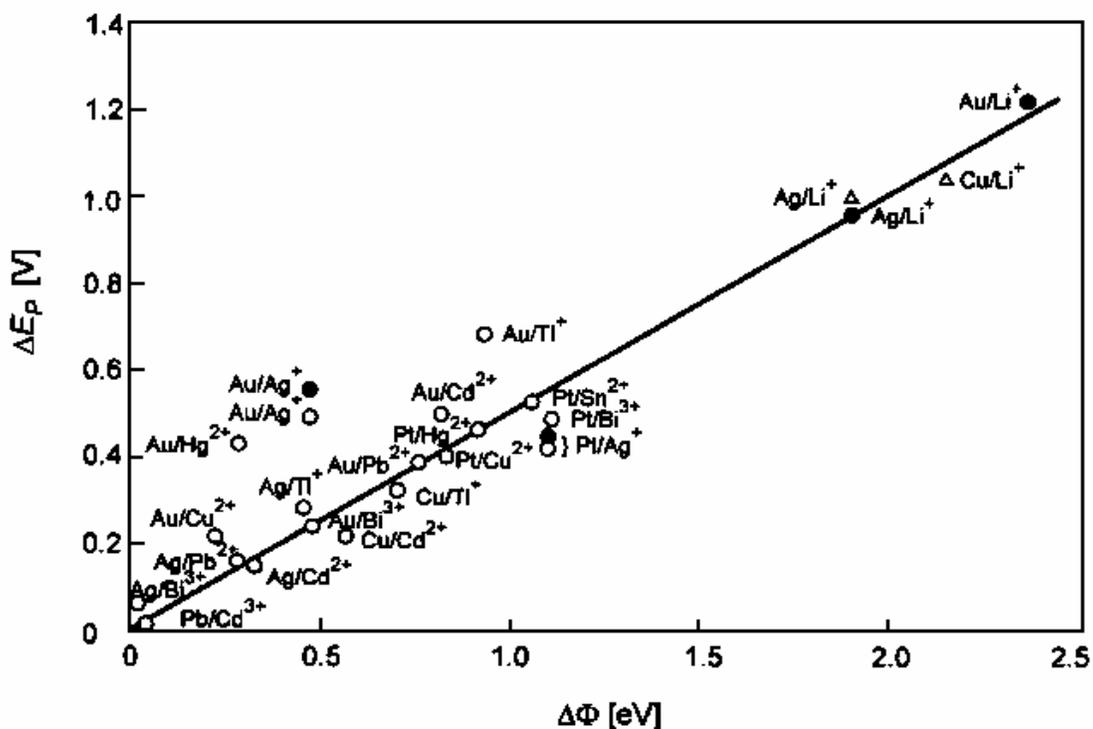
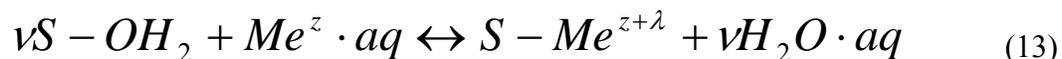


Fig. 4. Desplazamiento a subpotencial, ΔE_p , en diferentes sistemas S(policristalino) / Me^{z+} como una función de la diferencia de las funciones trabajo de S policristalino y Me, $\Delta\phi = \phi_S - \phi_{Me}$ [45].

La relación 12, toma en cuenta la interacción electrónica entre el sustrato y adsorbato, pero desprecia otros factores que pueden ser de importancia particular para el sistema, tales como interacciones laterales fuertes entre adátomos UPD y efectos químicos específicos que pueden adquirir un papel predominante durante el proceso UPD. Sin embargo, aun cuando la correlación de Kolb se ajusta razonablemente a numerosos sistemas con sustratos policristalinos no se satisface para sistemas que involucran sustratos monocristalinos bien definidos [2]. El desplazamiento a subpotencial, ΔE_p , en sustratos policristalinos solo puede ser considerado como una medida cualitativa de la diferencia de energía de enlace $\Delta\Psi = \Psi_{Me_{ads}-S} - \Psi_{Me_{ads}-Me}$ [1].

3.1.4. Formación electroquímica de monocapa metálica sobre la superficie de electrodos.

Vetter y Schultze [43], llevaron a cabo un tratamiento termodinámico de la electrosorción considerando sólo la adsorción específica, ya que sólo este tipo de adsorción involucra el contacto directo entre el adsorbato y la superficie del electrodo. Una reacción de electrosorción consiste de la penetración de iones o moléculas, A^z , con carga $z \neq 0$ desde el electrolito hasta el interior de la capa interna de Helmholtz. Durante este proceso las moléculas de agua adsorbidas son removidas y la esfera de solvatación de A^z puede ser deformada. Dependiendo de la interacción entre A^z y la superficie del electrodo, S , se forma un enlace puramente físico (fisisorción) o un enlace químico mucho más fuerte (químisorción). En éste último caso, una transferencia de λ electrones ($\lambda \neq 0$) es considerada [42]. En el caso, donde A^z es igual al ión metálico Me^z , la ecuación que describe esa reacción, de acuerdo con Schultze y col. [43], es la siguiente:



la cual incluye la desorción de v moléculas de agua.

En el tratamiento de Vetter y Schultze [43], sólo se necesita la concentración superficial Γ_{ads} de la sustancia adsorbida específicamente y la diferencia de potencial $\Delta\phi$ de la doble capa compacta (capa de Helmholtz). En soluciones con exceso de electrolito soporte la adsorción no específica en la doble capa difusa será despreciable y todas las relaciones se simplifican usando el potencial de electrodo E .

La valencia de electrosorción se obtiene del tratamiento termodinámico de reacciones de electrosorción a partir de la ecuación de Gibbs:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i \quad (14)$$

donde σ es la energía libre de superficie y $\tilde{\mu}$ es el potencial electroquímico de la especie A^z . La ecuación de electrocapilaridad simplificada para un sistema con exceso de electrolito soporte esta dada por:

$$-d\sigma = q_m dE + \Gamma_{A,ads} d\mu_A \quad (15)$$

donde: q_m es la carga del metal e involucra el coeficiente de transferencia de carga parcial, λ_A ; $\Gamma_{A,ads}$ es la concentración superficial de la sustancia A^z la cual es adsorbida específicamente en la capa interna de Helmholtz.; μ_A es el potencial químico de la especie A^z en el electrolito y E es el potencial del electrodo.

De acuerdo con la ecuación (15) q_m y $\Gamma_{A,ads}$ corresponden a las siguientes derivadas:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{\mu_A} = q_m \quad \text{y} \quad -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_A}\right)_E = \Gamma_{A,ads} \quad (16)$$

Usando la segunda derivada cruzada tenemos:

$$-\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\mu_A\partial E}\right) = \left(\frac{\partial q_m}{\partial\mu_A}\right)_E = \left(\frac{\partial\Gamma_{A,ads}}{\partial E}\right)_{\mu_A} \quad (17)$$

y se obtiene:

$$\left(\frac{\partial q_m}{\partial\Gamma_{A,ads}}\right) = \left(\frac{\partial q_m}{\partial\mu_A}\right)_E \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial\Gamma_{A,ads}}\right)_E = \left(\frac{\partial\Gamma_{A,ads}}{\partial E}\right)_{\mu_A} \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial\Gamma_{A,ads}}\right)_E = -\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial E}\right)_{\Gamma_{A,ads}} \quad (18)$$

Por lo tanto:

$$-\left(\frac{\partial q_m}{\partial\Gamma_{A,ads}}\right)_E = \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial E}\right)_{\Gamma_{A,ads}} = \gamma F \quad (19)$$

De acuerdo con la ecuación (19), la valencia de electrosorción, γ , puede ser determinada experimentalmente, como ha sido demostrado para diferentes sistemas aniónicos y catiónicos [43]. En general, γ esta comprendida en el intervalo de 0 y la carga del ion, z .

Schultze y Koppitz [44] realizaron una correlación entre la valencia de electroadsorción, γ , y la diferencia de electronegatividad entre el metal adsorbato (Me) y del metal sustrato (S), ($|\Delta\chi = \chi_{\text{Me}} - \chi_{\text{S}}|$). El cociente γ/z es alrededor⁴ de 1 para pequeñas diferencias de electronegatividad, $|\Delta\chi| < 0.5$, y cerca de 0.2 para grandes diferencias de electronegatividad, $|\Delta\chi| > 1.0$. Esos valores extremos son considerados como criterios del tipo de enlace (covalente o iónico) de Me-S. Para un enlace covalente, $\gamma/z \approx 1$, mientras que para la adsorción iónica, $\gamma/z \approx 0.2$. En el intervalo medio de diferencias de electronegatividad, $0.5 < |\Delta\chi| < 1.0$, se considera la transferencia de carga parcial ($1 > \gamma/z > 0.2$) donde la formación de enlaces polarizados es importante. La interpretación de la correlación empírica en la Fig 5, puede estar basada sobre la fórmula de Pauling [47] que considera la contribución covalente al enlace químico:

$$-\frac{\lambda}{z} = \exp[-a(\Delta\chi)^2] \quad (20)$$

donde a es una constante. En la Fig. 5, la curva punteada fue calculada de acuerdo a la ecuación (20) usando los valores de $a = 3$ [44].

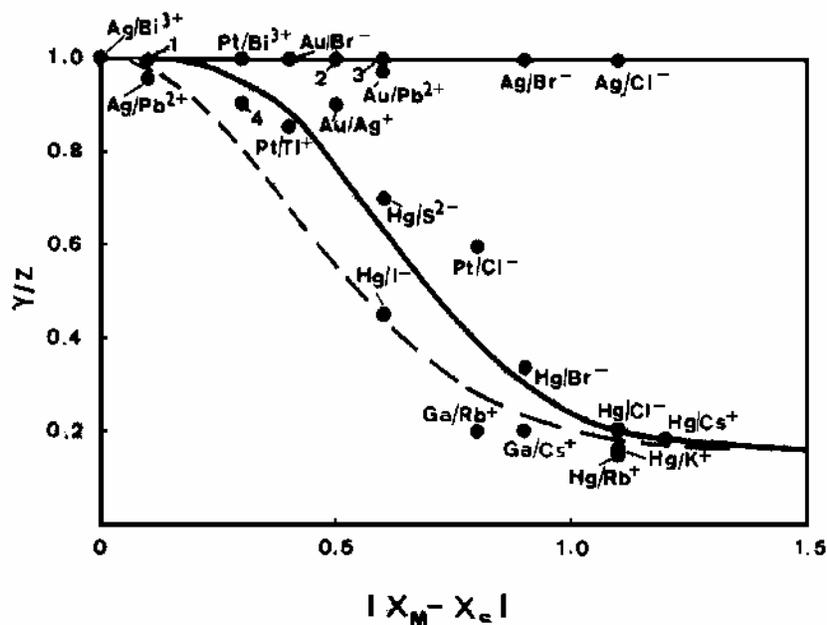


Fig. 5. Relación de valencia de electroadsorción, γ/z , versus la diferencia absoluta de electronegatividades, $|\chi_{\text{M}} - \chi_{\text{S}}|$, para diferentes sistemas en soluciones acuosas. Los números 1-4 indicados en la figura son asociados con los siguientes sistemas: (1) Pt/H⁺; Cu/Pb²⁺; Ag/Tl⁺, (2) Au/Cu²⁺; Au/Bi³⁺, (3) Au/Tl⁺; Au/Cl⁻, (4) Pt/Cu²⁺ [Ref. 42].

⁴ El valor de $\gamma/z = 1$ implica una descarga completa del ion Me^z ($\gamma = z$).

Los sistemas⁵ Au/Bi³⁺ y Pt/Cu²⁺ son representativos de monocapa metálica, la cual puede ser caracterizada por $\gamma/z \approx 1$, por ejemplo, un enlace covalente con una pequeña o despreciable polaridad. En esas capas la repulsión electrostática entre átomos adsorbidos es pequeña, y las monocapas tienen propiedades cuasi-metálicas. Pequeñas diferencias en la polaridad del enlace pueden ser importantes para efectos catalíticos [49].

La adsorción electrostática, por otra parte, es representada por varios sistemas aniónicos y catiónicos, como Hg/Cl⁻, Bi/K⁺ entre otros. En esos sistemas, la transferencia de carga es despreciable debido a las grandes diferencias en electronegatividad. Los iones adsorbidos retienen su carga, z , y consecuentemente, la repulsión electrostática entre esos iones adsorbidos es importante. Por lo tanto, en esos sistemas se observan pequeños recubrimientos [42].

Los valores de valencia de electrosorción, γ , en sistemas comunes no muestran dependencia con la composición química del electrolito soporte [44]. Esto indica la ausencia de cualquier interacción entre la sustancia electroadsorbida y los iones en la capa externa de Helmholtz. Por el contrario, en algunos sistemas especiales γ muestra influencia con la composición del electrolito. Schmidt y col. [50], encontraron para el sistema Ag/Pb²⁺ la valencia de electrosorción, $\gamma = 2$, en electrolitos comunes, y valores más altos en soluciones de haluros. Este hecho es explicado por adsorción competitiva [50,51]. La coadsorción ha sido discutida en los sistemas Hg/Cd²⁺, N₃⁻ [51] y Hg/Zn²⁺, SCN⁻ [52] para explicar valores negativos de γ en los iones Cd²⁺ y iones Zn²⁺, respectivamente. En el análisis de sistemas de adsorción mixta, se produce una “valencia mixta”, γ_{mix} , la cual requiere de un análisis especial [51].

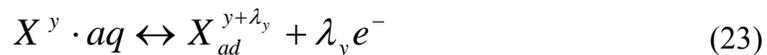
Otras complicaciones surgen si las reacciones de intercambio de lugar ocurren entre el substrato y el adsorbato. Con el inicio de la formación de fase, las medidas de la concentración superficial y la evaluación de γ es difícil o ambigua. Como ejemplo, la adsorción de cationes en los sistemas Ag/Cd²⁺ [53] o Ag/Sn²⁺ [54], son acompañadas por la formación de aleación. Similarmente, la adsorción de iones hidroxilos en metales nobles es seguida por una rápida formación de óxidos lo cual impide la evaluación exacta de datos de adsorción [43].

⁵ Los sistemas substrato-adsorbato asociados con el fenómeno UPD, generalmente son representados en la literatura, con la siguiente notación: S/Me^{z+}, donde S representa el sustrato (electrodo) y Me^{z+} el ion metálico.

Frumkin, Damaskin y Petrii [36], puntualizaron que la ecuación (19) no puede ser aplicada en sistemas de electroadsorción mixta. Obviamente, esos sistemas mixtos con interacción específica entre la especie A^z y otras sustancias X no fueron involucrados en el modelo original de Vetter y Schultze, ya que fue confinado a la electroadsorción de una simple especie, A^z . Más tarde, Vetter y Schultze [51], desarrollaron un tratamiento para sistemas más complejos, donde se define la valencia de electroadsorción mixta, a través de la siguiente ecuación:

$$\gamma_{A,mix} F = - \left(\frac{\partial q_m}{\partial \Gamma_{A,ad}} \right)_{E, \mu_x} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial E} \right)_{\Gamma_{A,ad}, \mu_x} \quad (21)$$

Esta ecuación (21) representa una definición más general de la valencia de electroadsorción. La forma de esta ecuación es completamente análoga a la ecuación (19), sólo difiere por la condición $\mu_x = \text{constante}$, que no significa que $\Gamma_x = \text{constante}$; por el contrario, cualquier acoplamiento entre las siguientes reacciones:



significa que $d\mu_x = 0$, $d\Gamma_x \neq 0$. Por lo tanto, la valencia de electroadsorción mixta, $\gamma_{A,mix}$, se refiere a la adsorción o desorción simultánea de A y X .

Debido al acoplamiento entre las reacciones (22) y (23), en el caso de coadsorción, o adsorción competitiva, cualquier cambio en la concentración superficial, $d\Gamma_{s,ad}$, deberá causar un cambio $d\Gamma_{x,ad}$. A potencial constante y μ_x constante, Schultze y Vetter [51] definen el factor de acoplamiento ρ dado por la siguiente relación:

$$\rho' = \left(\frac{\partial \Gamma_{X,ad}}{\partial \Gamma_{S,ad}} \right)_{E, \mu_x} = - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \mu_X} \right)_{\Gamma_{X,ad}, E} \quad (24)$$

la cual caracteriza el grado de interacción. Schultze y Vetter [51], ilustran el factor de acoplamiento para algunos casos típicos:

- a) Atracción fuerte entre S y X con la formación de compuestos tipo $S-X_\rho$. En este caso, ρ' puede ser un número entero positivo.
- b) Atracción débil entre S y X, tal es el caso de coadsorción, donde ρ podría ser un número positivo fraccional; $0 < \rho' < 1$.
- c) Interacción despreciable entre S y X o sin interacción, $\rho' \approx 0$. En este caso el sistema mixto podría comportarse como un sistema simple.
- d) Desplazamiento de X por S debido a la fuerte adsorción de S. Aquí ρ podría ser negativo, $\rho' < 0$.

La desventaja de esta teoría es la dificultad de lograr una separación experimental de los diferentes componentes por medidas electroquímicas. Los métodos de capa delgada [50] y de disco anillo-rotatorio [57] han sido utilizados para separar el flujo de masa UPD del flujo de carga, y obtener datos termodinámicos precisos. El método de capa delgada ha sido el más útil para estudios al equilibrio en soluciones de alta concentración de especies UPD, pero no para estudios cinéticos, debido a la alta impedancia de la celda en capa delgada [58]. El método de disco anillo rotatorio puede ser útil para obtener propiedades al equilibrio [59] y dinámicas, incluyendo parámetros cinéticos y de doble capa, pero con bajas concentraciones de la especie UPD [60].

3.2. Oxidación superficial de metales del grupo del platino.

El estudio de películas de oxígeno sobre metales nobles ha sido un tópico de interés en el campo de la electroquímica por su importancia en electrocatálisis [61]. Numerosos artículos tratan con el proceso de oxidación de metales nobles de manera directa o incidental. Sin embargo, una mayoría de los trabajos publicados en esta área, han sido desarrollados en platino y en menor grado con los otros metales del grupo. Diversos artículos de revisión, describen las propiedades físicas y electroquímicas de películas de oxígeno sobre electrodos de metales nobles: Gilman [62], Woods [20], Belanger y col. [63], Burke [64, 65], Trassati [66] y Jerkiewicz [67].

En el contexto del presente trabajo, nos interesa una descripción de las propiedades más relevantes del proceso de formación de películas de oxígeno en metales nobles, con el objeto de

prever posibles efectos de óxidos superficiales sobre el proceso de depósito a subpotencial de metales.

3.2.1. Generalidades.

La oxidación superficial de metales del grupo del platino como un proceso físico químico se refiere a la pérdida de un electrón (o electrones) en los átomos de la capa más externa. Durante el proceso, el átomo de metal neutro (Me) que constituye el electrodo de trabajo sufre una transición hacia un catión metálico (Me^{z+}). La pérdida de electrones de Me (electrodo de trabajo) y la presencia de moléculas de H_2O o aniones OH^- en la interfase electrodo-solución acuosa llevan a la formación de óxidos a nivel superficial [20,64,65].

En la oxidación de metales nobles es esencial distinguir entre la formación de óxidos de tipo masivo y óxidos superficiales [67]. Los óxidos de metales nobles de tipo masivo son entidades químicas tri-dimensional (3D) con propiedades físicas, químicas y catalíticas diferentes a la de los óxidos superficiales [65,67]. Entre las características más relevantes que describen a los óxidos superficiales, Jerkiewicz [67], señala las siguientes:

- El óxido superficial sobre el metal noble es una película delgada, que rara vez excede el espesor de diez monocapas.
- El óxido se encuentra enlazado al metal substrato por fuerzas de cohesión que son características del sistema.
- Las propiedades electrónicas y magnéticas de los óxidos superficiales, frecuentemente difieren de aquellas características del óxido tipo masivo y la variación en sus propiedades electrónicas modifica la función trabajo del substrato (ϕ).
- La estructura de red de los óxidos superficiales difiere de la subcapa del metal. Por consiguiente, una diferencia significativa entre los parámetros de red del metal y del óxido pueden conducir a la formación de una capa desordenada, y producir una tensión en la interfase metal – óxido que puede afectar la adhesión del óxido al metal.

Por consiguiente, la película de óxido superficial sobre el metal noble puede influir marcadamente el mecanismo y cinética de varios procesos anódicos, o reacciones redox que se producen en la superficie del electrodo. En el caso general de oxidación anódica de especies

inorgánicas u orgánicas, o bien, en el caso particular del depósito a subpotencial de metales, sobre esos electrodos, la región de potencial donde el proceso toma lugar, puede traslaparse con aquélla, donde se produce la formación del óxido y la densidad de corriente global que se obtiene experimentalmente, puede involucrar las contribuciones de ambos procesos que ocurren concurrentemente. Entre los efectos que pueden producir los óxidos superficiales sobre los procesos de electrodo son los siguientes [67]:

- Afectar la energía de la reacción en la doble capa.
- Cambiar las propiedades electrónicas de la superficie del metal.
- Imponer una barrera a la transferencia de carga.
- Influir el comportamiento de adsorción de intermediarios y/o productos de reacción en la superficie catalítica, principalmente, a través del cambio en las propiedades electrónicas del sustrato y del efecto relacionado con el bloqueo de sitios activos.

Se ha postulado que esos efectos están relacionados con la estructura de la banda de valencia de la superficie de metal oxidado, la cual difiere de aquella del metal nativo [68]. Consecuentemente, la presencia del óxido superficial puede alterar la cinética, el mecanismo y la trayectoria de los procesos de electrodo, dando como resultado un decremento o una mejora de la actividad electroquímica del sustrato y por consiguiente, generar nuevos productos de reacción [69].

3.2.2. Formación de óxidos superficiales.

En el proceso de electro-oxidación de metales nobles se requiere la presencia de un electrolito con especies que contengan oxígeno, como H_2O , en el caso soluciones ácidas, u OH^- en soluciones básicas, así como un campo eléctrico.

No obstante, la extensa información acumulada sobre películas de óxidos superficiales, la naturaleza electrónica de las especies OH_{ads} y O_{ads} formadas sobre la superficie del metal es aún poco comprendida. Se sugiere que debido al fuerte carácter electrónico de OH_{ads} y O_{ads} ellos poseen una carga negativa parcial; y por tanto, existe una transferencia parcial de carga entre M y OH u O , $M^{\delta+}-OH^{\delta-}$ o $M^{\delta+}-O^{\delta-}$, respectivamente, como consecuencia de una redistribución de la densidad electrónica local. La transferencia de carga se completa durante el desarrollo de la red

cuasi tridimensional, a través del mecanismo de intercambio de lugar o la reconstrucción superficial (o reestructuración). En el caso de mezclas de óxidos que comprenden O^{2-} y OH^- , la formación del óxido podría involucrar más etapas de reacción y consecuentemente, el mecanismo viene a ser más complejo.

Conway, Kozłowska y Sharp [70], estudiaron el proceso de electro-oxidación de Pt en H_2SO_4 por barrido de potencial con altas velocidades y bajas temperaturas (213 K). Ellos encontraron que los estados iniciales de la oxidación y reducción superficial proceden a través de una componente reversible, sin embargo con potenciales más positivos, la oxidación producida durante el barrido de potencial y la correspondiente reducción produce una marcada histéresis. Consecuentemente, el carácter irreversible del proceso de oxidación y reducción superficial incrementa con el límite superior de potencial, lo cual es evidente en el perfil potenciodinámico i-E. La reducción de los óxidos superficiales se caracteriza por un solo pico catódico en el voltamperograma y cuando la oxidación superficial se produce con potenciales suficientemente positivos la componente reversible es obscurecida. Sin embargo, a bajas temperaturas los dos estados de la película pueden ser identificados.

Se ha sugerido [70] que la componente reversible de la oxidación superficial en varios metales nobles es muy importante al considerar: a) mecanismos de oxidación de sustancias orgánicas y b) adsorción competitiva de aniones sobre la misma región de potencial que afecta las reacciones de oxidación orgánicas.

Los perfiles i-E de la formación y reducción de óxidos superficiales de Pt, así como los de Pd, Rh y Au [61], son altamente irreversibles cuando la oxidación se produce cerca de 1.0 V y especialmente alrededor de 1.4 y 1.5 V. En estas condiciones las curvas anódicas y catódicas de los voltamperogramas exhiben una marcada histéresis. El comportamiento de la histéresis surge debido a los estados consecutivos del electrodeposición de la monocapa de OH u O, que involucran procesos de re-arreglo superficial debido al intercambio de lugar, el cual puede ser escrito formalmente como [70]:



y,



que corresponde al intercambio cooperativo de Pt y especies de oxígeno en la etapa inicial de formación de la monocapa. La Fig. 6, muestra el esquema del desarrollo progresivo de la oxidación superficial de Pt, propuesto por Conway y col. [70, 71].

Los procesos de re-arreglo superficial se ha considerado como los responsables de los “efectos de envejecimiento”, observados con películas de óxido superficial en metales nobles [70,72]. En el proceso de envejecimiento, las especies superficiales que contienen oxígeno sufren un cambio a otra especie, que involucra una configuración más estable, pero sin cambios detectables de la relación atómica oxígeno/metal en superficie [70].

El efecto de envejecimiento, al incrementar el potencial positivo y adsorción de aniones sugiere que la histéresis es debida al re-arreglo de la superficie, mediante el proceso de reestructuración o intercambio de lugar, que conduce a una película de mayor estabilidad termodinámica, como se ha sido ilustrado a través del siguiente esquema [70]:

OH	OH	OH	OH			OH	OH	→	OH	M	OH	M			OH	M
M	M	M	M	M	M	M	M		M	OH	M	OH	M	M	M	OH

(o con las correspondientes especies MO).

De acuerdo con Conway, la etapa de re-arreglo, reacción (25), será asistida por: a) incremento en θ_{OH} , debido a la repulsión de dipolos superficiales Pt-OH, b) incremento en el campo eléctrico del electrodo en la interfase anódica y c) adsorción específica de aniones que desestabilizan repulsivamente los OH sobre los sitios de Pt, pero que ayudan a estabilizar los estados de re-arreglo. Se ha considerado que esta repulsión es también responsable para la adsorción competitiva entre los estados iniciales de la oxidación y adsorción de aniones, por ejemplo; HSO_4^- , Cl^- , Br^- , etc. Los efectos repulsivos y de estabilidad por aniones en el re-arreglo (e intercambio de lugar) de películas de óxido han sido ilustrados como se muestra en la Fig. 7 [61].

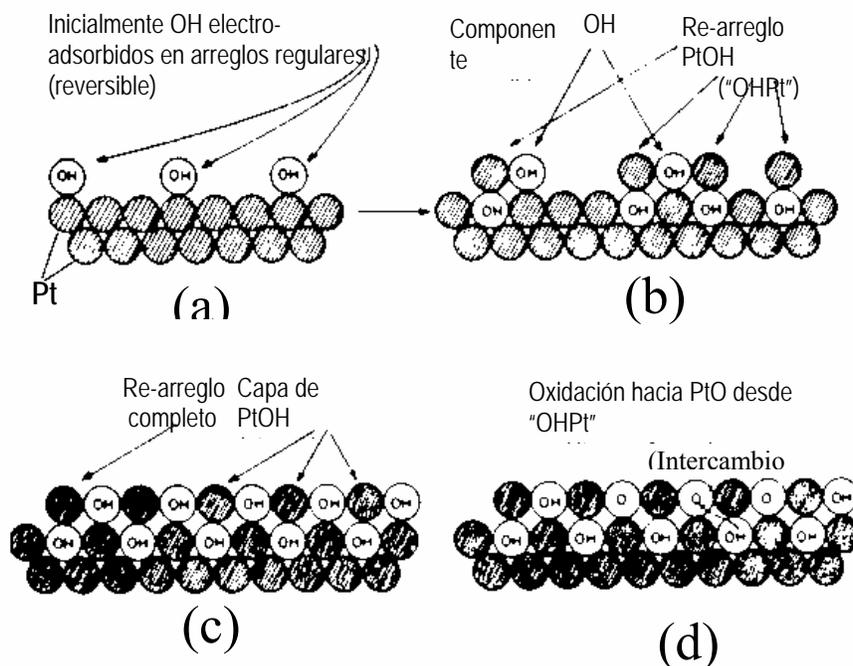


Fig. 6. Curso de los estados de oxidación superficial de Pt que muestran la reactividad inicial y el depósito reversible de especies OH, intercambio de lugar de especies OH y O (película de la fase óxido), [Ref. 49].

Se ha considerado que la fase de óxido en la Fig. 6, es la configuración más estable que la capa bidimensional de especies OH y O quimisorbidas sobre la superficie de platino, puesto que las repulsiones laterales son relevantes y en el estado de reestructurado, una red bidimensional de Pt OH Pt OH, o Pt O Pt O ... es formada, que resulta termodinámicamente más estable. El estado reestructurado de la "fase de óxido", la película de óxido es responsable de la baja reactividad con especies orgánicas [61].

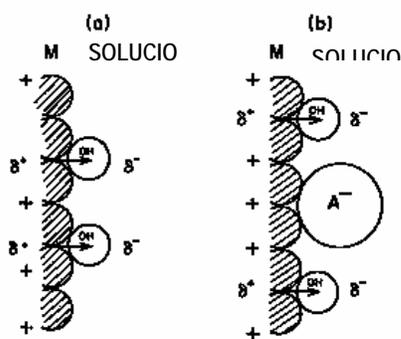


Fig. 7. Esquema de los efectos repulsivos y de estabilización por aniones en películas de óxido [Ref. 61]

Peuckert, Connen y Bonzel [75], llevaron a cabo el estudio de la oxidación superficial de Pt en H_2SO_4 0.5 M, por técnicas potenciodinámicas y medidas XPS. En base a sus resultados, los autores han propuesto una representación esquemática del estado químico de una superficie de electrodo de platino en contacto con una solución de H_2SO_4 0.5 M purgado con nitrógeno a 25°C , como una función del potencial del electrodo (Fig. 8).

Ellos indican que en potenciales por abajo de cero ocurre la evolución electrocatalítica de hidrógeno, la cual se desarrolla sobre la superficie cubierta con una monocapa de hidrógeno adsorbido. El hidrógeno se desorbe entre 0.1 y 0.4 V y depende de la geometría de los sitios activos. En la región de doble capa entre 0.2 y 0.7 V el agua es fisi-sorbida; alrededor de 0.7 V se disocia y los hidroxilos se adsorben irreversiblemente. De la evaluación cuantitativa de los voltamperogramas cíclicos, señalan que en 1.2 V la primera monocapa se ha completado, y la oxidación continua conforme el potencial se incrementa. Entre 1.5 y 1.6 V comienza la evolución electrocatalítica de oxígeno molecular.

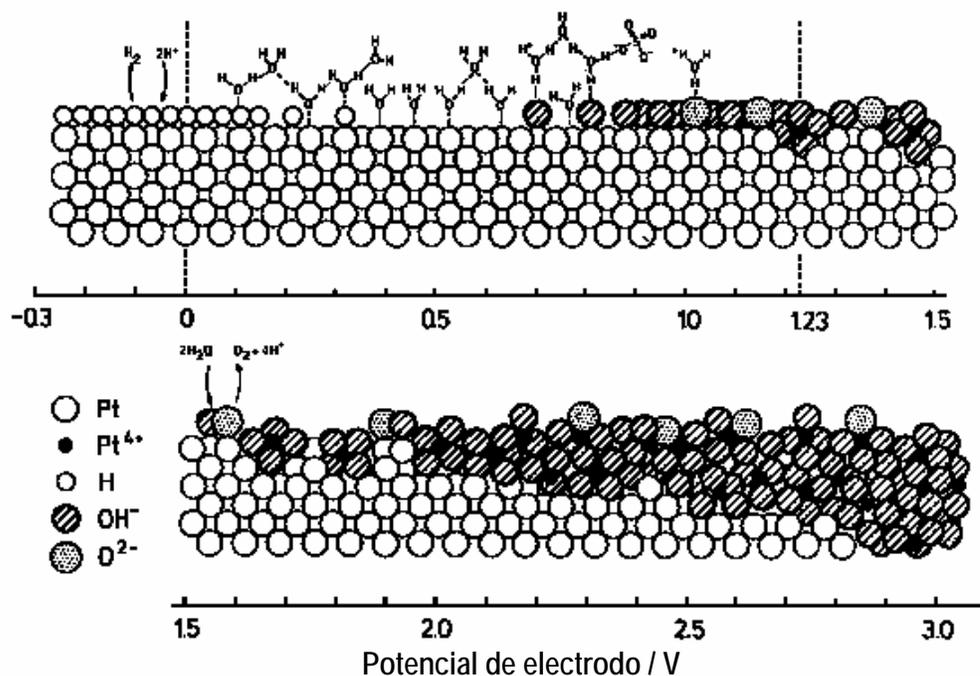
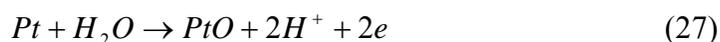


Fig. 8. Modelo de la composición superficial de un electrodo de platino en electrolito ácido como una función del potencial aplicado [Ref. 75].

A partir de sus resultados de energías de enlace XPS de O1s y Pt4f, anchura media de las señales y la relación de intensidad de señales O/Pt, los autores concluyen que la fase masiva de la oxidación superficial puede producirse a potenciales mayores de 3 V, con la formación de Pt(OH)₄. Señalan que las capas delgadas que crecen a bajos potenciales, consisten de hidróxidos y no de un óxido como PtO₂, y sugieren que en la región de la monocapa se debe tomar en cuenta, al menos, un anión oxidado, ya que la secuencia catalítica de evolución de oxígeno y reducción de oxígeno, requiere intermediarios de O_{ads}²⁻. Adicionalmente, los autores señalan que la evidencia XPS-O1s, no permite conclusiones definitivas sobre todo para especies que involucran estados de oxidación inferiores. No obstante, otros estudios por XPS en electrodos de platino oxidados han sugerido la existencia de varios tipos de óxido: PtO_{ads}, PtOH_{ads}, PtO, PtO₂, PtO₂·H₂O y diferentes mezclas de esas especies, dependiendo del potencial aplicado [61,62,76-78].

Más recientemente, los resultados de Birss [140] y Jerkiewicz [55], sobre el sistema de Pt/H₂SO₄ por nanobalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCN) y espectroscopia electrónica Auger (AES), sugieren que la formación de óxidos superficiales de Pt, podría involucrar la descarga de moléculas de agua para formar directamente especies PtO, de acuerdo con el esquema de reacción :



El estudio de oxidación superficial de otros metales nobles, ha mostrado que el comportamiento de oxidación de Rh y Pd es cualitativamente similar con aquel de platino. Rh y Pd, forman películas de monocapa de OH y O, con histéresis entre el proceso de formación y reducción del óxido como una función del potencial del electrodo [61,20]. Ir y Ru se comportan de manera diferente [79] respecto a Pt, Rh, Pd y Au; las especies de oxígeno superficial se encuentran presentes en las proximidad de la región de hidrógeno, 0.2 y 0.3 V, tal que la formación de óxidos superficiales y especialmente, las regiones de reducción, se traslapan con la región de hidrógeno. Para Ru, entre 0.2 y 0.3 V, no existe una región de potencial en la cual la superficie de metal este libre de especies OH o H. Ru e Ir también difieren de otros metales nobles en su capacidad para desarrollar películas gruesas de óxidos sobre el ciclado anódico y catódico [79].

3.2.3. Extensión de superficie oxidada.

La extensión de superficie oxidada que se obtiene por medios electroquímicos y por tanto, la cantidad de óxido formado sobre el metal noble, está relacionada con las propiedades fisicoquímicas inherentes del sustrato, la composición del electrolito y pH de la solución, así como del procedimiento experimental aplicado para formar los óxidos. La naturaleza del metal y su capacidad para formar una o más especies oxidadas, puede ser elucidado a través de los diagramas de Pourbaix [80].

La cantidad de óxido superficial formado sobre el metal noble puede ser expresada en diferentes formas; la masa del óxido, m_{ox} , que puede ser determinada ex-situ e in-situ por gravimetría; la densidad de carga del óxido, Q_{ox} , que puede ser determinada por la reducción del óxido a través de una variedad de técnicas electroquímicas, como curvas de carga, voltamperometría de barrido lineal (VBL), voltamperometría cíclica (VC) y coulombimetría; el espesor del óxido, d_{ox} , que puede ser determinado por microscopia electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y espectroscopia electrónica Auger.

La cantidad de óxido superficial formado sobre el sustrato metálico, está relacionada con las condiciones electroquímicas experimentales que se aplican para obtener el óxido superficial. Comúnmente se utilizan tres procedimientos para la formación y crecimiento de óxidos superficiales en metales nobles: polarización potencioestática, polarización galvanostática y ciclos de potencial [67].

Las técnicas experimentales aplicadas para examinar los óxidos superficiales en metales nobles depende de la información que se busca y la viabilidad de ciertos experimentos. Para obtener información sobre la cantidad de óxido, estructura, grado de hidratación, propiedades electrónicas, no es suficiente una técnica. Entre las técnicas aplicadas para examinar óxidos superficiales de metales nobles se han sugerido las siguientes [67]: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), Espectroscopia electrónica Auger (AES), Voltamperometría de barrido lineal y cíclica, Nanobalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCN), Elipsometría, Espectroscopia Mössbauer, entre otras.

3.2.4. Aspectos relacionados con el mecanismo de crecimiento y cinética de óxidos superficiales.

El desarrollo electroquímico de un óxido superficial sobre un metal noble, involucra una secuencia de etapas, y cada una ellas puede ser la que determine la velocidad de formación del óxido superficial.

Se ha encontrado que la formación de óxidos superficiales sobre metales nobles, frecuentemente, siguen una cinética de crecimiento logarítmica o logarítmica inversa; cada una originada por un proceso distinto que determina la velocidad [81]. Para un sistema de estudio se verifica la cinética logarítmica o logarítmica inversa, graficando la densidad de carga del óxido, Q_{ox} , o su recíproco, $(1/Q_{ox})$ en función del logaritmo del tiempo de polarización.

De acuerdo con Jerkiewicz [67], en el tratamiento teórico de la cinética de crecimiento de óxidos superficiales, se establecen dos parámetros fundamentales asociados con el espesor: X_0 y X_1 , los cuales se definen como:

$$X_0 = \sqrt{\frac{\kappa k T}{8 \pi n q_c^2}} \quad (28)$$

$$X_1 = \frac{q_c d V}{k T} \quad (29)$$

donde κ es una constante dieléctrica de la película, n es el número de iones de metal por unidad de volumen (cm^3), q_c es la carga del catión metal, d es la distancia entre los cationes del metal en la película, V es el potencial que cruza el óxido, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Jerkiewicz [67], señala que la determinación experimental del espesor de la película de óxido superficial, X , puede tomar valores pequeños o grandes con respecto a X_0 y X_1 . La relación entre X , con X_0 y X_1 determina la aplicación particular de la cinética y mecanismo de crecimiento. Como punto de partida se establece que $X_1 < X_0$; X_0 no siempre se conoce debido a las dificultades para elucidar el valor de κ en películas de monocapa de óxido. Los casos

característicos de las cinéticas a partir de las relaciones entre X , X_0 y X_1 son los siguientes [67]: Uno, donde $X \gg X_0$, implica que $X \gg X_1$, esto implica películas gruesas de óxido. En este caso, la cinética de crecimiento es gobernada por el transporte de los cationes del metal (M^{z+}) desde un intersticio de la película a otro. El tratamiento matemático conduce a dos leyes parabólicas con el tiempo. Otro, donde $X \ll X_0$ (películas delgadas de óxido). En este caso los electrones penetran el óxido por tunelaje y alcanzan el catión metálico; se establece un fuerte campo eléctrico a través de la interfase, cuya intensidad es igual a $E = V/X$. El fuerte campo puede forzar el escape direccional de M^{z+} desde la superficie del metal o causar un movimiento direccional de M^{z+} en la película. Sobre la base de los efectos del campo eléctrico sobre el catión M^{z+} , se distinguen dos subcasos: i) Cuando $X_1 < X < X_0$ (películas delgadas de óxido), la velocidad de difusión de M^{z+} es proporcional al campo y determina la cinética de crecimiento del óxido. El tratamiento matemático conduce a leyes parabólicas con el tiempo. ii) $X < X_0$ y $X < X_1$ (películas de óxido muy delgadas). En este caso, la fuerza del campo eléctrico es tan grande que la migración de M^{z+} no es proporcional al campo. Su movimiento es abatido en una dirección y la velocidad de oxidación es determinada por la velocidad de escape de M^{z+} desde la superficie del metal al interior del óxido. Este mecanismo conduce a una cinética de crecimiento de logaritmo inverso.

En la mayoría de los casos, cada etapa que determina la velocidad induce una ley cinética distinta. La aplicación de una ley cinética específica a un sistema de estudio requiere de un diagnóstico de la cinética y mecanismo. Por lo tanto, es importante evaluar los valores de los parámetros X_0 y X_1 y relacionarlos con el espesor del óxido, X . La comparación de X con X_0 y X_1 conduce inmediatamente a excluir algún mecanismo de crecimiento y por tanto de ciertas leyes cinéticas. Ha sido una práctica aplicar un examen de la ley cinética que describe el sistema, a través del gráfico del espesor del óxido X , o su densidad de carga Q_{ox} , o sus respectivos recíprocos, $1/X$ o $1/Q_{ox}$ en función del logaritmo del tiempo de polarización, o del cuadrado del espesor del óxido, X^2 en función de $\ln t$. Esas pruebas pueden servir como un indicador de la ley cinética que aplica al sistema de estudio.

3.3. Depósito a subpotencial de metales en sustratos de grupo del platino con interferencia de electroSORCIÓN de oxígeno.

Una inspección de la bibliografía sobre el fenómeno de depósito a subpotencial de metales en sustratos del grupo del platino, muestra que son pocos los estudios que se han orientado a examinar la influencia de óxidos superficiales del sustrato en el proceso UPD de metales. En artículos publicados al respecto, han considerado el tema de forma incidental más que directa. Para reconocer las condiciones en que se favorece el acoplamiento de ambos procesos – UPD de metal y electroSORCIÓN de oxígeno- es necesario enfatizar sobre los factores que inducen tal acoplamiento.

3.3.1. Factores que inducen el acoplamiento entre el proceso UPD de metales y el proceso de electroSORCIÓN de oxígeno.

Entre los factores más importantes que inducen el acoplamiento entre el proceso de depósito a subpotencial de metales y el proceso de electroSORCIÓN de oxígeno en sustratos del grupo del platino, son:

- valores suficientemente positivos del potencial termodinámico del par Me^{z+}/Me ,
- desplazamiento significativo del subpotencial (ΔE) y/o,
- bajos valores de potencial donde se origina el proceso de electroSORCIÓN de oxígeno.

Los tres factores se indican en el esquema de la Fig. 9, donde se indica la región de potencial donde se produce la interferencia, entre ambos procesos.

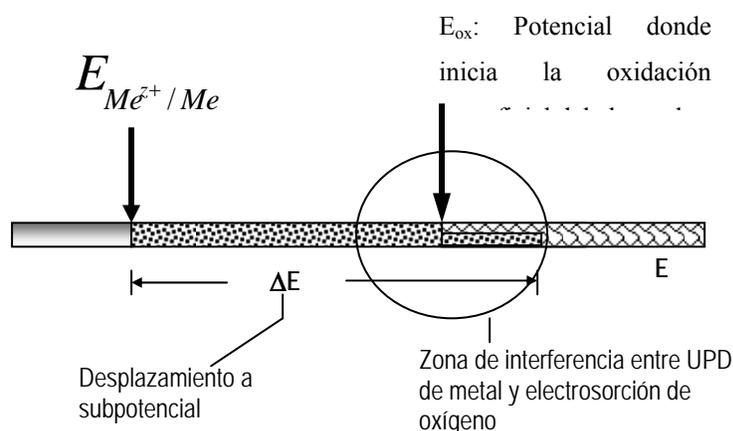


Fig. 9. Esquema de la región de potencial donde se produce la interferencia de los procesos de depósito a subpotencial del metal M y el proceso de electroSORCIÓN de oxígeno sobre sustratos de metales nobles.

Un par metálico Me^{z+}/Me con un potencial termodinámico suficientemente positivo, tiene mayor probabilidad de que el UPD de Me se traslape con el proceso de electroadsorción de oxígeno.

El desplazamiento a subpotencial (ΔE), como se ha indicado antes, es un parámetro característico del sistema sustrato (S)-adsorbato (Me), asociado con la energía de enlace S-Me [1]. La magnitud del desplazamiento en diferentes sistemas puede ser del orden de milivolts y alcanzar el orden de volts como se puede observar en los datos reportados en la tabla 1.

TABLA 1. Datos de sistemas sustrato (S) – metal (Me) UPD y desplazamiento a subpotencial [Ref. 1]

Substrato / ion metal	Reacción UPD	Potencial de reducción estándar, V/ESH [59]	Electrolito soporte	Desplazamiento a subpotencial, $\Delta E/V$
Pt/Ag ⁺	Ag ⁺ + e = Ag	0.7996	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.44
Au/Ag ⁺	"	"	"	0.51
Pd/Ag ⁺	"	"	NaClO ₄ 0.5 M (pH=2)	0.30
Pt/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2 e = Cu	0.3402	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.41
Au/Cu ²⁺	"	"	Na ₂ SO ₄ 0.5 M (pH=3)	0.22
Pd/Cu ²⁺	"	"	NaClO ₄ 0.5 M (pH=2)	0.23
Ag/Cu ²⁺	"	"	H ₂ SO ₄ 0.5 M	→0
Pt/Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e = Hg	0.851	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.14
Au/Hg ²⁺	"	"	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.43
Pt/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0.1263	HClO ₄ 1 M	0.87
Au/Pb ²⁺	"	"	NaClO ₄ 1 M (pH=3)	0.40
Ag/Pb ²⁺	"	"	NaClO ₄ 1 M (pH=3)	0.16
Pt/Tl ⁺	Tl ⁺ + e = Tl	-0.3363	HClO ₄ 1 M	1.3
Au/Tl ⁺	"	"	Na ₂ SO ₄ 0.5 M (pH=3)	0.69
Ag/Tl ⁺	"	"	Na ₂ SO ₄ 0.5 M (pH=3)	0.28
Pt/Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0.4026	HClO ₄ 1 M	0.96
Au/Cd ²⁺	"	"	Na ₂ SO ₄ 0.5 M (pH=3)	0.51
Ag/Cd ²⁺	"	"	Na ₂ SO ₄ 1 M (pH=3)	0.16

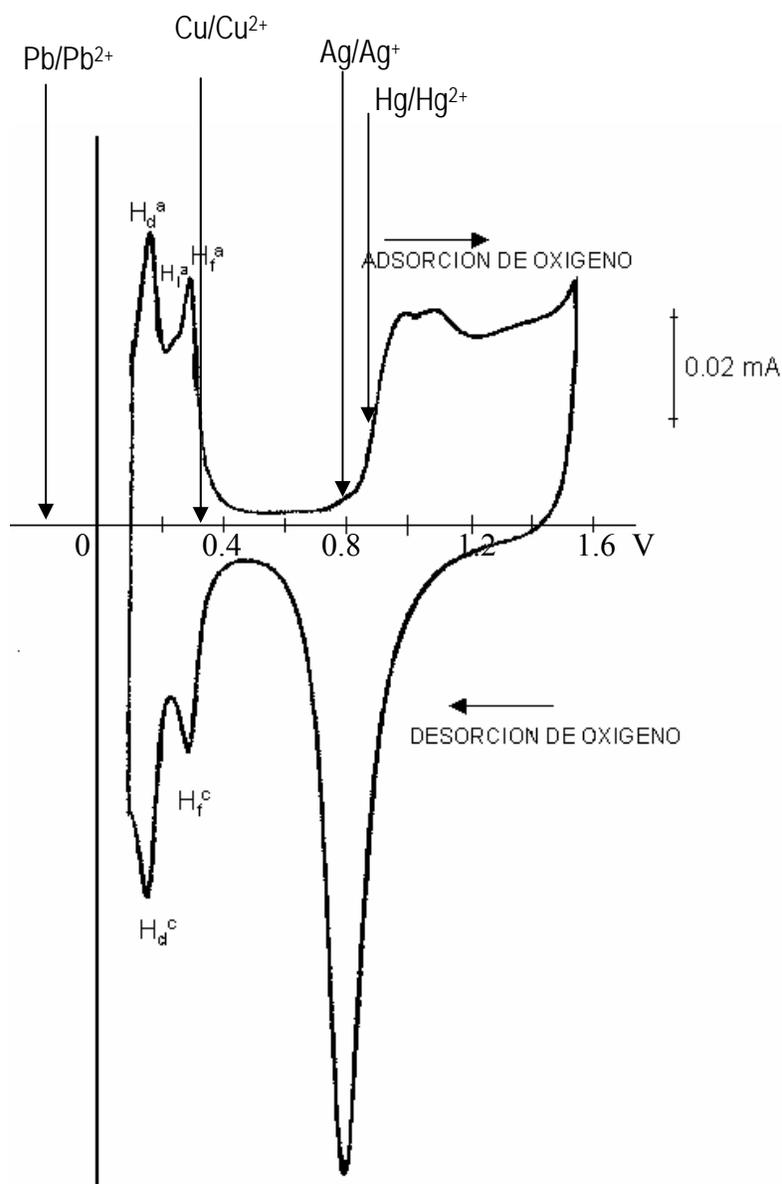


Fig. 10. Voltamperograma de Pt/ H_2SO_4 1 M, donde se indican los potenciales termodinámicos de Pb/Pb^{2+} , Cu/Cu^{2+} , Ag/Ag^+ y Hg/Hg^{2+}

La Fig. 10, muestra el voltamperograma de Pt en H_2SO_4 1 M, en el cual se señalan los potenciales termodinámicos de Pb/Pb^{2+} , Cu/Cu^{2+} , Ag/Ag^+ y Hg/Hg^{2+} . El potencial termodinámico del par Pb/Pb^{2+} es igual a -0.1263 V y el desplazamiento a subpotencial en HClO_4 1 M es del orden de 870 mV, suficiente para observar interferencia con el proceso de electroadsorción de oxígeno [82]. Para el par Cu/Cu^{2+} , el valor del potencial termodinámico es de

0.3402 V/ESH y el desplazamiento a subpotencial observado en H_2SO_4 0.5 M es de 410 mV[45]; en este sistema no hay evidencia de que el UPD de Cu interfiera con el proceso de electroreducción de oxígeno. Los potenciales termodinámicos de Ag/Ag^+ y Hg/Hg^{2+} ; 0.7996 y 0.851 V/ESH, respectivamente, son localizados en la región de potencial donde se origina la oxidación superficial de platino, consecuentemente, el desplazamiento a subpotencial observado favorece el acoplamiento del proceso UPD con la electroreducción de oxígeno [45, 83].

Por otro lado, la interferencia del proceso UPD de metales con el proceso de electroreducción de oxígeno, puede ser inducido por las condiciones del medio electrolito, debido a que los procesos de electroreducción de oxígeno en metales del grupo del platino, muestran una marcada dependencia con el tipo de electrolito soporte, concentración, pH de la solución y temperatura [20]. Dependiendo de las condiciones del medio electrolítico, los procesos de electroreducción de oxígeno pueden originarse a valores de potencial menos positivos, de tal forma que el traslape entre ambos procesos es favorecido. Adicionalmente, existe otro factor que puede provocar el acoplamiento entre esos procesos, el cual está relacionado con las condiciones experimentales de formación de óxidos superficiales. La formación de óxidos superficial por polarización potencioestática o galvanostática, produce mayor grado de oxidación superficial y genera óxidos superficiales más estables que aquéllos obtenidos por voltamperometría cíclica [67], consecuentemente, los óxidos superficiales formados en esas condiciones tienen alta probabilidad de interferencia con el proceso UPD de metales.

Por lo tanto, en sistemas donde se produce la interferencia o acoplamiento de ambos procesos, el depósito a subpotencial del metal puede ocurrir sobre una superficie parcialmente cubierta con especies de oxígeno adsorbido, o bien, el UPD del metal puede ocurrir simultáneamente con la electroadsorción de oxígeno.

3.3.2. Estudios relacionados con del UPD de metales en substratos del grupo del platino e interferencia con electroreducción de oxígeno.

En estudios del UPD de metales sobre substratos del grupo del platino, los efectos asociados con especies de oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo han sido puntualizados en forma incidental, por ejemplo, en el sistema Ru/Cu^{2+} , Van Huong y col. [6], mostraron que las características electroquímicas del UPD de Cu sobre electrodos policristalinos de Ru son modificados por la presencia de oxígeno adsorbido. Ellos sugieren que esas

modificaciones son debidas a fuertes interacciones entre adatomos de Cu y átomos de Ru oxidados. Sin embargo, ninguna explicación fue dada para el incremento en la energía de la enlace entre esas dos especies, con respecto al enlace Cu-Ru libre de óxidos.

El efecto del estado de oxidación de Ru sobre el proceso de electrodeposición de plata en electrodos de Ru policristalino fue discutido [29]. En este caso la presencia de especies Ru-oxígeno toman un papel significativo sobre las características estructurales y electrónicas de sitios de Ru metálicos involucrados en la adsorción de adátomos de Ag y en la formación de la aleación superficial Ru-Ag.

Podlovchenko y col [84], reportaron el estudio comparativo del depósito a subpotencial de plata sobre Pt, Pd, Rh e Ir. Ellos argumentan que sobre esos substratos la adsorción de Ag por depósito a subpotencial procede a través de una vía irreversible, y que los átomos de Ag adsorbidos pueden desplazar el oxígeno previamente adsorbido. Encuentran que en electrodos de Rh e Ir, a diferencia de los de Pt y Pd, la formación de la segunda capa de Ag_{ads} empieza antes de completarse la monocapa. Ellos observan que en el caso de Rh cuando la plata es adsorbida en el potencial de 0.65 V, todo el oxígeno adsorbido sobre el electrodo es desplazado por la plata. Sin embargo, para potenciales de depósito más positivos que 0.8 V ningún desplazamiento de O_{ads} por adatomos de plata fue observado.

Diversos estudios sobre el depósito a subpotencial han sido reportados para los sistemas de Pt/Ag^+ [3-5,85-93] y Pt/Pb^{2+} [7,94-96], sin embargo, solo algunos autores se han enfocado directamente al estudio del proceso UPD del metal con interferencia del proceso de electroadsorción de oxígeno.

El depósito a subpotencial de plata sobre electrodos de platino se ha reportado sobre diferentes tipos de electrodos: policristalino, monocristalino y platinizado. Los resultados reportados muestran que el UPD de plata se superpone con la electroadsorción de oxígeno y resulta complicado separar ambos procesos. Bruckenstein y col. [3,86] reportan el estudio del UPD de plata sobre platino en H_2SO_4 por la técnica de disco anillo rotatorio. Ellos muestran que la plata no puede ser depositada sobre una superficie de platino totalmente oxidada, y que el depósito de plata ocurre sobre sitios activos de platino que se producen conforme la superficie de platino es reducida. Observan que la oxidación de platino es significativamente diferente en presencia y

ausencia de plata; en ausencia de plata la oxidación de platino empieza en 0.55 V, mientras que en presencia de plata, empieza en 0.65 V. Chierchie y col. [4], reportaron el estudio del UPD de plata sobre electrodos policristalinos de platino en HClO_4 0.5 M, por voltamperometría en celda de capa delgada a dos electrodos. Ellos dieron especial atención al comportamiento de electroadsorción de plata bajo los estados iniciales de la oxidación superficial y muestran que existe una fuerte interacción entre la plata adsorbida y las especies de O-electroadsorbidas. La superposición de los procesos- UPD de Ag y electroadsorción de oxígeno- fueron descritos en términos de la valencia de electroadsorción mixta, desarrollada por Schultze y Vetter [51]. Sin embargo, la irreversibilidad de ambos procesos restringió el análisis termodinámico.

Chierchie y col. [4], también llevaron a cabo el estudio de la nucleación electroquímica de plata sobre electrodos de platino con cantidades controladas de especies oxidadas en superficie. A partir del análisis de la velocidad de nucleación en función de la temperatura, sobrepotencial y cantidad de óxidos superficiales, concluyen que la capa de óxido afecta el número de sitios activos para la nucleación, pero no su actividad con respecto a la formación de núcleos críticos.

En el sistema Pt/Pb^{2+} , el traslape entre los procesos de depósito de plomo y electroadsorción de oxígeno ha sido observado [7,94-96]. Adzic y Minevski [7] determinaron la valencia de electroadsorción de adátomos de plomo sobre un electrodo de platino en solución de HClO_4 0.1 M + Pb(II) 0.1 mM, usando la técnica de electrodo disco anillo rotatorio. Ellos aplican el tratamiento de valencia de electroadsorción mixta [51] y encuentran que los adátomos de Pb sobre la superficie del electrodo de Pt, se encuentran como especies neutras en una amplia región de potencial ($\gamma_{\text{Pb}} = 2$). Entre 0.7 y 0.78 V la valencia de electroadsorción, γ_{Pb} , excede de 2, y sugieren la probable adsorción competitiva con iones ClO_4^- . Para potenciales más positivos de 0.78 V, los autores señalan que las medidas obtenidas no son confiables, debido a la posible adsorción de Pb^{2+} sobre óxidos de Pt. Más recientemente, Wilde y col. [8], confirmaron la adsorción de Pb^{2+} sobre electrodos oxidados de Pt por microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

El estudio del acoplamiento del UPD de metales y electroadsorción de oxígeno en otros sustratos del grupo del platino es limitado. En el caso particular del sistema Rh/Cu^{2+} , la oxidación de adátomos de Cu se superpone con la etapa inicial de la electroadsorción de oxígeno, por lo que no se excluye la posibilidad de que el proceso UPD de Cu puede ser afectado por la existencia de trazas de óxidos superficiales de Rh [9,97].

3.4. Antecedentes sobre el comportamiento electroquímico de electrodos de Rh y depósito a subpotencial de Cu.

Entre los metales del grupo del platino, el rodio es caracterizado por su dureza, baja resistencia a la electricidad y sus propiedades catalíticas. El principal uso de rodio es como agente de aleación con platino, el cual encuentra aplicaciones en la industria automotriz y eléctrica, refinado del petróleo, cerámicas y joyería [98]. El interés de estudio en ese elemento, por diversos grupos de electroquímica, se ha generado por la significativa aplicación de Rh en catálisis heterogénea, (la cual es superada por Pt [99,100]); perspectivas de uso en electrocatálisis de celdas de combustible [12] e investigaciones de nuevos electrocatalizadores a base de rodio [13]. Por lo tanto, los estudios electroquímicos de rodio [103], pueden ser de beneficio en áreas como electrocatálisis, particularmente, como electrocatalizadores binarios [12,14], depósito de metales y aleaciones [101,102] y en la industria electrónica.

El interés fundamental en ésta investigación, como se ha comentado anteriormente, es elucidar la influencia de óxidos superficiales de Rh sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu. Por lo tanto, en esta sección se describen las propiedades electroquímicas de electrodos de rodio, haciendo énfasis en sus propiedades de electrosorción de oxígeno y estudios relacionados con el depósito a subpotencial de Cu, lo cual constituye, propiamente, los antecedentes específicos del sistema de estudio (Rh/Cu²⁺), en esta investigación.

3.4.1. Diagrama de Pourbaix del sistema rodio-agua.

El diagrama potencial-pH en la Fig. 11, corresponde al diagrama de Pourbaix del sistema Rh-H₂O reportado en el “*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*” [80].

El diagrama representa las condiciones del equilibrio termodinámico del sistema rodio – agua a 25°C, en términos de potencial-pH, el cual toma en cuenta los límites de predominio relativo de sustancias disueltas, el dominio relativo de estabilidad de sustancias sólidas y de la solubilidad de sustancias sólidas.

El reporte correspondiente señala que los iones de rodio: Rh⁺, Rh⁺⁺, Rh⁺⁺⁺ y RhO₄⁻ probablemente no existen en solución como tal; las fórmulas son atribuidas a ciertas sales simples de rodio sólo en estado sólido; al contacto con agua ellas son convertidas inmediatamente en

complejos. El rodio tiene una gran capacidad para formar iones complejos con amonio, halógenos, cianuros y nitritos.

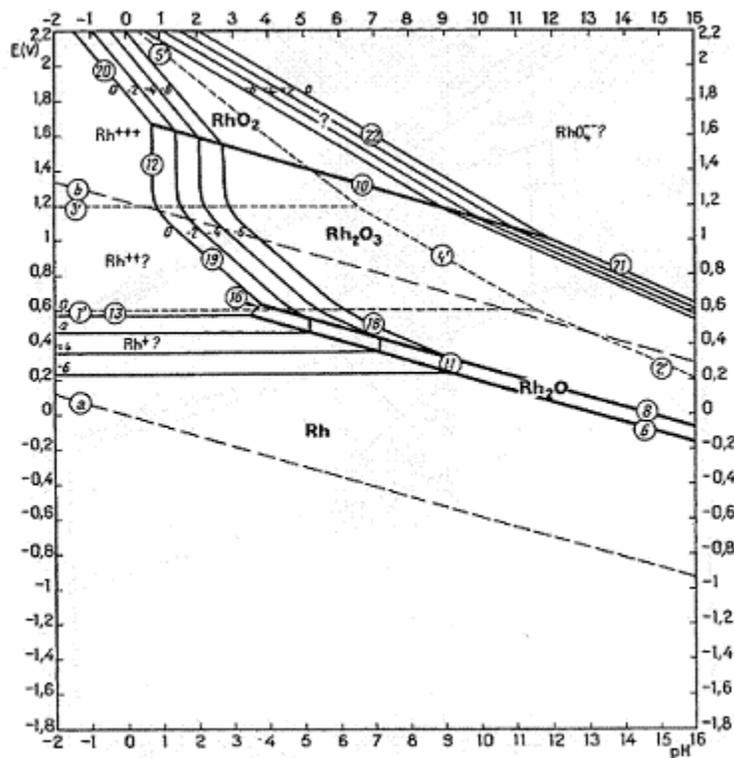


Fig. 11. Diagrama de equilibrio potencial – pH del sistema rodio-agua a 25 ° C, [Ref. 80].

Con respecto a los óxidos, el Rh_2O es insoluble en ácidos y agua regia; el RhO es termodinámicamente inestable con respecto a Rh_2O y Rh_2O_3 , y puede descomponerse para dar una mezcla de esos dos óxidos. El Rh_2O_3 anhidro es también insoluble en ácidos y en soluciones muy alcalinas.

En el dominio de pH ácidos y en el intervalo de potencial de la estabilidad termodinámica del agua, que corresponde a las condiciones experimentales de nuestro sistema, el diagrama potencial-pH, predice la existencia de Rh metálico y la formación de Rh_2O y Rh_2O_3 como posibles especies de óxido de rodio. El diagrama de Pourbaix, potencial-pH resulta una herramienta útil porque representa una aproximación valiosa que permite visualizar cuales son las especies químicas predominantes bajo determinadas condiciones de potencial-pH.

3.4.2. Comportamiento electroquímico de electrodos de rodio policristalino.

Las propiedades electroquímicas de rodio y particularmente, los procesos de electroadsorción–electrodesorción de hidrógeno y oxígeno, han sido estudiados generalmente por curvas de carga catódica, medidas de capacitancia diferencial de la doble capa y barrido de potencial triangular [103]. El comportamiento electroquímico de Rh es similar con aquel de Pt. En medio ácido el voltamperograma de Rh exhibe tres regiones de potencial características: la región de electroadsorción de hidrógeno, la región de carga de la doble capa y la región de electroadsorción de oxígeno, como se observa en el voltamperograma de Rh en H_2SO_4 1 M a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (40 mV s^{-1}) en la Fig. 12.

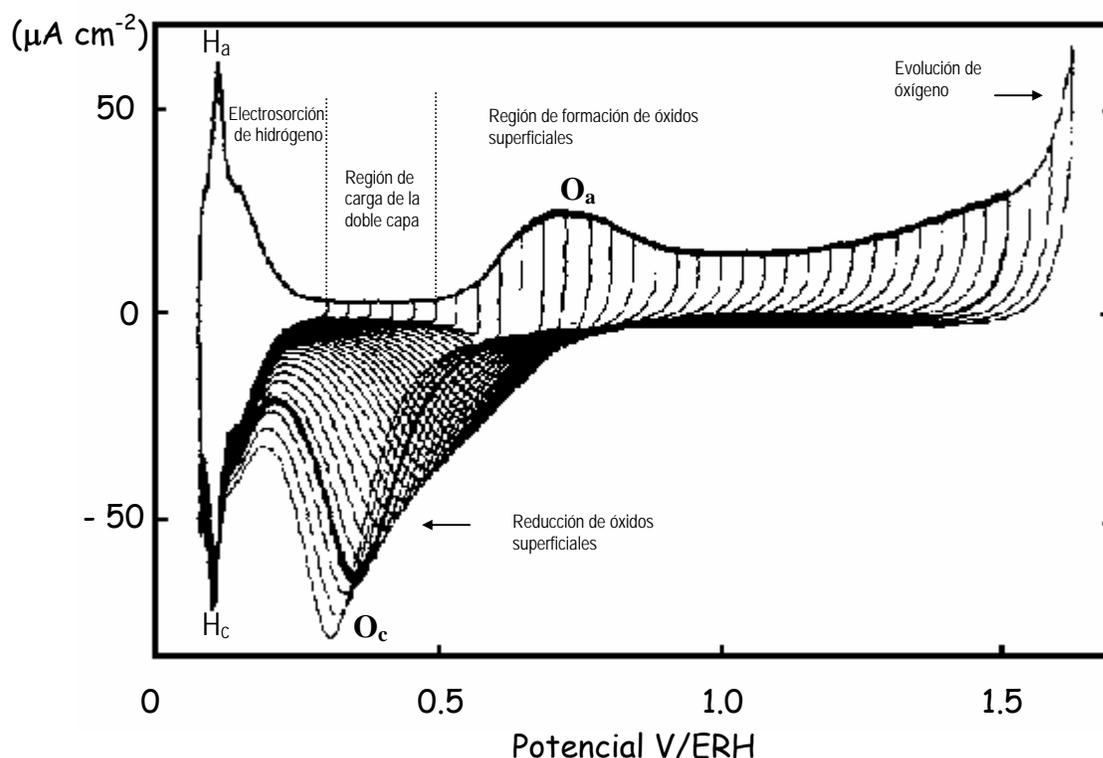


Fig. 12. Voltamperograma de un electrodo de Rh policristalino en H_2SO_4 1 M, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 40\text{ mV/s}$ [Ref. 20].

La electroadsorción–electrodesorción de hidrógeno sobre Rh se caracteriza por los picos simétricos respecto al eje de potencial; H_c (pico catódico) y H_a (pico anódico), alrededor de 0.1 V, los cuales van acompañados por un hombro hacia potenciales más positivos. El hombro que acompaña al pico principal de electroadsorción de hidrógeno (H_c) y al de electrodesorción (H_a),

ha sido asociado con la adsorción y desorción de hidrógeno en sitios activos de alta energía, mientras que los picos H_c y H_a , con la adsorción y desorción de hidrógeno a partir de los sitios activos de baja energía, respectivamente. Comparativamente con platino, el intervalo de potencial donde se produce la electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno en rodio, es más estrecho que aquel de platino [20]. En rodio la mayor proporción de hidrógeno adsorbido es enlazado débilmente. Estudios de electroadsorción de hidrógeno en rodio, han sugerido que a bajos recubrimientos obedece una isoterma de Freundlich y con altos recubrimientos sigue una isoterma Frumkin [20].

La adsorción de hidrógeno sobre rodio, al igual que en platino, es afectada por la composición del electrolito; los iones haluro inhiben la adsorción y disminuyen el calor de adsorción, los iones sulfato, son también adsorbidos sobre rodio, y los voltamperogramas cambian con la concentración de ácido sulfúrico. La región de hidrógeno se ensancha en soluciones alcalinas y el calor de adsorción se incrementa [20]

El proceso de electrosorción de hidrógeno ha sido utilizado para estimar parámetros de superficie de electrodos de rodio, como área real y factor de rugosidad [20]. El método consiste en integrar, sobre el voltamperograma, la carga catódica de hidrógeno, Q_H , hasta 0.07 V, potencial al cual la carga de hidrógeno adsorbido corresponde a una fracción de recubrimiento de 0.59 [104]. El cociente de Q_H entre la fracción de recubrimiento por hidrógeno ($\theta = 0.59$) es igual a la carga de hidrógeno a la saturación o recubrimiento de hidrógeno a la monocapa, $Q_{H,s}$. La conversión de $Q_{H,s}$ en área real se obtiene a partir de la estequiometría de adsorción de H:Rh y del estándar convencional que establece la relación de carga por unidad de área. Se ha sugerido que la estequiometría Rh:H es 1:1 [104] y el estándar convencional para Rh policristalino de con el plano preferencial (100) es $221 \mu\text{C cm}^{-2}$ [105]. Por lo tanto, el área real (A_r) de electrodos de Rh se obtiene de la relación de $Q_{H,s} (\mu\text{C})/221 \mu\text{C cm}^{-2}$.

De acuerdo con el voltamperograma de la Fig. 12, en el barrido de potencial en dirección positiva, se observa una región de potencial (0.3 – 0.5 V) donde la corriente que fluye es mínima, y corresponde a la región de carga de la doble capa. La adsorción de oxígeno comienza alrededor de 0.5 V, y se desarrolla en una amplia región de potencial; entre 0.6 y 0.9 V se produce un pico anódico ancho (O_a), característico de la primera etapa de oxidación superficial; la oxidación continua durante el barrido de potencial en dirección positiva y la corriente se

incrementa progresivamente hasta 1.5 V. Más allá de 1.5 V la corriente muestra un aumento brusco debido a la corriente de evolución de oxígeno.

La reducción de óxidos superficiales se produce durante el barrido de potencial en dirección negativa y se caracteriza por un solo pico catódico (O_c) que se origina desde 0.7 V y cuyas características del potencial de pico y corriente de pico dependen marcadamente, del límite superior de potencial impuesto, como se observa en la Fig. 12.

Las características generales i - E de los procesos de electrosorción de H y O en Rh son similares con aquellos de platino; sin embargo, el rodio exhibe ciertas particularidades que lo hacen diferente del platino, entre las cuales se mencionan las siguientes:

- El intervalo de energías de adsorción de H sobre Rh es más estrecho que en platino
- La región de potencial de la doble capa, también resulta más estrecha que en platino y,
- El proceso de electrosorción de oxígeno se origina a potenciales menos positivos que en platino.

La electroreducción de óxidos superficiales de rodio exhibe un traslape importante con la electrosorción de hidrógeno, el cual es más significativo cuando el límite superior de potencial es más positivo.

El rodio es sensible a los cambios de concentración de ácido sulfúrico, por ejemplo, la adsorción de oxígeno se desplaza hacia potenciales positivos por 0.2 V en un cambio de concentración de 1 a 7.5 M [106]. Los haluros inhiben la adsorción de oxígeno, pero tienen un efecto menos pronunciado que sobre la adsorción de oxígeno en platino [106]. En medio alcalino se ha mostrado que la adsorción de oxígeno comienza a potenciales menos positivos que en soluciones ácidas [107].

Se ha observado que al evaluar las cargas de oxidación Q_{ox} y de reducción Q_{red} a diferentes potenciales sobre el voltamperograma, la carga de oxidación Q_{ox} es siempre mayor que la carga de reducción, Q_{red} . Woods y col. [108], demostraron mediante técnicas analíticas

directas y coulombimetría, que la disolución de Rh es el factor principal, responsable del desbalance de carga.

Pallota y col. [109], observaron que la diferencia de carga ($Q_{\text{ox}}-Q_{\text{red}}$) incrementa a medida que el límite superior de potencial (E_U) es más positivo. Ellos explican ese comportamiento, considerando la electro-disolución de rodio y la disolución química parcial de especies electroadsorbidas y reacciones químicas redox entre especies adsorbidas, las cuales son electro-reducidas parcialmente durante el barrido de potencial en dirección negativa. Los autores señalan que la electro-reducción parcial de esas especies es responsable del traslape del proceso de electrodesorción de O y electroadsorción de hidrógeno [109].

La adsorción de oxígeno a potencial constante fue estudiada por Rand y Woods [108], la variación del recubrimiento de oxígeno con el potencial fue estimado de la relación: $Q_o/2Q_H$, donde Q_o corresponde a la carga asociada con el oxígeno adsorbido a cierto potencial y Q_H es la carga catódica asociada al hidrógeno adsorbido en el potencial 0.07 V. Ellos encuentran que el recubrimiento por oxígeno alcanza un valor límite máximo, que es independiente del tiempo de polarización y por analogía con platino concluyen que la estequiometría de O : Rh es de 1:1 en el potencial de 1.2 V [104].

Pallota y col [109], reportaron el estudio potenciodinámico de la interfase Rh/H₂SO₄ en el intervalo de potencial de los procesos de electroadsorción-electrodesorción de H y O. Ellos encontraron que la electroadsorción-electrodesorción de oxígeno involucra la formación de diferentes especies superficiales. Los primeros estados de la reacción de oxidación son interpretados a través de una transferencia de carga rápida que involucra la formación de especies OH adsorbidas, las cuales sufren reacciones químicas y electroquímicas que producen diferentes especies que contienen oxígeno.

3.4.3. Proceso de formación de óxidos superficiales en electrodos de Rh.

Pallota y col. [109], indican que desde un punto de vista termodinámico, las reacciones de electroadsorción de oxígeno podrían estar relacionadas a los potenciales estándar de equilibrio (E°) de las siguientes reacciones electroquímicas, que involucran diferentes óxidos de rodio [80]:



Incluyendo el equilibrio químico que asocia la desproporción de especies Rh(II) en especies de Rh(I) y Rh (III) de acuerdo con la siguiente reacción:



por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico tres posibles estequiometrías pueden ser asociadas con compuestos del tipo Rh-O: RhO, Rh₂O y Rh₂O₃. Sin embargo, los autores consideran que esas estequiometrías caracterizan compuestos masivos y no pueden ser aplicadas estrictamente a especies superficiales, generadas a través de procesos de electroadsorción.

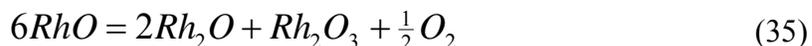
A partir del estudio potenciodinámico de Rh en H₂SO₄, Pallota y col. [109], encuentran que al potencial $E_{sa} = 1.2 \text{ V}$, se define la transición entre dos porciones lineales de la curva Q_{ox} vs E, lo que implica la transición entre dos especies de Rh-O con estequiometría diferente. Ellos sugieren que el potencial E_{sa} debe estar relacionado con la formación de la monocapa de especies que contienen oxígeno, la cual podría tener una estequiometría Rh-O de 1:1 como en el caso de Pt [20]. No obstante, al considerar la pobre estabilidad de la especie RhO, los autores sugieren que la transformación a Rh₂O y Rh₂O₃ como especies superficiales es factible de acuerdo con la reacción (34), por lo tanto, la concentración de esas especies en superficie puede depender de las condiciones de perturbación aplicadas a la interfase y de la constante de velocidad de la ecuación (34).

El desbalance de carga entre Q_{ox} y Q_{red} de la electroadsorción y electrodesorción de oxígeno sobre rodio, se incrementa con valores más positivos de potencial, como ha sido observado por diferentes autores [108,109]. Pallota y col. [109], sugieren que ese

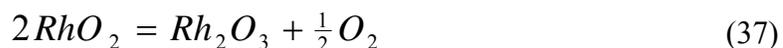
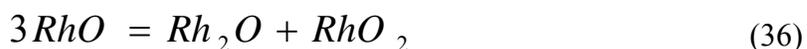
comportamiento puede ser explicado a través de la ocurrencia de otros procesos menos importantes, adicionales a la electroadsorción de O:

- Electro-disolución parcial de Rh
- Posible electro-disolución directa de Rh a Rh(IV)
- Disolución química parcial de especies electro-adsorbidas
- Reacciones químicas redox entre especies electro-adsorbidas.

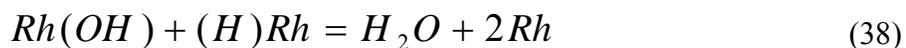
De acuerdo con los resultados de Pallota y col. [109], el incremento en la concentración de ácido sulfúrico favorece la disolución química de la película que contiene oxígeno sobre Rh, pero el efecto es más intenso que el observado en Pt [108], y la disolución química contribuye en una mayor extensión cuando el límite superior de potencial excede de $E_{sa} = 1.2V$ y la velocidad de barrido de potencial disminuye. Ellos indican que la disolución puede ser explicada a través de las reacciones químicas de Rh en soluciones acuosas [110]. Donde la reacción global:



puede ser extendida a la interfase electroquímica. Rh_2O_3 es la especie estable de mayor valencia producida por la reacción de desproporción. De acuerdo con Pallota y col. [109], la formación de Rh_2O_3 , con la reacción (35) puede involucrar la siguiente secuencia de reacciones [110]:

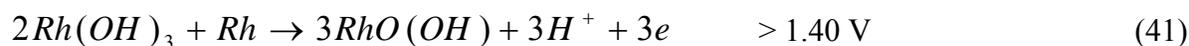
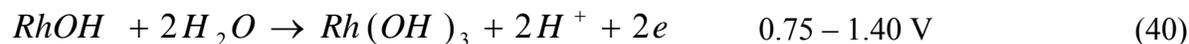


De forma que si la reacción (35) procede en cierta extensión, entonces mientras la reacción anódica produce RhO, la reacción catódica involucra la electroreducción de Rh_2O y Rh_2O_3 . A partir del análisis de las diferencias de carga en función del potencial, los autores concluyen que la posible formación de especies de oxígeno electro-adsorbido son sólo parcialmente electro-reducidas durante el barrido de potencial en dirección negativa, lo cual tiene una estrecha relación con las regiones de potencial donde se produce el traslape entre la electrodesorción de oxígeno y electroadsorción de hidrógeno, con la posibilidad de que otras reacciones ocurran entre las diferentes especies superficiales dentro del intervalo de potencial en el cual su coexistencia viene a ser factible. Los autores señalan que la reacción posible es :

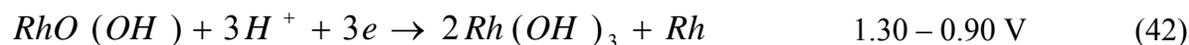


que involucra la reducción química de especies de O electro-adsorbido por trazas de adátomos de H que permanecen sobre la superficie. Wasberg y Horanyi [110], desarrollaron el análisis matemático de las curvas i-E en la región de doble capa y argumentan a favor de la coexistencia de H y OH quimisorbido con bajos recubrimientos sobre rodio.

A diferencia de lo que otros autores han señalado previamente, Jerkiewicz [67, 153], ha sugerido que la electrooxidación de rodio se produce con la formación de hidróxidos. En base a sus resultados del estudio electroquímico y XPS de la interfase Rh/H₂SO₄ 0.5 M propone que el crecimiento de la primera capa de óxido sobre Rh procede en el intervalo de potencial de 0.55 a 1.40 V, e involucra dos etapas: Una entre 0.55 y 0.75 V con la formación de RhOH y otra entre 0.75 y 1.40 V con la formación de Rh(OH)₃. Más allá del potencial de 1.40 V, sugiere la formación de RhO(OH). Las correspondientes reacciones de formación son las siguientes:



Jerkiewicz [67,153], enfatiza que aún cuando el desarrollo del óxido procede en tres etapas, el proceso de reducción involucra solo dos etapas:



Investigaciones sobre el crecimiento de óxidos superficiales en Rh bajo condiciones potencioestáticas con E_{pol} desde 0.80 hasta 2.40 V y t_{pol} hasta de 10⁴ s, demuestran que la capa de Rh(OH)₃ crece hasta un espesor límite de 3 monocapas, y que ésta se encuentra entre Rh y una película externa de RhO(OH) [67,153]. De acuerdo con los resultados de Jerkiewicz [67], las

gráficas de $1/Q_{ox}$ vs $\log t_{pol}$, muestran linealidad tan pronto como la densidad de carga del óxido excede el valor correspondiente a una monocapa de $Rh(OH)_3$, indicando que el proceso es limitado por la velocidad de escape de Rh^{3+} desde la interfase Rh/Oxido. El crecimiento de capas delgadas de óxido sobre Rh (películas de óxido a la monocapa) bajo condiciones de E_{pol} entre 0.7 y 1.4 V y t_{pol} hasta 10^4 s, son logarítmicas con el tiempo. Esas observaciones indican que la cinética de crecimiento puede ser limitada por el mecanismo de intercambio de lugar o por el tunelaje de electrones a través del óxido. Sin embargo, el segundo mecanismo implica que la cantidad de la película de óxido debería ser independiente de la temperatura, ya que el tunelaje de electrones no depende de la temperatura [67]. Debido a que el crecimiento de la monocapa de óxidos sobre Rh es dependiente de la temperatura, se concluye que la formación inicial de $Rh(OH)_3$ procede a través de un mecanismo de intercambio de lugar entre el metal y oxígeno.

La determinación de especies Rh-Oxígeno, producidas a diferentes potenciales es aún incierta debido a que no existe un acuerdo general entre los resultados publicados por diferentes autores. Esta situación no solo se presenta en el caso de electrodos de Rh, sino también en otros electrodos de metales nobles. Por lo tanto, la información que se tiene respecto al proceso de formación de óxidos superficiales requiere ser considerada con precaución.

3.4.4. Estudios relacionados con el depósito a subpotencial de Cu en electrodos de Rh.

La revisión bibliográfica sobre el estudio del fenómeno UPD en electrodos de Rh, muestra que el número de artículos publicados hasta ahora, es relativamente escaso en comparación a otros sustratos como Pt y Au. Consecuentemente, el conocimiento del fenómeno UPD de metales en electrodos de Rh se encuentra menos desarrollado que en otros sustratos de metales nobles. El estudio del UPD de Pb [26], Ag [84,111,112] y Cu [9,97,113-118] en electrodos de Rh ha sido reportado; sin embargo, ningún estudio sistemático se ha desarrollado sobre los efectos asociados con la presencia de óxidos superficiales. Considerando la importancia fundamental de conocer cómo pueden influir los óxidos superficiales al proceso de depósito a subpotencial de metales, el presente trabajo se ha enfocado al estudio del sistema Rh/Cu^{2+} , con la perspectiva de elucidar la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu.

Entre los primeros trabajos publicados sobre el sistema Rh/Cu²⁺, Lapa y col. [113], reportaron el estudio por métodos potenciodinámicos y medidas de resistencia del depósito de Cu sobre electrodos de Rh policristalino en H₂SO₄ 0.5 M + CuSO₄ xM (x = 1x10⁻⁴ hasta 3 x 10⁻²). De acuerdo con sus resultados de voltamperometría, la oxidación de adátomos de Cu a partir de Rh, fue caracterizada por un sólo pico anódico en 0.64 V. Observaron que la adsorción de Cu sobre Rh inhibe la adsorción de hidrógeno. Con la relación de cargas asociada con el Cu desorbido y la electrosorción de hidrógeno, estiman la estequiometría de sustitución de Cu por hidrógeno, con una correspondencia H:Cu de 1:1, como en el caso de adsorción de Cu sobre Pt [114], consecuentemente, asumen que la carga necesaria para la disolución de una monocapa de adátomos de Cu es de 420 μC cm⁻².

A partir de medidas de resistencia Cu/Rh [113], observan que los adátomos de Cu provocan un decremento significativo en la resistencia del electrodo, similar con el observado con Cu sobre Pt [115]. Ese comportamiento fue adjudicado al paso de los electrones de valencia de los adátomos de Cu a la banda de conducción de Rh, lo cual provoca un incremento en el número de electrones libres de la película y como resultado disminuye su resistencia. Para potenciales más positivos de 0.78 V, observan que las medidas de resistencia de Rh en presencia y en ausencia de Cu²⁺ son similares, por lo tanto, sugieren que en esos potenciales la desorción de Cu es completa.

A partir de las curvas del grado de recubrimiento por Cu, θ_{Cu} , en función del potencial de depósito ($\theta_{Cu} = f(E)$) con diferentes concentraciones de CuSO₄, encuentran que las curvas $\theta_{Cu} = f(E)$ se desplazan hacia potenciales positivos con el incremento en la concentración de CuSO₄, aproximadamente 33 mV cuando la concentración de Cu²⁺ se modifica en un factor de 10, como se ha observado en el sistema Pt/Cu²⁺ [115]. De la relación entre el potencial y el recubrimiento por adátomos de Cu dado por la ecuación:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{\gamma\theta_{Me}} \quad (44)$$

donde $a_{Me^{z+}}$ es la actividad del ión metálico y γ es el coeficiente de actividad de los adátomos, encuentran que los coeficientes de actividad de los adátomos, a recubrimiento constante, no son

dependientes del potencial del electrodo, con lo cual apoyan su hipótesis de que el Cu es adsorbido en forma neutra.

Para concentraciones altas de Cu^{2+} , observan sobre las curvas $\theta_{\text{Cu}} = f(E)$ que el recubrimiento con adátomos de Cu es ligeramente mayor que uno. Ellos sugieren que el origen de ese exceso de carga puede ser originado por el equilibrio de la reacción siguiente:



que da lugar al incremento en el número de iones de Cu univalente en la proximidad del electrodo. Por consiguiente, la desorción de adátomos puede ser acompañada por la oxidación de Cu^{+} a Cu^{2+} , lo que induce una sobreestimación de la carga utilizada para remover los adátomos de Cu. Adicionalmente, encuentran una dependencia lineal entre θ_{Cu} con el $\log(c_{\text{Cu}^{2+}})$, en la región moderada de valores de recubrimiento y sobre la base de este resultado, ellos sugieren que la adsorción de cobre sobre rodio se describe formalmente por la isoterma de Temkin:

$$\theta_{\text{Cu}} = a + \frac{1}{f} \ln(c_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (46)$$

con el factor de heterogeneidad f de aproximadamente 10, que resulta menor que el obtenido en el sistema Cu/Pt ($f = 28$) [115].

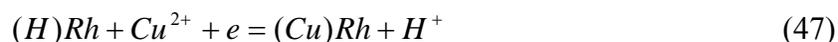
Parajon y col.[9], reportaron el estudio potenciodinámico del depósito a subpotencial de cobre sobre electrodos de Rh policristalino, en H_2SO_4 1 M con concentraciones de CuSO_4 relativamente bajas ($10^{-5} \text{ M} \leq x \leq 10^{-3} \text{ M}$) y en el intervalo de temperaturas de 25 a 80°C. De acuerdo con sus resultados, ellos indican que la electroformación de la monocapa de Cu es un proceso complejo que involucra múltiples estados de adsorción.

A diferencia de los resultados de Lapa y col. [113], Parajon y col. [9], muestran que el perfil potenciodinámico de la disolución oxidativa de la monocapa de Cu, se caracteriza por dos picos anódicos, localizados en 0.48 y 0.58 V los cuales son asociados con la electrodesorción de Cu enlazado débil y fuertemente, respectivamente. La disolución oxidativa de Cu masivo fue asociada con el pico anódico localizado en 0.28 V. El recubrimiento en multicapas fue observado antes de alcanzar el recubrimiento a la monocapa

Ellos observaron que el crecimiento de Cu en multicapas empieza cuando el grado de recubrimiento superficial por átomos de Cu excede de 0.8. El grado de recubrimiento por Cu fue estimado de la relación 1:1 entre átomos superficiales de Rh y Cu, por lo cual afirman que la formación de la monocapa y el crecimiento de multicapas puede ocurrir simultáneamente durante el proceso de electroadsorción. De acuerdo con sus condiciones experimentales, ellos indican que inducen el UPD de Cu sobre una superficie de Rh libre de especies oxidadas y consecuentemente, las cantidades iniciales de Cu UPD inhiben los primeros estados de oxidación superficial del electrodo de Rh.

Parajon y col. [9], analizaron el efecto de la temperatura sobre el proceso UPD de Cu. El incremento en la temperatura provoca una redistribución de cargas entre los picos anódicos de la electrodisolución de adátomos de Cu y desplaza los potenciales de pico hacia valores menos positivos. Considerando un proceso simple de electrosorción irreversible [116] y la dependencia de los potenciales de pico (referidos al potencial de pico de oxidación de Cu masivo) en función de la temperatura, determinan la energía de activación aparente para la disolución oxidativa de las dos especies de Cu UPD: $\Delta G_{i,H}^\ddagger = 52.0 \pm 0.4 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Parajon y col. [9], sugieren una estequiometría de desplazamiento de Cu por H, 1:1 de acuerdo con la siguiente ecuación:



tomando en cuenta que el radio atómico de Cu (1.28 Å) es más pequeño que el Rh (1.34 Å).

De la relación de carga de oxidación de Cu en función del tiempo de depósito a potencial constante, encuentran que la monocapa de Cu es formada completamente antes de que el recubrimiento de adátomos de H alcance el valor cero. Por otra parte, de la relación entre la carga de adátomos de H y carga de la monocapa de Cu encuentran un factor de 0.57, que implica que la reacción (47) no se obedece exactamente, ya que debería esperarse una pendiente de 0.50. Esa diferencia fue explicada tentativamente en términos de una interacción que podría producir un impedimento parcial de la reacción (47) o una distribución de la red del metal substrato cuando cambia átomos de H con átomos de Cu. Al considerar la carga total de Cu (incluyendo más de una monocapa) con el incremento en el tiempo de depósito, observaron que la cantidad de adátomos de H resultó ser mayor que la esperada. Esto llevó a los autores a sugerir que los

átomos de H se encuentran ocluidos en la red de Rh durante tiempos prolongados de polarización catódica, o bien, que los adátomos de Cu, relacionados con la monocapa son activos para retener una fracción de adátomos de H. Esto implica que el crecimiento de multicapas de Cu ocurre a pesar de que los adátomos de H están presentes sobre Rh o (aunque, menos probable) sobre la monocapa de Cu.

Pallota y col. [9], hacen énfasis en que a diferencia del sistema Cu/Pt [39,40,116,117], el UPD de Cu sobre Rh ocurre en una región de potencial donde hay una influencia parcial de electroadsorción de oxígeno sobre el sustrato. Por lo tanto, no descartan que el proceso de formación de la monocapa de Cu sobre Rh es influenciada por la presencia de especies de oxígeno adsorbido.

Furuya y Motoo [111], determinaron por vía electroquímica el número de sitios ocupados por átomo de diferentes adsorbatos en sustratos policristalinos de Ir y Rh. Para Cu adsorbido sobre electrodos de Rh encontraron una correlación 1:1.

Shingaya y col. [118], reportaron el estudio de la adsorción de aniones (HSO_4^- , ClO_4^-) sobre de electrodos de Pt(111) y Rh(111) por espectroscopia de absorción y reflexión infrarroja (IRAS). Establecen una comparación entre la adsorción de aniones en superficies limpias y modificadas por Cu adsorbido. A partir de sus resultados ellos concluyen que no solo los aniones HSO_4^- sino también los ClO_4^- son adsorbidos sobre las superficies de Pt(111) y Rh(111) libres de Cu y modificados con Cu; que las interacciones de HSO_4^- o ClO_4^- con los electrodos de Pt(111) y Rh(111) son muy similares y que el cobre depositado a subpotencial sobre la superficie de Pt(111) o Rh(111), procede por intercambio de aniones con iones Cu^{2+} .

Horányi y col. [97], reportaron el estudio de la adsorción de iones HSO_4^- (SO_4^{2-}) y Cl^- durante el curso de la formación y disolución de la monocapa de adátomos de Cu en electrodos rodizados, por la técnica de radiotrazas y voltamperometría cíclica. Ellos encuentran que no hay un cambio significativo en la aparente adsorción de aniones durante la formación de la adcapa de Cu y no hay necesidad de tomar en cuenta la adsorción del anión para el cálculo del balance de carga, a pesar de que la adsorción del anión sobre la superficie de la adcapa de adátomos es significativa. Al igual que Pallota y col. [9], ellos indican que el UPD de Cu interfiere en cierta extensión con la adsorción de oxígeno. Sin embargo, en sus experimentos ellos minimizan la adsorción de oxígeno utilizando concentraciones altas de ácido y cobre.

De la información que se ha descrito arriba, es claro que existe un consenso en cuanto a la estequiometría de adsorción de Cu sobre Rh; el bloqueo de sitios activos de Rh por adátomos de Cu, que inhiben la adsorción de H, Sin embargo, aún no hay una explicación satisfactoria sobre las primeras etapas del depósito masivo de Cu con presencia de H adsorbido. Se ha sugerido que los adátomos de Cu se adsorben con descarga total, es decir como especies neutras y que la adsorción de Cu inhibe los primeros estados de la oxidación superficial del electrodo. Se sospecha que el UPD de Cu interfiere con el proceso de electrosorción de oxígeno, y no hay información precisa sobre los efectos de óxidos superficiales. Por consiguiente es necesario profundizar en estudios del UPD de metales en electrodos de Rh a fin de comprender sus propiedades de electrosorción y electrocatalíticas.

4. Problema central e hipótesis de trabajo

4. El problema central e hipótesis de trabajo.

En base a la información que se ha planteado en los antecedentes, es evidente que el proceso de depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Rh se ha enfocado, principalmente, a caracterizar el sistema Rh-Cu sin considerar la influencia del estado superficial del electrodo. Algunos autores no descartan la posibilidad de que el proceso UPD de Cu puede ser influenciado por la presencia de óxidos remanentes; sin embargo, ningún estudio sistemático, al respecto, ha sido reportado hasta ahora. La importancia de reconocer los efectos de óxidos superficiales en el proceso UPD de Cu es de interés fundamental en procesos de electroadsorción y especialmente en electrocatálisis. En la presente investigación se plantea el estudio de la influencia de óxidos superficiales de rodio en el proceso de depósito a subpotencial de Cu. Por lo tanto, el problema central en esta investigación es:

Elucidar el efecto de óxidos superficiales en el proceso de formación de la monocapa de Cu (UPD) sobre electrodos policristalinos de Rh.

La descripción de esos efectos se racionaliza al plantear el problema central a través de preguntas simples, que permitan establecer la metodología de estudio:

- ¿El proceso de UPD de Cu sobre electrodos de Rh, interfiere con el proceso de electroadsorción de oxígeno?
- ¿Es posible inducir el acoplamiento de ambos procesos en electrodos de Rh: UPD de Cu y electroadsorción de oxígeno?
- ¿Es posible la coexistencia de Cu y O adsorbidos sobre la superficie de Rh?
- ¿Cuáles son los posibles efectos provocados por especies superficiales de Rh-Oxígeno en el proceso UPD de Cu?
- ¿Qué tipo de interacción puede producirse entre el Cu y oxígeno adsorbido?
- ¿Cómo puede afectar el grado de recubrimiento superficial por oxígeno o el tipo de especie Rh-oxígeno el proceso de UPD de Cu?
- El oxígeno presente en la superficie del electrodo ¿sólo bloquea sitios activos para la adsorción de Cu? o ¿modifica la energía de enlace Cu-Rh?
- ¿Es posible conocer la naturaleza del enlace metal substrato(S)-metal adsorbato (Me) en presencia de especies oxigenadas?
- ¿Es posible identificar el tipo de especie oxigenada que interfiere con el proceso de UPD de Cu?

4.1. Hipótesis de trabajo.

Los aspectos particulares que derivan de las investigaciones relacionadas con el proceso de depósito a subpotencial de metales con interferencia de electrosorción de oxígeno son los siguientes:

- Existen evidencias de que el UPD de metales sobre sustratos del grupo de platino puede trasladarse con el proceso de electrosorción de oxígeno.
- Los factores que pueden inducir el acoplamiento entre ambos procesos – UPD de metal y electrosorción de oxígeno son: Potenciales termodinámicos del par Me/Me^{z+} , suficientemente positivos; significativo desplazamiento del subpotencial y/o bajos valores de potencial en el proceso de oxidación superficial del sustrato.
- Existe evidencia de que el proceso de oxidación superficial en metales del grupo del platino es desplazado por la presencia de adátomos metálicos.
- Se ha sugerido que el comportamiento de adsorción irreversible de adátomos metálicos puede ser inducido por fuertes interacciones entre adátomos metálicos y especies de óxidos superficiales.
- Cuando ambos procesos están acoplados, la marcada histéresis del proceso de electroadsorción – electrodesorción de oxígeno en metales del grupo del platino, hace difícil o imposible analizar ambos procesos de manera independiente.
- Existe la posibilidad de describir procesos acoplados en términos de la valencia de electrosorción mixta.
- De acuerdo con la relación de Kolb y la funciones trabajo de Cu y Rh ($\phi_{\text{Cu}} = 4.70 \text{ eV}$ y $\phi_{\text{Rh}} = 4.99 \text{ eV}$) [113], el valor esperado en el desplazamiento a subpotencial es de 145 mV.
- Estudios relacionados con el UPD de Cu en electrodos de Rh no descartan la posibilidad, de que el proceso de UPD de Cu es influenciado por la presencia de especies de Rh-oxígeno, adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

- Las propiedades de electroreducción de oxígeno en electrodos de rodio, pueden favorecer la interferencia con el UPD de Cu.
- Especies de Rh-oxígeno del tipo Rh(OH), Rh(OH)₃ o productos de reacciones químicas entre especies Rh-Oxígeno en superficie, son especies probables de interferir con el proceso de formación de la monocapa de Cu.

Tomando en cuenta estos hechos y aseveraciones, se puede sugerir, como hipótesis general que:

El depósito a subpotencial de Cu en electrodos de Rh tiene alta probabilidad de ser influenciado por la presencia de óxidos superficiales. Los óxidos superficiales modifican las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie del metal y afectan la transferencia de carga. Por lo tanto, los efectos de la influencia de los óxidos superficiales sobre el proceso UPD de Cu deben ser de carácter energético, estructural y cinético.

Es posible ahora, establecer un pequeño grupo de proposiciones lógicas que pueden ser probadas con la evidencia que arroje un estudio experimental adecuado. Estas suposiciones, constituyen las hipótesis de trabajo y se enumeran a continuación:

- La influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh sobre el proceso UPD de metal depende del grado de oxidación superficial y de la naturaleza de la especie oxidada (**sección 6.3**).
- Es posible inducir el acoplamiento de ambos procesos: electroreducción de oxígeno y depósito a subpotencial Cu, mediante el control electroquímico de la película de óxido superficial (**secciones: 5.1.3; 5.1.6; 6.2.3**).
- El UPD de Cu sobre electrodos de Rh puede ocurrir simultáneamente con la electroreducción de oxígeno y/o en presencia de especies oxigenadas. En el primer caso, los adátomos de Cu y oxígeno deberán competir por los sitios activos, mientras que en el segundo caso, se deberá producir simultáneamente reducción de los iones metálicos y la reducción de especies electro-adsorbidas de O, de tal forma que el metal UPD ocupará los sitios metálicos activos liberados por oxígeno (**sección: 6.2.3**).

- La presencia de especies oxigenadas en la superficie del electrodo deberán modificar las propiedades electrónicas del metal, por lo tanto las energías de enlace entre el metal sustrato – metal adsorbato, deben ser diferentes en ausencia y en presencia de especies electroadsorbidas de oxígeno. El incremento o decremento en la energía de enlace sustrato-adsorbato será dependiente del tipo de especie oxigenada presente en la superficie (**secciones: 6.2.3; 6.3.3**).
- La interacción entre especies oxigenadas y adátomos metálicos puede ser de naturaleza física o química, y será dependiente, fundamentalmente, de la electronegatividad o afinidad electrónica de las especies involucradas (**secciones: 6.2.3; 6.3.3**)
- El proceso simultáneo de reducción de iones metálicos y de especies oxigenadas podría modificar la distribución de sitios activos y por lo tanto, provocar la reestructuración superficial del electrodo (**secciones: 6.2.3; 6.3.3**).

La comprobación de las hipótesis de trabajo se lleva a cabo mediante experimentos diseñados para producir resultados confiables. El diseño experimental consistió, básicamente, de las siguientes etapas:

- Caracterización electrodos de rodio
 - Estudio electroquímico.- Voltamperometría ciclica, voltampermetría de barrido lineal de potencial y polarización potencioestática, que permiten analizar el estudio del comportamiento de óxidos superficiales de rodio, bajo diferentes condiciones de perturbación electroquímica.
 - Estudio con microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM).- La sensibilidad de la técnica a los cambios de masa en el orden de micro y nanogramos, permite analizar los fenómenos superficiales que se producen durante la perturbación electroquímica en términos de los cambios de masa.
 - Aplicación de microscopia fotoelectrónica de rayos X. (XPS).- El método permite identificar especies químicas en superficie.
- Establecer las condiciones de superficie base de electrodos de Rh para estudio del depósito de Cu.
- Estudio electroquímico del UPD de Cu sobre electrodos de Rh parcialmente oxidados, con aplicación de programas potenciodinámicos; potencial-tiempo, para producir y analizar el proceso UPD de Cu sobre superficies de Rh parcialmente oxidadas.
- Aplicación de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo y microscopia fotoelectrónica de rayos-X.

5. Resultados y discusión.

Caracterización de electrodos de rodio policristalino

5. Resultados. Caracterización de electrodos de rodio policristalino.

La caracterización de electrodos de rodio constituye una parte fundamental y necesaria, para establecer las condiciones de superficie base del sustrato, sobre las cuales se lleva a cabo el estudio del proceso de depósito a subpotencial de cobre. La caracterización de electrodos policristalinos de rodio consistió en el estudio potenciodinámico de electrodos de Rh, la caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y el estudio por microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM). Los resultados experimentales se presentan en ese orden.

En todos los experimentos se utilizó como electrodo de referencia un electrodo comercial de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat.), sin embargo, para propósitos de comparación todos los datos son referidos al ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno).

5.1. Estudio electroquímico de electrodos de rodio en H_2SO_4 1 M

El estudio electroquímico de electrodos de rodio consistió en aplicar programas potencial tiempo, siguiendo metodologías bien establecidas para caracterizar electrodos de metales del grupo del platino [20,67,153]. Esto nos permite verificar el comportamiento electroquímico de los electrodos de Rh utilizados en esta investigación; determinar las características particulares de los electrodos de trabajo, como área real de superficie, factor de rugosidad, grado de recubrimiento superficial por especies adsorbidas (hidrógeno y oxígeno), determinar las condiciones de superficie, respecto a la oxidación superficial y su relación con el programa de perturbación aplicado al electrodo.

5.1.1. Voltamperometría cíclica de electrodos de Rh en H_2SO_4 1 M.

La Fig. 13. muestra el voltamperograma cíclico de un electrodo de Rh policristalino (macizo) en H_2SO_4 1 M bajo atmósfera inerte de N_2 , en el intervalo de potencial de 0 y 1.4 V, registrado a 40 mV/s. Sobre el perfil i-E (Fig.13) se observan las tres regiones de potencial características: A) La región de electrosorción de hidrógeno que se produce en $E < 0.3$ V, B) la

región de doble capa entre $0.3 \text{ V} \leq E \leq 0.5 \text{ V}$ y C) la región de electroadsorción de oxígeno o formación de óxidos superficiales en $E \geq 0.5 \text{ V}$.

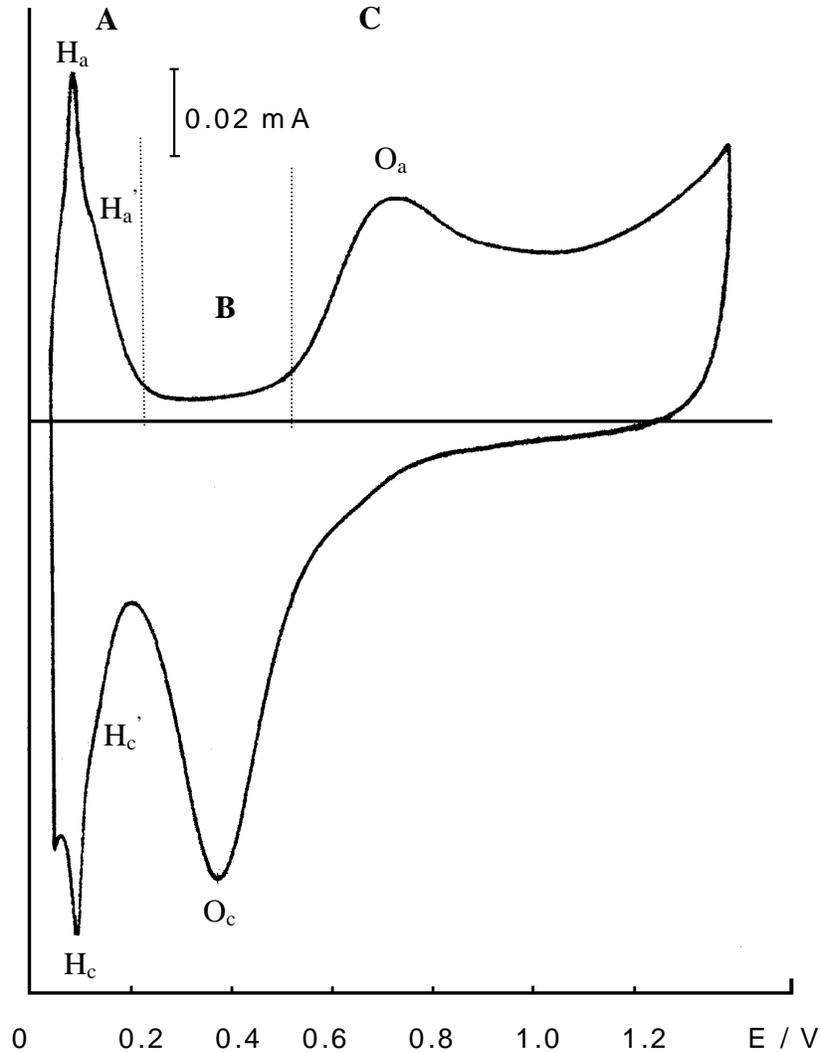


Fig. 13. voltamperograma del electrodo de Rh policristalino en H_2SO_4 1.0 M con atmósfera de N_2 . (dE/dt) = 40 mV/s. A) Región de electroadsorción de hidrógeno, B) Región de carga de la doble capa y C) Región de electroadsorción de oxígeno.

El proceso de electroadsorción de hidrógeno se caracteriza por los picos simétricos (anódico y catódico), alrededor de 0.1 V, acompañados con un hombro hacia potenciales positivos. En el intervalo de potencial de 0.5 y 1.4 V se desarrolla la electroadsorción de oxígeno u oxidación

superficial del electrodo, la respuesta i - E muestra un pico anódico (O_a) alrededor de 0.7 V y una banda en corriente que se extiende hasta el límite superior de potencial (1.4 V), donde la corriente se incrementa. La reducción de óxidos superficiales se produce durante el barrido inverso de potencial y se caracteriza por el pico catódico (O_c) localizado alrededor de 0.4 V. La respuesta corriente potencial en la Fig.13, es consistente con aquella reportada para este tipo de electrodos en las mismas condiciones [20,104,108,109,118].

5.1.2. Determinación del área real y factor de rugosidad de electrodos de rodio.

Un método operativo para determinar el área real y factor de rugosidad de metales nobles ha sido fundamentado sobre la base de las propiedades de electrosorción de hidrógeno y/u oxígeno [20]. El área real del electrodo puede ser determinada a partir del proceso de electrosorción de hidrógeno o de oxígeno. El método consiste en determinar la carga asociada con la monocapa de hidrógeno u oxígeno sobre la superficie del electrodo, previo conocimiento de la estequiometría de adsorción y el estándar convencional de carga por unidad de superficie, el cual se establece en base a la distribución de planos cristalográficos preferenciales en una superficie policristalina [20].

El área real de los electrodos de rodio, utilizados en este trabajo, fue determinada por electrosorción de hidrógeno. El número de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre el metal es proporcional con la cantidad de carga asociada con el H adsorbido (o desorbido), Q_H . Woods y col. [104], han sugerido la estequiometría de adsorción H:Rh; 1:1, en base a resultados reportados en fase gas [119], y por tanto, se asume que un átomo de hidrógeno es adsorbido sobre un átomo de Rh en superficie. De esta forma es posible conocer el número de sitios activos disponibles y el área real del electrodo. La carga Q_H , fue evaluada por integración del área bajo la curva i - E (Fig. 13), entre los límites de potencial de 0.06 y 0.3 V, y corregida por substracción de la carga de la doble capa [104]. Tal corrección se realiza por extrapolación hasta el límite inferior de potencial, E_L , desde la corriente mínima que fluye en la región B, de tal forma que la integral del área bajo la curva del pico anódico H_a y H_a' corresponde a la carga de desorción de H sin contribución por carga de la doble capa. En el potencial de 0.07 V, el recubrimiento por hidrógeno es de 0.59 [104], y la carga de hidrógeno a la monocapa ($Q_{H,s}$) se obtiene a través del

cociente Q_H/θ_H . Finalmente, el área real del electrodo se obtiene de la relación de la carga $Q_{H,s}$ y el estándar convencional de carga por unidad de área, que para Rh policristalino corresponde a $221 \mu\text{C cm}^{-2}$ [104].

La carga Q_H , obtenida del voltamperograma en la Fig. 14 es de:

$$Q_H = 183 \mu\text{C}$$

y la carga de hidrógeno a la monocapa:

$$Q_{H,s} = (Q_H/\theta_H) = (183 \mu\text{C}/0.59) = 310 \mu\text{C}.$$

Por consiguiente, el área real del electrodo es:

$$A_r = (Q_{H,s}/221 \mu\text{C cm}^{-2}) = (310 \mu\text{C} / 221 \mu\text{C cm}^{-2}) = 1.40 \text{ cm}^2$$

El factor de rugosidad del electrodo, estimado por la relación entre el área real respecto al área geométrica es:

$$f = (A_r/A_g) = 8.54$$

Este procedimiento fue aplicado para determinar el área real de los electrodos de Rh utilizados en esta investigación.

5.1.3. Efecto del límite superior de potencial en la oxidación superficial de electrodos de Rh en H_2SO_4 1.0 M

La Fig. 14 a, muestra el voltamperograma de un electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M, registrado a 40 mV/s, de acuerdo con el programa potenciodinámico de la Fig. 14 b. El límite superior de potencial (E_U), fue modificado progresivamente desde 0.3 V hasta 1.4 V con incrementos de 100 mV, mientras que el límite inferior de potencial (E_L), fue invariable, 0.06 V. Este tipo de programas potenciodinámicos, ha sido aplicado comúnmente para analizar el proceso de electrosorción de oxígeno en metales nobles como una función del potencial [20]. El incremento progresivo del límite superior de potencial permite observar las condiciones de potencial en las cuales se origina y se desarrolla el proceso de electroadsorción de oxígeno.

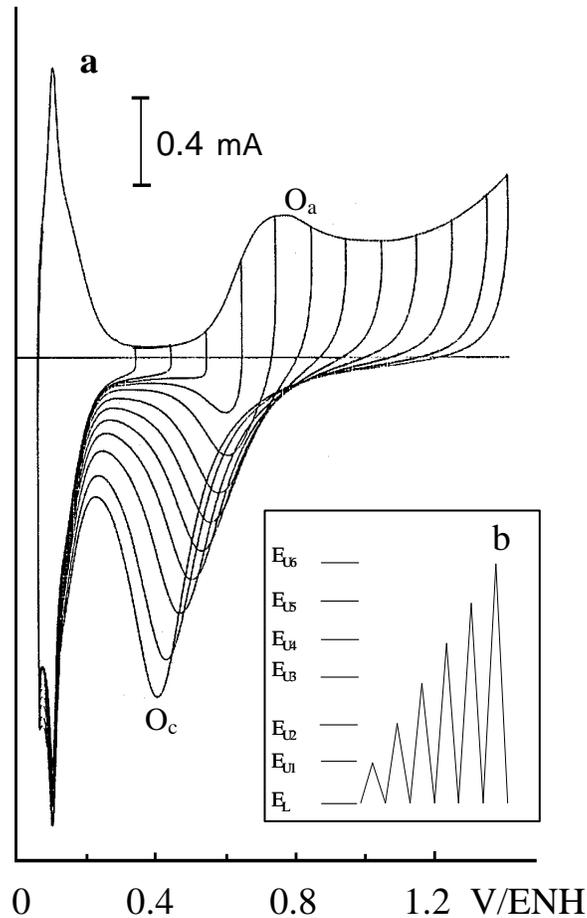


Fig. 14. a) Perfiles potenciodinámicos de Rh en H₂SO₄ 1 M, registrado a 40 mV/s con variaciones en el límite superior de potencial E_U , desde 0.3 V hasta 1.42 V con incrementos de 100 mV. b) Programa potenciodinámico: E_L (límite inferior de potencial) y E_{Ux} (límite superior de potencial variable)

En la Fig. 14 a, se observa que durante el barrido de potencial en dirección positiva, la adsorción de oxígeno en Rh se origina alrededor de 0.5 V, la corriente se incrementa con el incremento en E_U y alcanza un máximo alrededor de 0.7 V (O_a); más allá de 0.7 V la corriente decrece y tiende a incrementar nuevamente hacia el límite superior máximo de 1.4 V. Durante el barrido de potencial en dirección negativa, las características del pico catódico (O_c) asociadas con la desorción de oxígeno, dependen fundamentalmente del valor del potencial E_U . Cuando E_U es menor que 0.7 V, el potencial del pico O_c , $E_{p,Oc}$, se localiza alrededor de 0.6 V; sin embargo, conforme E_U se incrementa, la corriente del pico O_c también incrementa y el potencial de pico $E_{p,Oc}$ se desplaza hacia potenciales menos positivos. Esto indica que los óxidos superficiales

producidos a potenciales más positivos son reducidos a potenciales menos positivos. Por lo tanto, los óxidos superficiales que se producen a potenciales más positivos son más estables que aquéllos producidos con bajos valores de potencial. Woods [20], señala que la adsorción de oxígeno durante el barrido de potencial tiende a ser menos reversible conforme incrementa el potencial y el grado de recubrimiento por oxígeno. Consecuentemente, la reducción de óxidos superficiales tiende a traslapar significativamente la región de adsorción de hidrógeno.

5.1.4. Variación de las cargas Q_{ox} y Q_{red} en función del límite superior de potencial.

La cantidad de oxígeno adsorbido durante el barrido de potencial en dirección positiva y la cantidad de oxígeno desorbido en el barrido de potencial en dirección negativa es proporcional con la cantidad de Q_{ox} y Q_{red} , respectivamente. Las cargas Q_{ox} y Q_{red} fueron evaluadas, por integración de área bajo la curva de los perfiles potenciodinámicos de la figura 14 a. De esta forma se obtiene la variación de Q_{ox} y Q_{red} , en función del límite superior de potencial, como se muestra en la Fig. 15, donde se observa que la cantidad de carga Q_{ox} y Q_{red} se incrementan de forma aproximadamente lineal con el incremento en el potencial E_U .

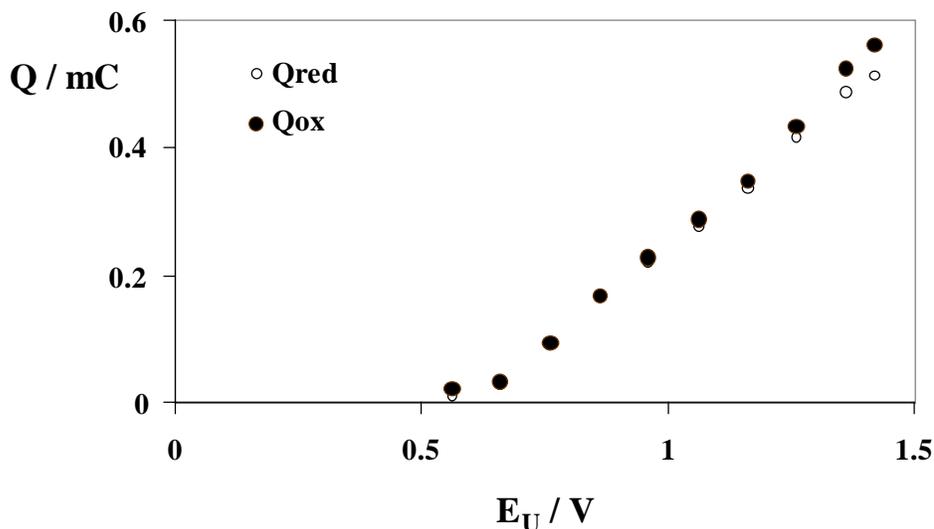


Fig. 15. Variación de la carga Q_{ox} y Q_{red} en función del límite superior de potencial

Las curvas $Q = f(E_U)$ en la Fig. 15, muestra un desbalance de carga entre Q_{ox} y Q_{red} a partir de 1.2 V, el cual es más significativo conforme incrementa el potencial E_U . Woods y col. [108], demostraron que el desbalance de carga Q_{ox} y Q_{red} , en una solución libre de impurezas, es debido fundamentalmente, a la disolución anódica del metal. Sin embargo, Pallota y col. [109], argumentan que además de la disolución del metal es posible que una fracción de especies producidas durante la oxidación superficial, no son reducidas completamente o sufren una reacción química, cuya reducción requiere de menor carga por especie reactante que aquéllas formadas durante la eletroadsorción.

5.1.5. Recubrimiento de la superficie del electrodo de Rh por oxígeno en función del potencial E_U

El grado de recubrimiento superficial de electrodos de Rh por oxígeno fue evaluado a partir de la relación $Q_{ox}/2Q_{H,s}$ [104], donde $Q_{H,s}$, representa la carga asociada con la adsorción de hidrógeno a la monocapa. La relación $Q_{ox}:2Q_{H,s}$ implica que el número de electrones por átomo de oxígeno adsorbido sobre un sitio superficial de rodio es dos con respecto al número de electrones para la adsorción de H, en acuerdo con la estequiometría sugerida de Rh: O de 1:1 [104].

A partir de los valores Q_{ox} obtenidos de la integración de los perfiles potenciodinámicos i - E de la Fig. 14 a, el grado de recubrimiento de rodio por oxígeno fue evaluado. Los valores de $Q_{ox}/2Q_{H,s}$ para los diferentes valores de E_U se presentan en la tabla 2.

El recubrimiento de la superficie del electrodo de Rh por oxígeno incrementa gradualmente conforme incrementa el límite superior de potencial y alcanza un valor cercano a la monocapa en el límite superior máximo de potencial. Por lo tanto, la oxidación producida durante el barrido de potencial en ese intervalo de potencial, produce superficies parcialmente oxidadas.

Tabla 2. Grado de recubrimiento superficial de rodio por oxígeno en función del potencial E_U a partir de $Q_{ox}/2Q_{H,s}$

E_U / V	$Q_{ox}/2Q_{H,s}$
0.56	0.04
0.66	0.05
0.76	0.15
0.86	0.27
0.96	0.37
1.06	0.47
1.16	0.56
1.26	0.70
1.36	0.85
1.42	0.91

*Carga de hidrógeno asociada a la monocapa $Q_{H,s} = 0.30$ mC

5.1.6. Formación de óxidos superficiales en electrodos de rodio por polarización potencioestática.

En esta sección se analiza el comportamiento electroquímico de óxidos superficiales producidos por polarización potencioestática. Los electrodos de Rh en H_2SO_4 1 M fueron polarizados potencioestáticamente, con potenciales de polarización (E_{pol}) comprendidos en el intervalo de 0.5 - 1.42 V. La polarización potencioestática fue analizada como una función del tiempo de polarización (t_{pol}), de acuerdo con el programa potencial-tiempo de la Fig. 16.

Previamente a los experimentos de polarización potencioestática, el electrodo de Rh fue sometido a ciclos continuos de potencial entre E_L y E_U hasta obtener un perfil i - E invariable (sección a, en el diagrama de la Fig. 16). Esto permite asegurar la reproducibilidad en los resultados de polarización del electrodo. La polarización del electrodo en E_{pol} (sección b en el diagrama de la Fig. 16), fue realizada con tiempos crecientes de polarización y la proporción de óxidos superficiales producidos fue cuantificada a través de la curva de reducción de óxidos

superficiales que se obtiene en el barrido de potencial en dirección negativa (sección c en el diagrama de la Fig. 16).

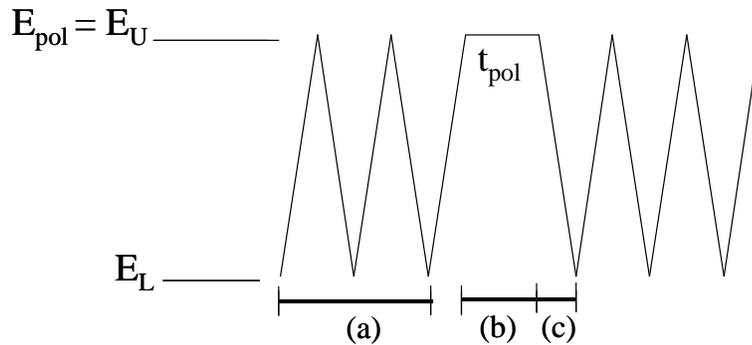


Fig. 16. Programa potenciodinámico aplicado al electrodo de Rh para formación de óxidos superficiales. a) Estabilización del perfil i - E por ciclos de potencial entre E_L y E_U , b) polarización del electrodo en $E_{pol} = E_U$ durante el tiempo t_p y c) reducción de óxidos superficiales por barrido de potencial en dirección negativa.

Las Figs. 17 a y b, muestra los voltamperogramas del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M, que resultan de aplicar el programa potencial-tiempo de la Fig. 16, con potenciales de polarización de 0.96 V (Fig. 17 a) y 1.42 V (Fig. 17 b). El incremento en el tiempo de polarización provoca el incremento en la corriente de pico catódico O_c , así como el desplazamiento del potencial de pico, E_{p,O_c} . Esos efectos son más significativos conforme el potencial de polarización es más positivo, como se observa en los voltamperogramas de las Figs. 17 a y b. El comportamiento observado puede ser explicado tomando en cuenta que durante la polarización del electrodo se produce la formación de óxidos superficiales, la cual se incrementa con el incremento en el tiempo de polarización. Los óxidos superficiales producidos por polarización potencioestática, son reducidos durante el barrido de potencial en dirección negativa. Por lo tanto, el incremento observado en la corriente de pico catódico O_c con el tiempo de polarización, indica que la cantidad de óxidos superficiales reducidos se incrementa con el tiempo de polarización, esto implica que el incremento en el tiempo de polarización produce una mayor cantidad de óxidos superficiales. Adicionalmente, el desplazamiento negativo del pico catódico O_c con el incremento en el tiempo de polarización indica que los óxidos superficiales formados con tiempos de polarización prolongados son más estables que aquellos obtenidos con tiempos de polarización cortos. Esto

sugiere que la naturaleza de los óxidos superficiales depende del tiempo y potencial de polarización. Es importante señalar que el desplazamiento del potencial de pico O_c puede ser inducido por un incremento de la caída ohmica. Sin embargo, en nuestro sistema de trabajo, los efectos provocados por caída ohmica podrían ser de orden despreciable considerando la alta concentración de electrolito soporte (1 M) y magnitudes de corriente relativamente bajas.

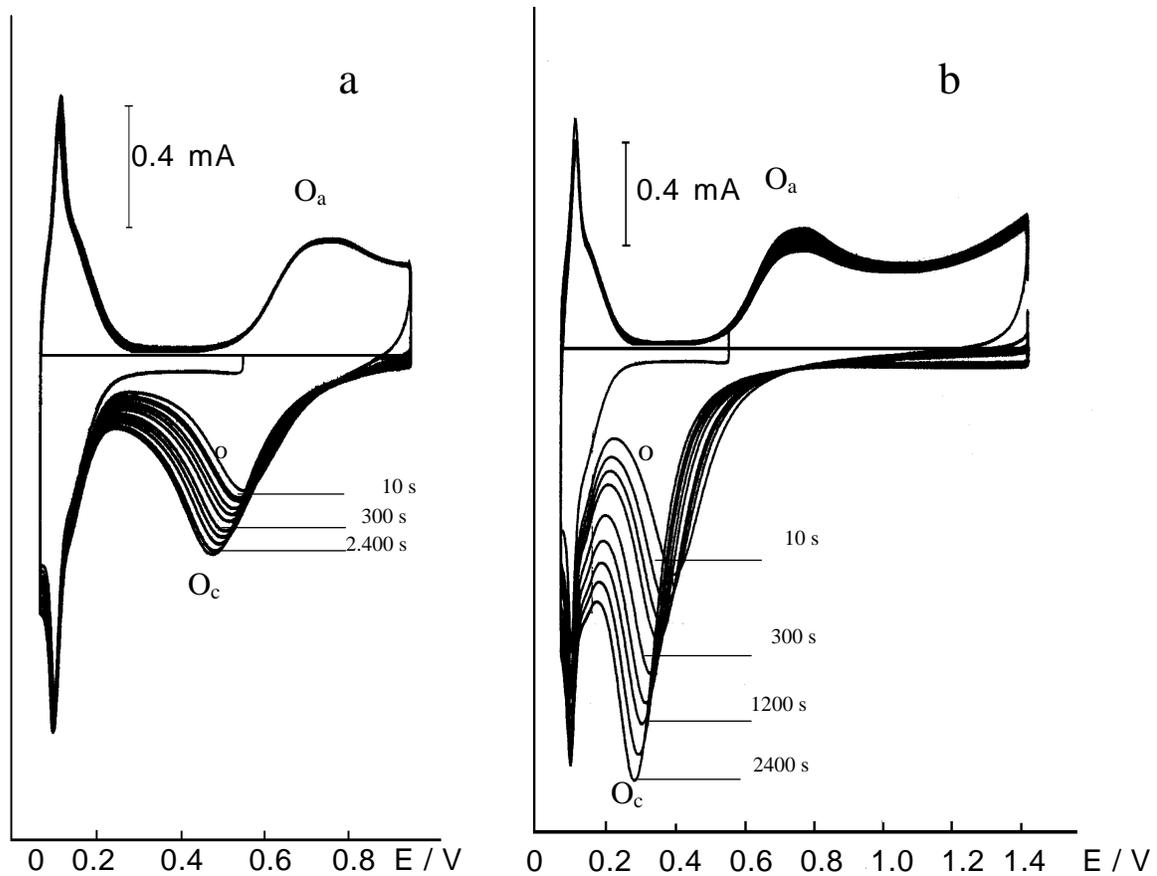


Fig. 17. Perfiles potenciodinámicos i - E de electrodos de Rh en H_2SO_4 1.0 M, $v = 40$ mV/s. a) potencial de polarización, $E_{pol} = 0.96$ V y b) $E_{pol} = 1.42$ V, tiempo de polarización, t_{pol} , desde 5 a 3600 s. La curva “o” corresponde al barrido de potencial triangular sin aplicación de polarización del electrodo.

El desplazamiento negativo del potencial pico de reducción O_c con el incremento en el tiempo de polarización depende del potencial de polarización (Figs. 17 a y b). Cuando el potencial de polarización fue de 0.96 V con un tiempo de polarización de 2400 s, el pico O_c es

localizado en 0.48 V, lo cual representa un desplazamiento de 75 mV con respecto a aquel obtenido por barrido de potencial triangular (curva “o” en la Fig. 17 a). Cuando el potencial de polarización fue de 1.42 V y el mismo tiempo de polarización (2400 s), el potencial de pico O_c es localizado en 0.28 V; en este caso el desplazamiento es de 120 mV con respecto a aquel obtenido por barrido triangular de potencial (curva catódica “o” en la Fig. 17 b). Es evidente que el desplazamiento del pico O_c hacia potenciales menos positivos es más significativo cuando se aplican potenciales de polarización más positivos y tiempos de polarización prolongados. Consecuentemente, el desplazamiento del pico O_c hacia potenciales negativos tiende a traslapar el pico catódico de la electroadsorción de hidrógeno, y dicho traslape es más importante con potenciales de polarización más positivos y tiempos prolongados de polarización, como se puede observar en los voltamperogramas de la Fig. 17 a y b.

La proporción de óxidos superficiales de Rh, producidos por polarización potencioestática, fue evaluada a través de la carga de reducción Q_{red} , que se obtiene de la integración de la curva catódica en los perfiles potenciodinámicos i - E de la Fig. 17 a y b, con la substracción de carga por adsorción de hidrógeno. La Fig. 18, muestra la variación de Q_{red} en función del tiempo de polarización con E_{pol} constante.

La variación de la carga Q_{red} en función del potencial de polarización sigue la misma tendencia para los potenciales de polarización aplicados (Fig. 18). La carga Q_{red} se incrementó con mayor rapidez cuando se aplican tiempos de polarización relativamente cortos (alrededor de 250 s) y es prácticamente constante a partir de 1200 s de polarización. Cuando el potencial de polarización es de 0.96 V la carga máxima Q_{red} fue del orden de 0.41 mC, mientras que para $E_{pol} = 1.42$ V, Q_{red} máxima fue de 0.8 mC, lo cual representa un incremento de 37 y 60 %, con respecto a las cargas obtenidas por barrido triangular de potencial (Fig. 14 a). Por lo tanto, el recubrimiento de Rh por oxígeno, producido bajo condiciones de polarización potencioestática resulta mayor que aquél obtenido por barrido de potencial hasta el límite superior $E_U = E_{pol}$. Así, para los potenciales de polarización de 0.96 y 1.42 V, el recubrimiento máximo por oxígeno fue de 0.67 y 1.3, respectivamente, mientras que por barrido de potencial los recubrimientos obtenidos fueron de 0.37 y 0.9, para los mismos valores de potencial $E_{pol} = E_U$.

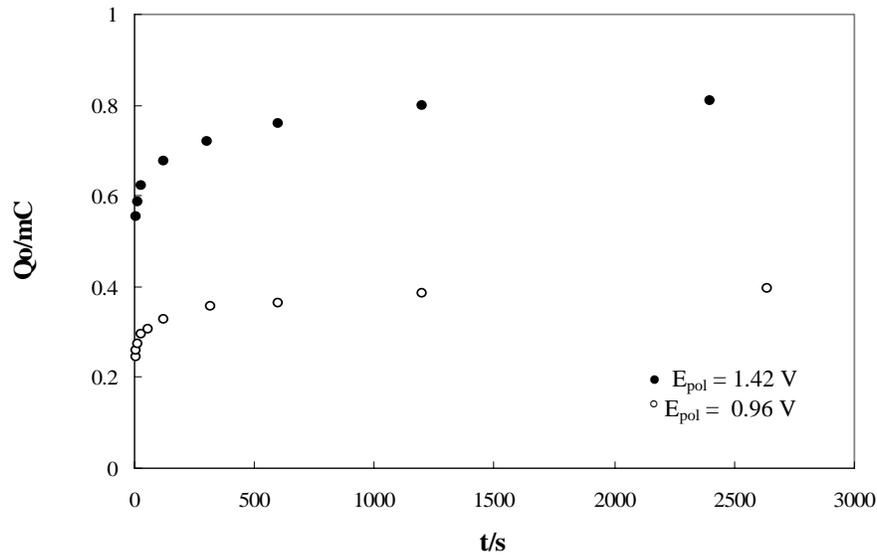


Fig. 18. Variación de la carga de reducción Q_{red} en función del tiempo de polarización para $E_{pol} = 0.96$ V y $E_{pol} = 1.42$ V.

Estos resultados muestran que la polarización potenciostática favorece la formación de óxidos superficiales y además induce una mayor estabilidad de las especies de Rh-oxígeno. Stonehart, Kozłowska y Conway [71], interpretan el desplazamiento progresivo del potencial de pico O_c con el incremento en la extensión de superficie oxidada, a través de la cinética de reactantes adsorbidos que involucra el factor g (parámetro de Frumkin), característico de la heterogeneidad superficial y efectos de interacción [120]. Ellos consideran que hay dos factores importantes relacionados con el desplazamiento del potencial de pico: Uno corresponde al cambio progresivo del factor g con el tiempo, y otro corresponde a los cambios progresivos del potencial estándar del electrodo, determinados por el rearrreglo de las especies de metal substrato y oxígeno en la superficie, que procede desde un tipo de capa adsorbida hasta una fase bidimensional, como fue sugerido por Reddy y col. [121]. A través del modelo cinético que introduce el parámetro g , Stonehart y col. [71], prueban que el factor g disminuye con el tiempo de formación de óxidos superficiales a potencial constante, inducido por una transición de fase. Encuentran también, que para valores bajos de potencial, donde los valores del recubrimiento, θ , son pequeños, la velocidad del recubrimiento es mayor que la velocidad de rearrreglo superficial, ya que existen suficientes sitios disponibles para la formación adicional de óxido superficial, sin

el requerimiento de rearreglo u ordenamiento superficial, provocado por las vacancias en la capa superficial. A partir de la formación de la monocapa, g disminuye linealmente conforme θ incrementa. En este caso, indican los autores, que el mecanismo de rearreglo u ordenamiento es necesario para proporcionar los sitios donde se produce el crecimiento del óxido. Por lo tanto, por encima de la monocapa, g disminuye mas rápidamente, indicando que el proceso de rearreglo es el proceso dominante.

De acuerdo con Conway y col. [122], la cantidad total de óxido superficial es el factor determinante del potencial de pico en el perfil de reducción y la histéresis progresiva entre los perfiles de formación anódica del óxido y la reducción catódica, que ocurren con el incremento del potencial o polarización potencioestática. Para Pt y Rh se ha sugerido que los óxidos superficiales se desarrollan en islas con espesores eventuales debido al mecanismo de intercambio de lugar [67].

El crecimiento del óxido superficial en electrodos de rodio bajo condiciones de polarización potencioestática (0.96 y 1.42 V), fue expresada a través de la carga Q_{red} en función del logaritmo del tiempo de polarización como se muestra en la Fig. 19.

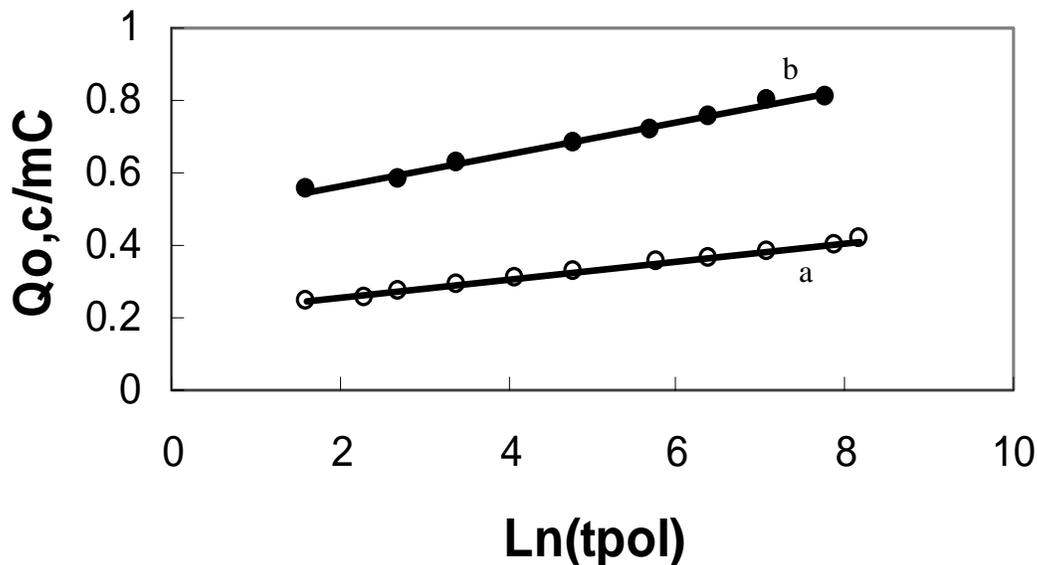


Fig. 19. Variación de Q_{red} en función del logaritmo del tiempo de polarización de electrodo: a) $E_{\text{pol}} = 0.96 \text{ V}$ y b) $E_{\text{pol}} = 1.42 \text{ V}$.

Las relaciones lineales de Q_{red} vs $\ln(t_p)$ para los potenciales de polarización de 0.96 V y 1.42 V, son consistentes con aquellos reportados por G. Jerkiewicz [67], y sugiere que la formación inicial del óxido superficial procede a través de un mecanismo de intercambio de lugar. Jerkiewicz [67], sugiere que el óxido formado en la etapa inicial corresponde a $\text{Rh}(\text{OH})_3$, bajo condiciones de polarización anódica.

Los resultados obtenidos en esta sección, nos permitieron verificar que el comportamiento potenciodinámico de rodio, en las condiciones experimentales de trabajo son consistentes con aquéllos reportados en la literatura. En el contexto de la investigación que nos concierne, relacionada con la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso UPD de Cu, es interesante reconocer las propiedades electroquímicas de electrodos de Rh y particularmente, aquéllas asociadas con los óxidos superficiales. La oxidación superficial es marcadamente dependiente de las condiciones de perturbación impuestas al electrodo. En principio, el comportamiento de óxidos superficiales producidos por barrido de potencial triangular y aquéllos producidos por polarización potencioestática exhiben ciertas diferencias. En general, en ambos métodos el tipo de especie Rh-O, así como la extensión de superficie oxidada, depende fundamentalmente de potencial impuesto al electrodo. Sin embargo, el procedimiento de polarización potencioestática induce una mayor cantidad de óxidos superficiales en comparación con aquéllos obtenidos por barrido triangular de potencial, en las mismas condiciones de potencial. Bajo condiciones de polarización potencioestática, el incremento en el tiempo de polarización produce óxidos superficiales que adquieren una configuración más estable y requieren de mayor energía para ser reducidos que aquéllos obtenidos por barrido triangular de potencial. Se ha sugerido que la estabilidad de esas especies es producida por un proceso de rearrreglo superficial que induce una configuración más estable, pero sin cambios apreciables en la relación estequiométrica.

De acuerdo con Jerkiewicz [67], en el intervalo de potencial de 0.5 a 1.4 V, las especies involucradas en el proceso de formación de óxidos superficiales de electrodos de Rh en H_2SO_4 0.5 M son: RhOH (entre 0.55 y 0.75 V) y $\text{Rh}(\text{OH})_3$ (entre 0.75 y 1.40 V), mientras que el proceso de reducción puede involucrar la reducción de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ para producir Rh metálico entre 0.3 y 0.05 V. Por otra parte Pallota y col.[109], han sugerido como estequiometrias probables de especies de Rh-O: RhO , Rh_2O y Rh_2O_3 , en el intervalo de estabilidad termodinámica del agua y

consideran que debido a la baja estabilidad de RhO es posible la reacción de desproporción que produce Rh₂O y Rh₂O₃, de forma que la reacción anódica produce RhO, mientras que la reacción catódica debe involucrar la electroreducción de Rh₂O y Rh₂O₃ y es posible que esas especies son responsables del traslape entre el proceso de reducción de óxidos superficiales y el proceso de electrosorción de hidrógeno observado en los voltamperogramas de Rh. Lo anterior muestra, que no existe un consenso entre los autores sobre el tipo de especie formada a cierto potencial.

En el contexto de la investigación que nos concierne, es interesante observar el traslape que se produce entre el proceso de electroreducción de óxidos superficiales y el proceso de electrosorción de hidrógeno, aun cuando no se tiene certeza del tipo de especie Rh-O que participa durante la electroadsorción de hidrógeno. Tal evento es significativo en nuestra investigación, ya que la reducción de óxidos superficiales que se produce a potenciales suficientemente altos, implica que las especies Rh-O permanecen sobre la superficie del electrodo durante la electroadsorción de hidrógeno y por lo tanto, existe una alta probabilidad de interferencia con el proceso de depósito a subpotencial de Cu.

La presencia de especies Rh-O sobre la superficie del electrodo depende de las condiciones en que se produce el óxido superficial y del potencial necesario para la reducción de esas especies. Por consiguiente, de acuerdo con el estudio potenciodinámico de los electrodos de Rh, podemos reconocer dos procedimientos para generar óxidos superficiales: i) barrido de potencial y ii) polarización potencioestática, bajo condiciones definidas de potencial y tiempo de polarización.

5.2. Caracterización de óxidos superficiales de electrodos de Rh por espectroscopia fotoelectrónica de rayos- X (XPS).

Los electrodos de rodio parcialmente oxidados fueron analizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La oxidación superficial de los electrodos de Rh fue realizada H₂SO₄ 1 M, mediante dos procedimientos: a) barrido de potencial entre 0.5 y 0.96 V (40 mV/s) y b) por polarización potencioestática en E_{pol} = 0.96 V durante 20 min. De acuerdo con el procedimiento de oxidación superficial, denotamos aquí como electrodo PORha al electrodo de

Rh parcialmente oxidado por barrido de potencial y PORhb al electrodo parcialmente oxidado por polarización potencioestática.

La Fig. 20, muestra el espectro XPS del electrodo PORha, el cual representa el número de electrones en unidades arbitrarias versus la energía enlace del electrón. Las señales del espectro XPS dan evidencia de la presencia de oxígeno y rodio en la superficie del electrodo. Un espectro similar fue obtenido con el electrodo PORhb.

Es importante indicar que los electrodos de rodio, después del tratamiento electroquímico, fueron trasladados a la cámara de ultravacío vacío del equipo XPS. Durante este procedimiento los electrodos estuvieron en contacto con la atmósfera; por lo tanto los resultados obtenidos deben ser considerados con reserva.

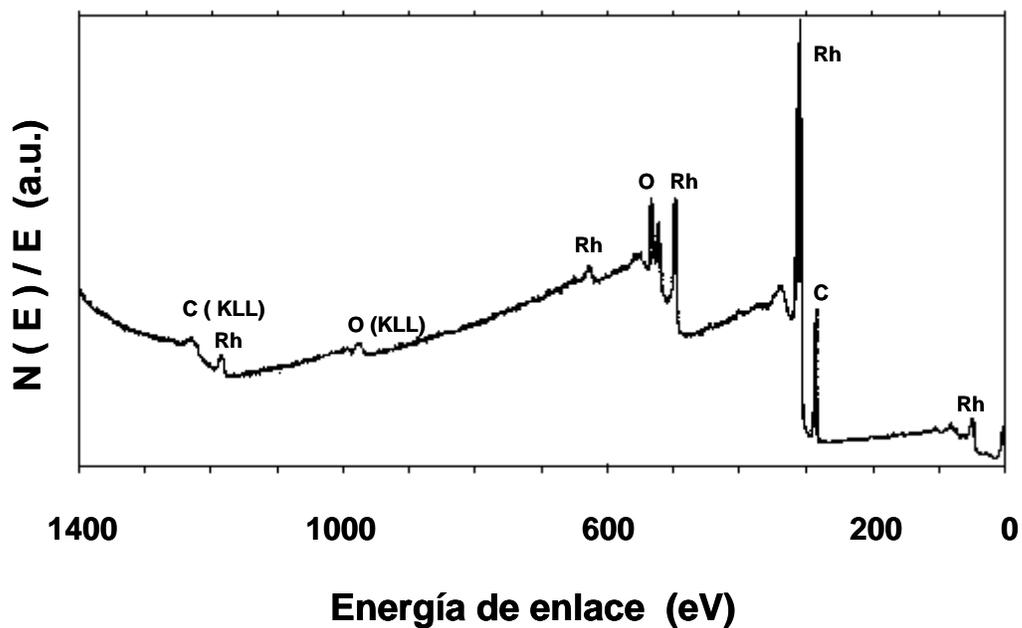


Fig.20. Espectro XPS ($Mg K\alpha$) de un electrodo de Rh parcialmente oxidado (PORha)

Para identificar la naturaleza química de los óxidos superficiales de Rh, se llevó a cabo un análisis XPS múltiple, que implica un barrido lento en las regiones del espectro donde se localizan las señales de Rh $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, así como de O 1s.

La Fig. 21, muestra la señal de Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, para el electrodo PORha, en el cual los óxidos superficiales fueron producidos en H_2SO_4 1 M por barrido de potencial entre 0.5 y 0.96 V. La señal de Rh $3d_{5/2}$ exhibe un máximo en 308.0 eV y para la señal de Rh $3d_{3/2}$ el máximo es observado en 312.8 eV. El espectro XPS en la Fig. 21, muestra una estructura similar con aquel reportado para Rh metálico, sin embargo, las mismas señales para Rh metálico han sido reportadas con valores de 307.2 y 312 eV [123,124].

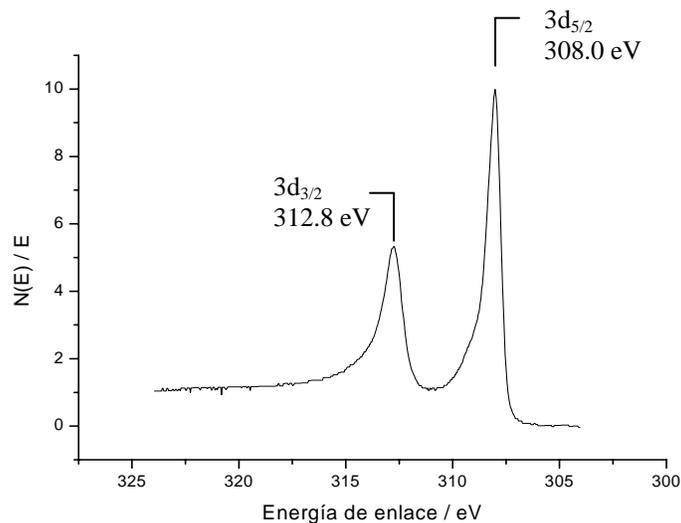


Fig. 21. Espectro XPS del electrodo PORha. Señales para Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Electrodo de rodio después la formación de óxidos superficiales por barrido de potencial entre 0.5 y 0.96 V.

La ausencia de una señal satélite en la estructura de los picos en la Fig. 21, sugiere que la presencia de especies de oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo no afectan el espectro electrónico Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, como se ha sugerido en los resultados de Pt reportados por Kim y col. [125]. Esos autores observaron que el espectro Pt 4f no es afectado por la presencia de oxígeno adsorbido cuando el electrodo es polarizado a potenciales menos positivos de 1.0 V/ESH; sin embargo, cuando la polarización se produce a potenciales más positivos de 1.0 V, los óxidos formados modifican significativamente el ambiente químico de átomos de Pt que

provocan el desplazamiento químico observado. En consecuencia, en el caso de Rh, aun cuando no es evidente una banda “satelite”, las señales de Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, muestran desplazamiento respecto a los valores reportados para Rh metálico. La señal de Rh $3d_{5/2}$ con valor de 308.2 ha sido asignada a la especie de Rh_2O_3 [126]. Por lo tanto no se descarta la posibilidad de que la especie Rh_2O_3 es formada en las condiciones experimentales con las que se llevo a cabo el proceso de oxidación superficial del electrodo PORha. En el caso del electrodo PORhb, el espectro XPS de las señales de Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, fueron similares al del espectro XPS de PORha (Fig. 21).

Las Fig. 22 a y b, muestran la señal O 1s, para los electrodos PORha (Fig. 22 a) y PORhb (Fig. 22 b). El espectro O 1s para PORha (Fig. 22 a), muestra una banda ancha centrada alrededor de 533 eV, mientras que el correspondiente espectro para PORhb (Fig. 22 b) muestra un máximo alrededor de 531.5 eV y un hombro entre 533 y 534 eV. La anchura de las bandas en los espectros O 1s en la Figs. 22 a y b, sugieren la presencia de diferentes especies de oxígeno adsorbido [127, 128]. Por consiguiente, el oxígeno en PORha y PORhb puede encontrarse en diferentes estados químicos.

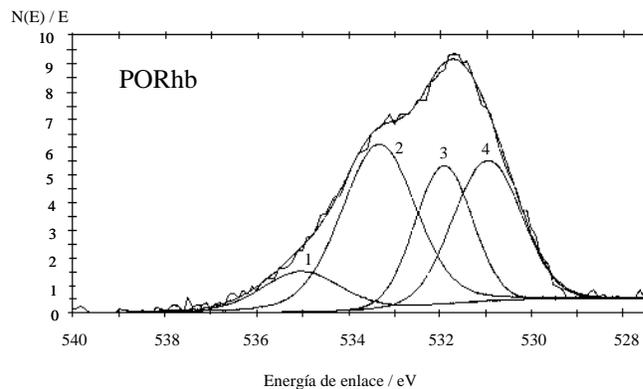
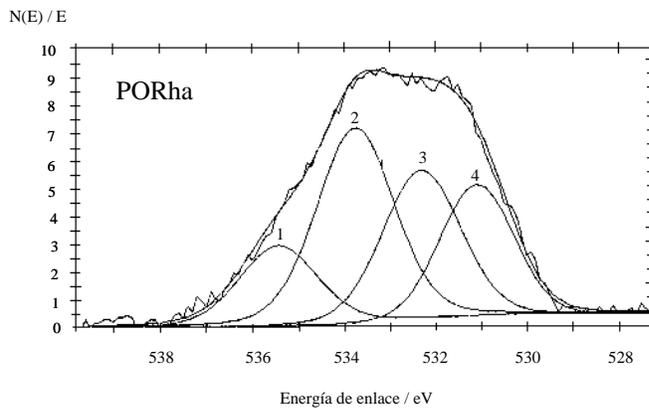


Fig. 22. Espectros O 1s para a) PORha (electrodo oxidado por barrido de potencial entre 0.42 y 0.96 V) y b) PORhb (electrodo oxidado por polarización potenciostática; $E_{pol} = 0.96$ V, $\tau_{ox} = 600$ s), con aproximación por deconvolución.

Para el análisis apropiado de los espectros de las Fig. 22 a y b, cada señal fue aproximada por deconvolución, usando una combinación de funciones Gaussiana y Lorentziana, generada por el software del equipo. Las curvas numeradas (1-4) en las Figs. 22 a y b, muestran la presencia de cuatro componentes del espectro O 1s para PORha y PORhb con una distribución parecida en cada espectro, como se observa al comparar los perfiles de deconvolución de los espectros a y b en la Fig. 22. Los valores de energía de enlace asociada con los máximos de la deconvolución exhiben variaciones entre PORha y PORhb, así como del área bajo la curva asociada con cada componente, la cual es proporcional a la abundancia relativa de las especies químicas sobre la superficie del electrodo. Esto indica que los óxidos generados por barrido de potencial (PORha) y polarización potenciostática (PORhb) son diferentes. En la tabla 3, se resumen los valores de energías de enlace y porcentaje del área bajo la curva correspondiente a los máximos de las componentes en los espectros O 1s de las Fig. 22 a y b.

Tabla 3. Energías de enlace asociada con los máximos resultantes de la deconvolución de los espectros O 1s de PORha y PORhb, y porcentaje del área bajo la curva de cada componente del espectro.

Electrodo	Componente de la señal	(1)	(2)	(3)	(4)
	O 1s	eV	eV	eV	eV
PORha		535.43	533.75	532.30	531.09
% Área total		15.04	36.75	26.83	21.39
PORhb		535.03	533.34	531.91	530.96
% Área total		9.89	39.20	23.00	27.91

De acuerdo con las energías de enlace registradas, es posible asignar las especies de Rh_2O_3 , H_2O y OH^- , como probables especies en la superficie de los electrodos PORha y PORhb. Sin embargo, la asignación que se realiza en la región O 1s es compleja debido a la incertidumbre

en los valores de la energía de enlace de diferentes especies que contienen oxígeno, como se puede observar en la tabla 4, donde se muestran los valores reportados de energía de enlace de O 1s para Rh_2O_3 , H_2O y OH^- [124, 126].

Tabla 4. Valores reportados de energías de enlace O 1s para Rh_2O_3 , H_2O y OH^- [124,126].

Especie química	Energía de enlace O 1s / eV
Rh_2O_3	530.3
	530.4
	531.0
H_2O	532.8
	533.1
	533.3
	534.8
	535.1
	538.0
OH^-	531.0

De la comparación de las energías de enlace O1s obtenidas experimentalmente con los valores reportados (tabla 4), la componente (4) en los espectros de la Fig. 22 a y b, puede ser asignada con la especie Rh_2O_3 , tal asignación también es reforzada por el valor de la energía de enlace de Rh $3d_{5/2}$ (308.0 eV), y por tanto, Rh_2O_3 es un producto posible de la oxidación superficial de los electrodos PORha y PORhb. No se tiene certeza para asignar con precisión las especies químicas a las otras componentes de los espectros de la Fig. 22 a y b, debido a la incertidumbre en los valores de energías de enlace O 1s de H_2O y OH^- , sin embargo, es posible que un óxido hidratado o una mezcla de ellos den origen al pico ancho, como una consecuencia de las contribuciones del óxido o mezcla de óxidos y agua, como ha sido observado en el caso de platino [129].

5.3. Estudio electrogravimétrico de la interfase Rh-H₂SO₄ 1 M.

La interfase Rh-H₂SO₄ 1 M fue analizada con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)³. Las generalidades de la técnica se presentan en el anexo 3. La microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo permite obtener medidas directas del cambio de masa en combinación con medidas de corriente–voltaje durante un proceso electroquímico. La EQCM se fundamenta en medidas de la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo piezoeléctrico con cambios de masa producidos en la superficie del cristal. El cristal de cuarzo tiene un recubrimiento de metal (comercialmente oro o platino), el cual opera como electrodo de trabajo. De esta forma el sistema viene a ser un sensor electroquímico de masa en la superficie del electrodo.

La ecuación de Sauerbray [130], establece la relación entre la respuesta de frecuencia del cristal de cuarzo oscilante y los cambios de masa (ecuación 48):

$$\Delta f = -\frac{2f_o^2}{nA\sqrt{\mu\rho}} \Delta m = -C_f \Delta m \quad (48)$$

donde f_o es la frecuencia de resonancia del cristal descargado, n es el orden del oscilador armónico, ρ es la densidad del cristal de cuarzo (2.648 g cm⁻³), μ es el modulo “shear” del cristal de cuarzo (2.947 x 10¹¹ gcm⁻¹ s⁻²) [131], A es el área geométrica del piezoeléctrico (área superficial del electrodo), Δf (hertz) es el cambio de la frecuencia de resonancia y Δm es el cambio de masa por unidad de superficie. Δf es directamente proporcional a Δm usando el factor de sensibilidad C_f cuyas unidades son Hz μg^{-1} cm².

La ecuación de Sauerbray asume que la impedancia acústica es idéntica para la película y el cuarzo, y que el desplazamiento de la frecuencia, resultante de una masa depositada, debe ser independiente de la distancia radial [132]. El signo negativo en la ecuación (48) indica que la adición de una masa sobre el cristal produce un decremento en la frecuencia resonante y viceversa. Además, se asume que la capa es delgada y uniforme en la superficie del electrodo; la

³ Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, es la traducción literal del término inglés Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (**EQCM**)

masa es rígidamente adherida al electrodo, sin deslizamientos o deformaciones al movimiento oscilatorio. Cuando las capas depositadas sobre el electrodo son gruesas la ecuación (48) no se satisface completamente, sin embargo, las correcciones a la desviación han sido desarrolladas [133].

5.3.1. Preparación de electrodo de Rh para microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM).

Debido a que los cristales de cuarzo con películas de Rh no son de manufactura comercial, fue necesario llevar a cabo su preparación. Para tal propósito se utilizaron cristales de cuarzo comerciales corte AT de 5 MHz, Maxtek (Torrance, CA) con película de Pt, sobre los cuales se realizó el depósito electrolítico de rodio.

El depósito de rodio sobre la película de platino soportado en el cristal de cuarzo fue realizado a partir de un baño de rodio como concentrado de sulfato [134], el cual se preparó a partir de $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99.99 %, RA) y ácido sulfúrico concentrado (Merck RA, 98 % en masa).

Previamente al depósito de Rh, el electrodo de Pt/cristal cuarzo fue sometido a ciclos continuos de potencial en H_2SO_4 1 M entre 0.04 y 1.6 V, a fin de obtener una superficie limpia y reproducible. El depósito electrolítico de rodio sobre el electrodo de Pt/cristal de cuarzo se llevó a cabo a potencial controlado de 0.15 V durante 600 s en la solución de sulfato de Rh(III). La masa estimada de Rh depositada fue del orden de 30 μg . El electrodo fue removido de la solución y lavado con agua desionizada. Posteriormente, el electrodo de Pt/cristal de cuarzo con depósito de rodio fue ciclado en H_2SO_4 1 M en el intervalo de 0.04 a 1.4 V. El perfil i-E obtenido después de varios ciclos de potencial, es consistente con el de un electrodo de Rh policristalino en H_2SO_4 1 M, como se muestra en la curva b, Fig. 23. Por tanto, el electrodo usado en este estudio es un electrodo de platino rodizado y como, tal tiene un factor de rugosidad alto ($f_r = 39.5$). El electrodo de Rh preparado no muestra la influencia del substrato de platino [135], como se puede apreciar en el perfil potenciodinámico i-E de la Fig. 23.

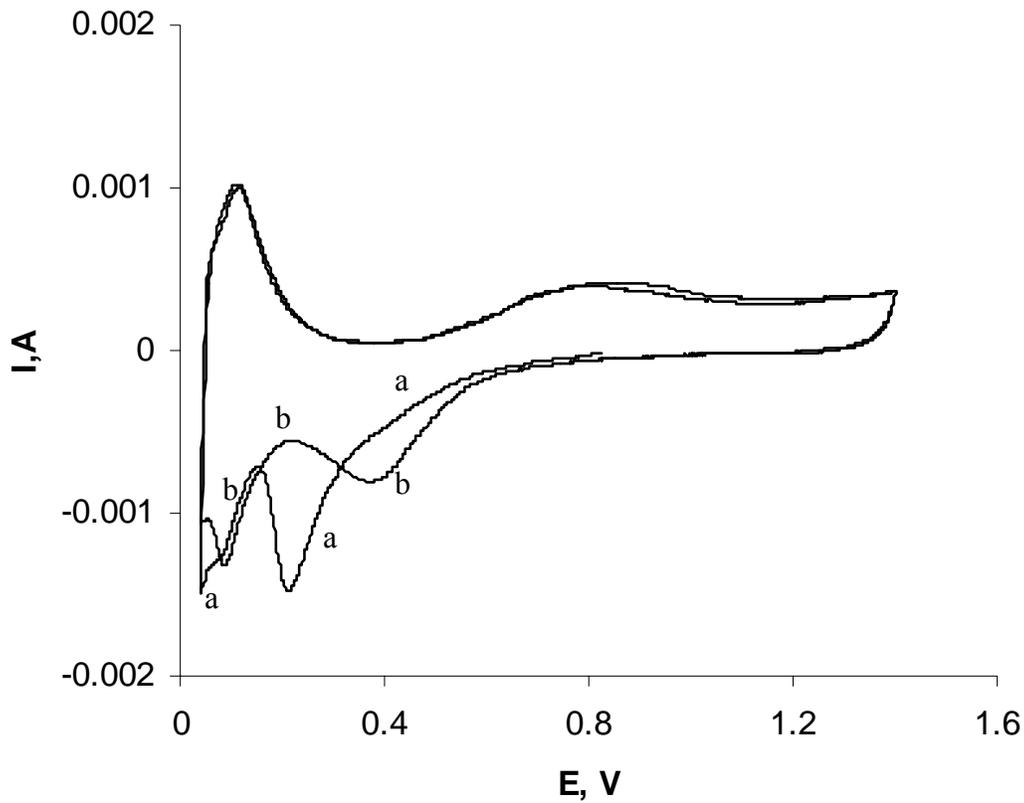


Fig. 23. Perfiles potenciodinámicos i - E de rodio electrodepositado sobre Pt/cristal de cuarzo en H_2SO_4 1 M. $v = 20$ mV/s. a) primer ciclo de potencial y b) después de 25 ciclos el perfil i - E es estable.

5.3.2. Calibración de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

La calibración de la microbalanza es un requisito necesario no sólo para asegurar su funcionamiento, sino para determinar los límites de detección. La calibración consiste en evaluar el factor de sensibilidad C_f de la ecuación (48), el cual establece el factor de correlación entre el cambio de frecuencia y el cambio de masa. El procedimiento de calibración fue similar con el reportado en la referencia [136]. La microbalanza fue calibrada por depósito potencioestático de cobre, a partir de una solución de 4.2×10^{-3} M en H_2SO_4 1 M. El electrodo de trabajo fue inicialmente pretratado en H_2SO_4 1 M por ciclos continuos de potencial entre 0.05 y 1.4 V, hasta

obtener un perfil *i*-*E* invariable, con el cual se verifica las condiciones de superficie del electrodo y condiciones de pureza de la solución. Posteriormente, la celda fue lavada y la solución de sulfato de cobre fue adicionada. El depósito de Cu sobre el electrodo de Rh se realizó a potencial constante de 0.12 V y en función del tiempo de depósito. Las cargas asociadas con el depósito de Cu fueron evaluadas a través de la carga anódica que resulta de la integración de los correspondientes cronoamperogramas, obtenidos en cada experimento. Los cambios de frecuencia asociados con la masa de cobre adherida al electrodo fueron registrados simultáneamente durante el tiempo del depósito, t_d .

Considerando las leyes de Faraday y la ecuación de Sauerbray se tiene la siguiente relación:

$$\Delta f = -\frac{C_f M}{nF} Q = -C_f \Delta m \quad (49)$$

donde Δf (hertz) es el cambio de la frecuencia de resonancia, Q (coulombs) es la carga que pasa durante el proceso electroquímico, M es la masa molar del metal depositado (63.57 g mol⁻¹ para Cu), F la constante de Faraday (96484.5 C mol⁻¹), n el número de electrones que actúan en la reacción electroquímica y C_f es el factor de sensibilidad de la microbalanza de cristal de cuarzo.

La variación del cambio de masa en función del cambio de la frecuencia resonante se muestra en la Fig. 24. El cambio de masa por Cu depositado fue calculado a partir de la carga Q_{Cu} de acuerdo con la ley de Faraday, la cual muestra una variación lineal con el cambio de frecuencia del piezoeléctrico (Fig. 24). El ajuste lineal de la curva $\Delta m = f(\Delta f)$ (Fig. 24) produce una pendiente igual a 25.666 $\mu\text{g}/\text{kHz}$, equivalente al factor de sensibilidad, $C_f = 0.053 \text{ Hz cm}^2/\text{ng}$ de acuerdo con la ecuación (49). El valor de C_f obtenido experimentalmente presenta una desviación de 5.8 %, respecto del valor teórico (0.0566 Hz cm²/ng); para un cristal de cuarzo AT que opera con una frecuencia fundamental de 5 MHz. En la misma curva de la Fig. 24, se observa que la ordenada al origen es diferente de cero. Este puede ser adjudicado a la contribución del proceso de carga de la doble capa, como fue discutido por Bruckentein y col. [137] en el sistema Au/Ag⁺.

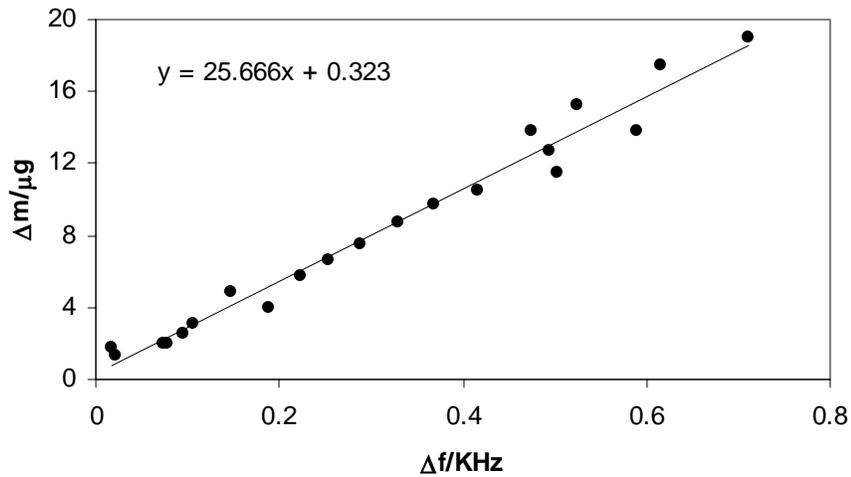


Fig. 24. Cambio de masa vs cambio de frecuencia. Δm calculado a partir de la carga que fluye durante el depósito potenciostático de Cu y la ley de Faraday. La carga fue calculada por la integración de los cronoamperogramas obtenidos en cada experimento. $E_d = 0.12 \text{ V}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$.

5.3.3. Respuesta corriente-frecuencia (o masa)-potencial para la interfase Rh- $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$ en el intervalo de potencial de 0.04 a 1.4 V.

Medidas simultáneas de corriente y cambio de frecuencia en función del potencial fueron realizadas utilizando un montaje electrónico que se esquematiza en la Fig. 25.

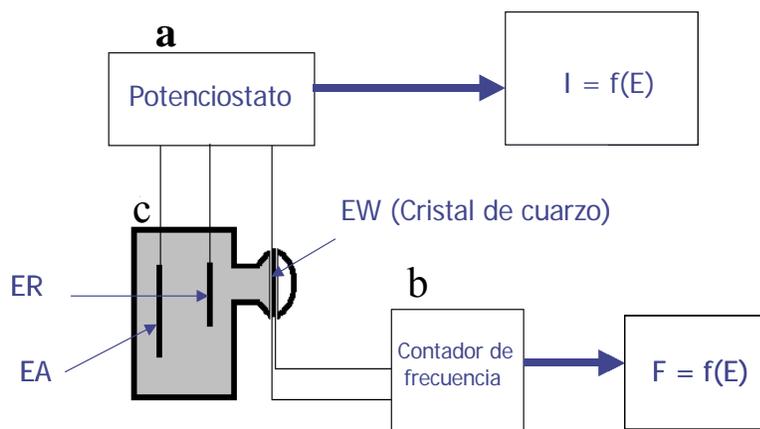


Fig. 25. Esquema del montaje electrónico utilizado en experimentos de electrogravimetría. a) Potenciostato –galvanostato, b) Contador de frecuencia y c) Celda electroquímica con electrodo auxiliar (EA), electrodo de referencia (ER) y electrodo de trabajo (EW). EW consiste de un

crystal de cuarzo con película de platino rodizado. Una computadora personal con interfase a los dispositivos a y b, es utilizada para control electroquímico del sistema y registro de corriente - cambio de frecuencia en función del potencial.

La celda electroquímica (c) construida en vidrio Pyrex, permite el montaje de un sistema de tres electrodos y mantener atmósfera inerte mediante flujo de N_2 . La perturbación electroquímica del sistema es realizada a través de un potencióstato-galvanostato (PARC modelo 260A) y controlado a través una computadora con el software M270. El electrodo de trabajo (crystal de cuarzo con película de platino-rodizado) es conectado a un monitor de frecuencia Maxtek PM 710, el cual es acoplado a una computadora PC mediante una interfase RS232.

La perturbación electroquímica del electrodo de cuarzo-Pt-rodizado en H_2SO_4 1 M consistió de ciclos de potencial entre $E_L = 0.04$ V (límite inferior de potencial) y E_U (límite superior de potencial) entre 0.3 V $\leq E_U \leq 1.4$ V con incrementos en el límite superior de potencial de 100 mV. Los perfiles potenciodinámicos i -E del electrodo de cuarzo-Pt-rodizado/ H_2SO_4 1 M se muestran en la Fig. 26 a y son consistentes con aquéllos obtenidos para rodio macizo (Fig. 14 a). Durante el barrido de potencial en dirección positiva, los perfiles potenciodinámicos j -E de la Fig. 26 a, muestran tres regiones de potencial características: La región A ($E < 0.3$ V), de los procesos de electrodesorción de hidrógeno; región B entre 0.3 y 0.5 V asociada con la doble capa electroquímica y la región C del proceso de electroadsorción de oxígeno (u oxidación superficial).

Los registros equivalentes de los perfiles potenciodinámicos j -E de la Fig. 26 a, en términos del cambio de frecuencia (Δf) y cambio de masa (Δm) en función del potencial, se muestran en la Fig. 26 b y c, respectivamente, en los cuales se identifican las regiones de potencial A, B y C, asociadas con los procesos que se indican en la Fig. 26 a.

De la Fig. 26 b, se observa que durante el barrido de potencial en dirección positiva la frecuencia disminuye continuamente desde 0.04 hasta 1.4 V. Esto implica un incremento en masa de acuerdo con la ecuación de Sauerbray, sin embargo, el decremento de la frecuencia (o incremento en masa) con el potencial exhibe al menos cuatro pendientes: m_1 para $E < 0.2$ V, m_2 entre 0.2 y 0.7 V, m_3 entre 0.7 y 0.9 V y m_4 para $E > 0.9$ V. La pendiente m_1 es localizada en la región de electroadsorción de hidrógeno, mientras que la pendiente m_2 esta comprendida dentro de

las tres regiones de potencial: (A) región de hidrógeno, (B) región de doble capa y (C) la región inicial del proceso de electroadsorción de oxígeno. Finalmente, las pendientes m_3 y m_4 están localizadas en la región de potencial de la formación de óxidos superficiales. En el barrido inverso de potencial (dirección negativa) la frecuencia incrementa, lo cual implica una pérdida en masa. Para potenciales en el límite superior, $E_U < 0.7$ V, la histéresis de las curvas cíclicas Δf -V (Fig. 26 b), es poco apreciable. Sin embargo, para potenciales E_U más positivos que 0.7 V, la histéresis de las curvas (Δf -E) es más significativa, como se observa en la Fig. 26 b.

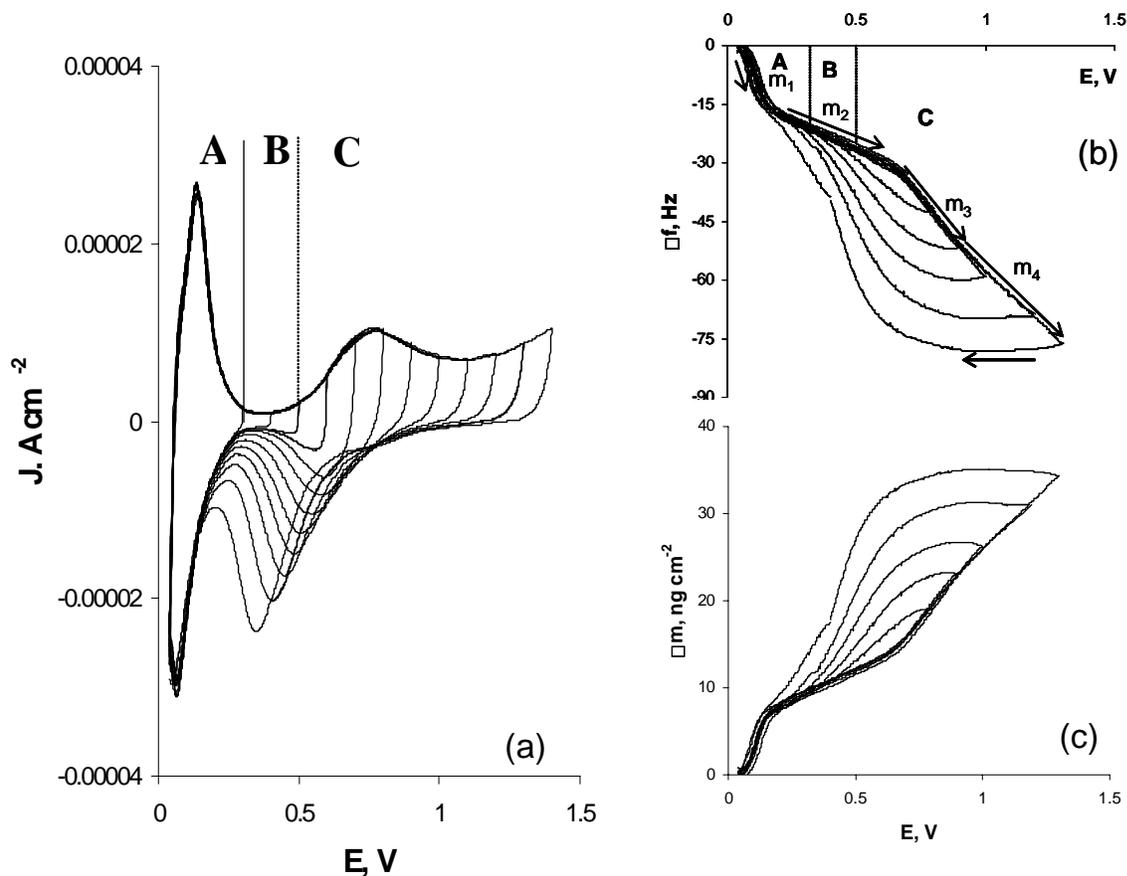


Fig. 26. (a) Perfiles potenciodinámicos j -E del electrodo de cuarzo-Pt-rodizado en H_2SO_4 1 M con variación del límite superior de potencial desde 0.3 hasta 1.4 V con incrementos de 100 mV, $v = 20$ mV/s. Electrodo de Rh producido por depósito sobre Pt/cristal de cuarzo. (b) Cambio de frecuencia y (c) cambio de masa en función del potencial correspondiente a los perfiles j -E

Durante el barrido de potencial en dirección negativa, las curvas Δf -V involucran la reducción de óxidos superficiales y la electroadsorción de H. Estas curvas Δf -E (en dirección negativa) muestran una marcada dependencia con el potencial E_U . Cuando el potencial $E_U > 1.0$ V, la frecuencia se mantiene constante en una determinada región de potencial, cuya magnitud depende del valor de E_U . Esto implica que en esa región de potencial no se producen cambios de masa; sin embargo, conforme el potencial es cada vez menos positivo la frecuencia incrementa indicando pérdida de masa en la superficie del electrodo, lo cual está asociado con la reducción de óxidos superficiales. Dependiendo del potencial E_U la reducción de óxidos superficiales puede concluir en la región B o A, esto es, en la región de la doble capa o incluso en la región de hidrógeno, como se observa en las curvas Δf -E en la Fig. 26 b.

El equivalente masa (Δm)–potencial de las curvas Δf –E en la Fig. 26 b, se muestra en la Fig. 26 c. La transformación del cambio de frecuencia se obtiene mediante la ecuación de Sauerbray y el factor de sensibilidad C_f , previamente estimado. En este caso la masa es referida por unidad de área real del electrodo.

La Fig. 27, muestra la relación entre cargas y potencial de Rh en H_2SO_4 1 M a diferentes límites de potencial. Esas gráficas son generadas por integración de los perfiles j -E de la Fig. 26 a, considerando el barrido en dirección positiva y dirección negativa. Es evidente que la forma de las curvas Q vs E , está estrechamente relacionada con aquéllas de la respuesta en masa de la Fig. 26 c.

Las curvas Δm -E (Fig. 26 c) y Q -E (Fig. 27), muestran una tendencia similar con aquellas reportadas para el sistema Pt- H_2SO_4 [138-142]. Sin embargo, en el caso de Rh, la histéresis entre la formación y reducción de óxidos superficiales muestra un carácter más irreversible con respecto al de Pt. La reducción de óxidos superficiales de Rh traslapa considerablemente la región de hidrógeno cuando el potencial E_U es suficientemente positivo, lo cual no es observado en electrodos de Pt bajo las mismas condiciones [138-142].

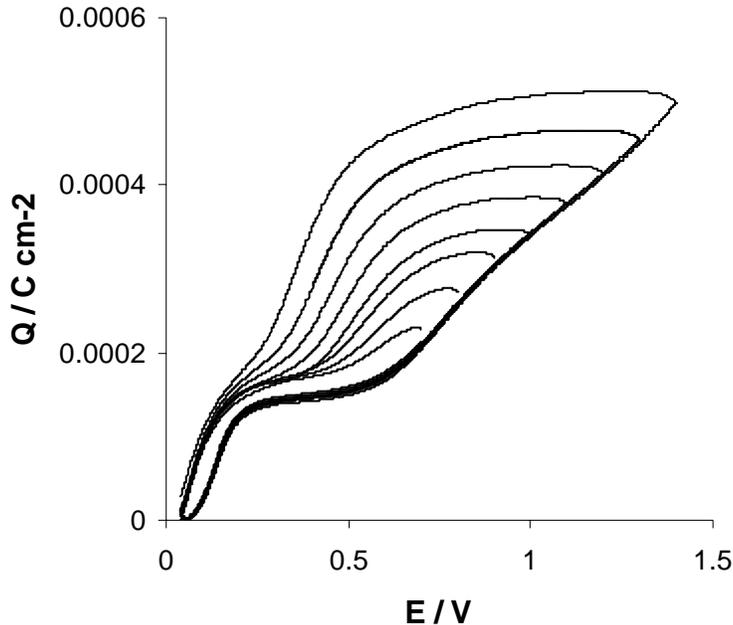


Fig. 27. Relación entre carga y potenciales a diferentes límites de potencial E_U de la interfase Rh- H_2SO_4 . Las graficas son generadas por integración de los perfiles potenciodinámicos j - E (barrido anódico y catódico) de la Fig. 26 a.

Una descripción más detallada de la respuesta de corriente y cambio de masa en función del potencial se puede observar en Figs. 28 y 29, donde se muestran los perfiles j - E con los correspondientes perfiles del cambio de masa – potencial para el sistema Rh- H_2SO_4 .

La Fig. 28 muestra las curvas sobrepuestas de corriente – potencial y cambio de masa - potencial en la región de electrosorción de hidrógeno (región A). Se observa que durante el barrido de potencial en dirección positiva Δm incrementa conforme E es más positivo, y durante el barrido de potencial en dirección negativa Δm disminuye, lo cual implica que durante el barrido de potencial en dirección positiva ocurre una ganancia en masa y durante el barrido de potencial en dirección negativa ocurre una pérdida de masa en la interfase. Considerando que durante el barrido de potencial en dirección negativa ocurre la adsorción de hidrógeno, debería esperarse un incremento en masa y durante el barrido de potencial en dirección positiva se produce la desorción de hidrógeno y debería ocurrir una pérdida en masa. Por lo tanto, los cambios en masa observados durante el barrido de potencial son opuestos con aquéllos esperados por adsorción-desorción de hidrógeno. Un comportamiento similar ha sido reportado por

diferentes autores en la interfase Pt/solución (HClO_4 o H_2SO_4) [138, 141, 142]. Para Pt en soluciones de HClO_4 , el decremento en la frecuencia (ganancia de masa) durante el barrido de potencial en dirección positiva en la región de hidrógeno fue atribuida a un incremento de la cantidad de moléculas de agua en la superficie de Pt [138], mientras que en soluciones de H_2SO_4 el mismo comportamiento en la frecuencia fue asociado con la adsorción de moléculas de agua y iones sulfato [141,142].

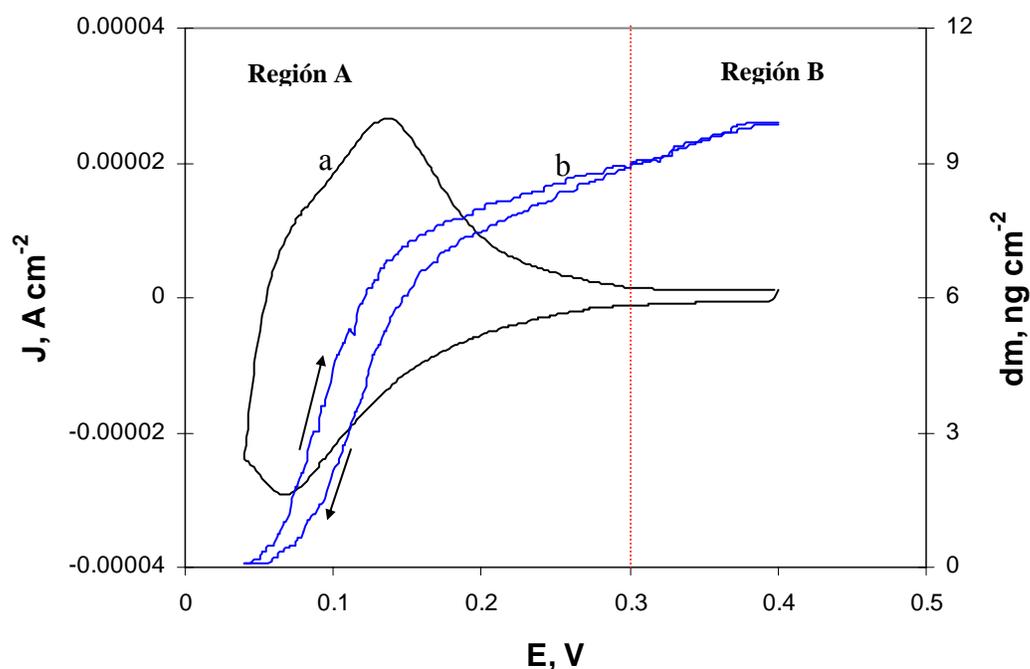


Fig. 28. (a) Voltamperograma cíclico del electrodo de Rh soportado en un cristal de cuarzo-Pt en H_2SO_4 1 M con el registro simultáneo del (b) cambio de masa, en dos regiones de potencial A y B. Velocidad de barrido 20 mV/s.

El incremento en Δm con potenciales más positivos de 0.3 V, también es observado en la región de la doble capa del electrodo de Rh (región B, en las Figs. 26 y 29). Para electrodos de Pt y Au el incremento en masa en la región de la doble capa ha sido asociado con la adsorción específica de aniones, ClO_4^- , HSO_4^- [141], H_2PO_4^- o Cl^- [143] y de moléculas de agua [138].

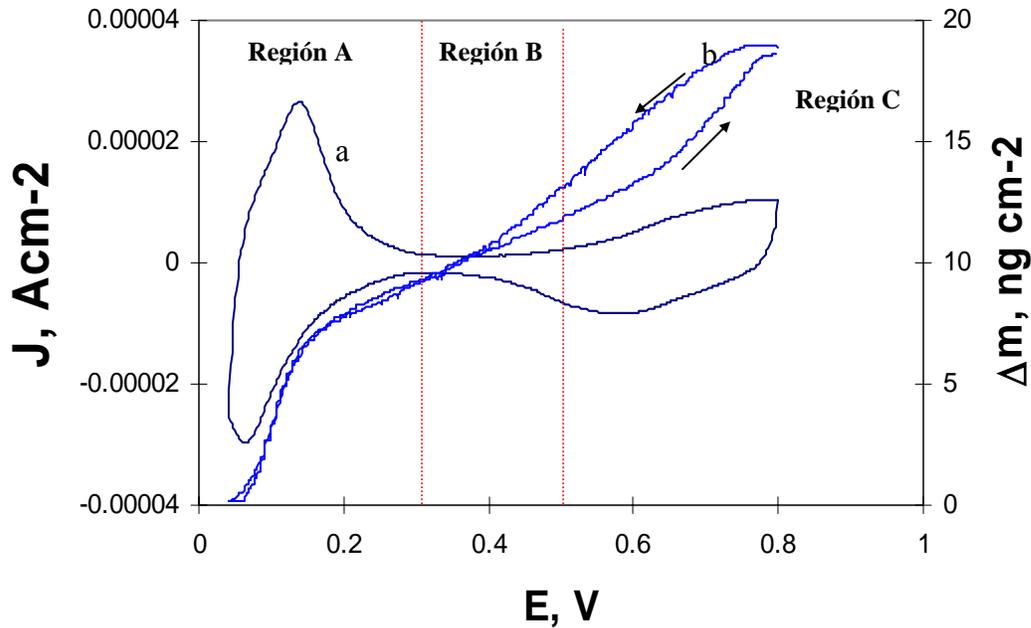


Fig. 29. Voltamperograma cíclico (a) del electrodo de Rh soportado en un cristal de cuarzo-Pt en H_2SO_4 1 M con el registro simultáneo del cambio de masa (b) en tres regiones de potencial A, B y C. Velocidad de barrido 20 mV/s.

Para valores de potencial más positivos de 0.5 V, donde concluye la región de la doble capa (región B en la Fig. 29), el incremento en masa durante el barrido de potencial en dirección positiva está asociado con la formación de óxidos superficiales, mientras que la pérdida de masa en el barrido inverso de potencial está asociado con la reducción de óxidos superficiales y desorción de aniones, como en el caso de Pt [138].

Uchida y col. [144,145], han sugerido un método conveniente para identificar aniones y moléculas de agua adsorbida, mediante el uso la ley de Faraday:

$$\Delta m = \frac{\Delta Q M}{n F} \quad (50)$$

donde Δm corresponde al cambio de masa por unidad de superficie, ΔQ es la densidad de carga, M es la masa molar, n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday.

Los cambios en carga ΔQ y los cambios de masa Δm , están asociados con la especie que participa en la interfase en determinada región de potencial y cuya masa molar es M . Considerando una especie A^z , ión o molécula, que se adsorbe sobre la superficie del electrodo puede sufrir una descarga electrónica total o parcial en la interfase, tal proceso involucra un flujo de carga ΔQ que puede ser determinado por integración del voltamperograma; el cambio en ΔQ es asociado con el cambio de masa Δm , registrado por la EQCM. Así, la ecuación (50) establece una relación lineal entre Δm y ΔQ con una pendiente igual (M/nF) . Este método permite determinar la masa molar aparente de la sustancia adsorbida [144,145].

5.3.4. Aproximación de Uchida para identificar especies adsorbidas sobre el electrodo de Rh.

El método de Uchida y col. [144,145] fue aplicado en el tratamiento de las curvas Δm -E del sistema Rh-H₂SO₄ 1 M para analizar el incremento en masa en las regiones A, B y C de la figura 26 c de acuerdo con la ecuación (50).

Los valores de Δm y ΔQ fueron obtenidos en el intervalo de potencial de 0.04 y 1.4 V, a partir de las curvas Δm -E y j -E de las Figs. 26 a y c, respectivamente. La correspondencia entre Δm y ΔQ de acuerdo con la ecuación (50) se presenta en la Fig. 30. La curva $\Delta m - \Delta Q$ (Fig. 30) muestra cinco regiones lineales. En la región A se observan dos regiones lineales; una entre 0 y 0.12 V con pendiente m_1 y otra entre 0.12 y 0.20 V asociada con la pendiente m_2 . En la región B, se observa una sola pendiente m_3 y en la región C se observan dos pendientes m_4 y m_5 entre 0.56 y 1.4 V.

A partir de las pendientes de las curvas $\Delta m - \Delta Q$ en la figura 30 y la ecuación (50), las masas molares aparentes en cada región de potencial fueron determinadas. Los valores correspondientes se reportan en la tabla 5.

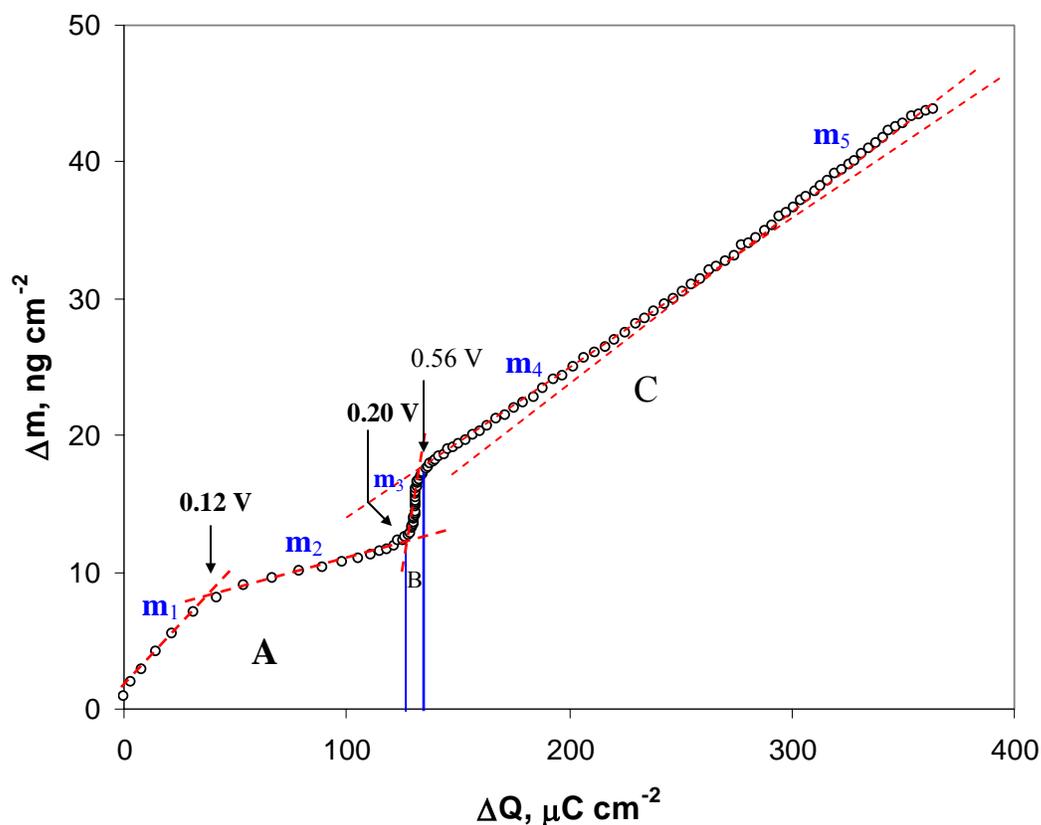
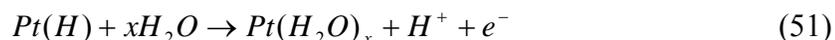


Fig. 30. Correlación Δm y ΔQ en las regiones de potencial A, B y C de los perfiles j - Δm -E (Figs. 26 a y c)

Tabla 5. Masa molar aparente de especies adsorbidas en las regiones de potencial A, B y C del voltamperograma de Rh en H_2SO_4 1 M (Figs. 27 a y c).

Región de potencial	Pendiente	Masa molar (g/mol)
A	m_1	19
A	m_2	4
B	m_3	140
C*	m_4	11

De acuerdo con los valores reportados en la tabla 5, la pendiente m_1 entre 0.04 y 0.12 V, con un valor de 19 g/mol, sugiere que la especie adsorbida en esa región de potencial es muy cercana a la masa molar de agua, 18 g/mol. Esto sugiere la sustitución de H_{ads} por moléculas de agua durante la desorción de H_{ads} , como en el caso de electrodos de Pt discutido por Gloaguen y col. [143], quienes proponen el siguiente esquema de reacción:



Un argumento similar fue considerado por Uchida y col [144], para Au policristalino y Au(111) en H_2SO_4 0.05 M; y por Santos y col. [146], para Pt en electrolitos ácidos. Gloaguen y col. [143], sugieren que el incremento en masa, durante la desorción de hidrógeno en Pt, no puede ser atribuido a la adsorción de aniones (perclorato o bisulfato) ya que la variación de masa es independiente de la concentración del anión en solución. Para el sistema Pt/solución, se ha reportado sólo una pendiente $\Delta m - \Delta Q$ en el intervalo de potenciales de la electrodesorción de hidrógeno, asociada con la masa molar de agua [143, 147], sin embargo, en nuestros resultados de Rh / H_2SO_4 1 M, observamos dos pendiente en la misma región de potencial: m_1 (19 g/mol) y m_2 (4 g/mol). La pendiente m_1 , es localizada entre 0.04 y 0.12 V, mientras que la pendiente m_2 esta comprendida entre 0.12 y 0.2 V, y la masa molar que proviene de m_2 , representa aproximadamente, el 25 % de aquella que proviene de m_1 . Esto sugiere que la sustitución de H_{ads} por moléculas de agua ocurre a valores de potencial menos positivos de 0.12 V y hacia valores más positivos de 0.12 V un cambio de pendiente ($m_2 < m_1$) sugiere que otra especie de menor masa molar participa durante la desorción de hidrógeno, sin embargo, nuestros resultados no permiten sugerir la especie en cuestión.

Estudios comparativos por radiotrazas de adsorción de aniones de Cl^- , HSO_4^- (SO_4^{2-}), ClO_4^- , $H_2PO_4^{2-}$ sobre electrodos de rodio, monocristalinos, policristalinos y electrodos rodizados han sido reportados por Horanyi y col. [148-150]. Ellos han indicado que para diferentes tipos de electrodos de Rh, la dependencia de la adsorción de iones HSO_4^- con el potencial puede ser descrita, sin ambigüedad, sólo a valores de potencial por abajo de 0.4-0.6 V. En el caso de electrodos rodizados [150], las curvas de recubrimiento Γ (moles/cm²) – E muestran tres regiones de potencial que describen el comportamiento de adsorción: i) entre 0 y 0.2 V, donde hay un incremento brusco en la adsorción de iones bisulfato sobre la superficie de Rh (1×10^{-10} moles cm⁻²), ii) entre 0.2 y 0.5 V donde no hay cambio significativo en la adsorción y iii) entre

0.5 y 0.8 V donde se produce un decremento significativo en la adsorción de iones HSO_4^- que fue explicada en términos de un proceso de adsorción competitiva que involucra especies que contienen oxígeno.

En contraste, nuestros resultados de la correlación $\Delta m-\Delta Q$ para Rh en H_2SO_4 1 M, para identificar especies adsorbidas sugieren que en la región de potencial de electrodesorción de hidrógeno (región A en la Fig. 30) se produce la adsorción de moléculas de agua en sitios activos de Rh durante la desorción de H_{ads} y no la adsorción de iones HSO_4^- . La adsorción de estos iones (HSO_4^- o $\text{SO}_4^{=}$), de acuerdo con nuestros resultados se produce en la región B del voltamperograma, (Fig. 29), lo cual concuerda razonablemente con los resultados publicados de Horanyi [146]. Sin embargo, nuestros resultados en la región A tienen una discrepancia con aquellos reportados por Horanyi [150]; pero concuerdan razonablemente con el procedimiento desarrollado por Uchida y col. [144,145].

De la grafica $\Delta m-\Delta Q$ en la Fig. 30, se observa que la pendiente m_3 entre 0.2 y 0.56 V (región B en la Fig. 26 c) tiene la mayor magnitud con respecto a m_1 , m_2 , m_4 y m_5 . La masa molar aparente derivada de la pendiente m_3 es de 140 g/mol. En el caso de Pt, el incremento en masa en la región B, ha sido asociado con la adsorción del anión bisulfato. En Rh, de acuerdo con los resultados de adsorción de iones bisulfato por radiotrazas [150], también se espera adsorción del anión entre 0.2 y 0.5 V, que corresponde a la región B en la Fig. 26 c. En base al valor obtenido en nuestros resultados de la curva $\Delta m-\Delta Q$ en la Fig. 30 (140 g/mol), se propone que el anión adsorbido es un ión hidratado del tipo: $\text{HSO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ (133 g/mol) o $\text{HSO}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ (151 g/mol). La masa molar de 133 g/mol corresponde a la masa molar del ión bisulfato hidratado de acuerdo con el valor de coordinación real del anión presente en fase solución ($\text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Santos y col. [146], reportaron para Pt/ H_2SO_4 0.1 M el valor de 135 g/mol correspondiente el anión: $\text{HSO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$, asociado con el incremento en masa en la región B (en el caso de Pt). Uchida y col. [145], reportaron para Au (111) en H_2SO_4 0.05 M, el valor de 169 g/mol asociada con la masa molar del anión adsorbido ($\text{HSO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O}$). Por lo tanto, para Rh en H_2SO_4 1 M, en el intervalo de potencial de 0.2 a 0.56 V (región B en la Fig. 30), la adsorción de iones bisulfato hidratados es factible.

En la Fig. 30 la curva $\Delta m-\Delta Q$ (región C) muestra las pendiente, m_4 y m_5 . La pendiente m_4 da lugar a una masa molar de 11 g/mol, que se satisface solo si n es uno en la ecuación (50). En

esta región de potencial (región C) es incierto aplicar la aproximación de Uchida y col. [145] debido a que el valor de n es incierto, dado que el proceso de electrooxidación superficial involucra diferentes etapas, con diferentes estados de oxidación de Rh [20,67,104]. Sin embargo, la pendiente m_4 y m_5 en la curva $\Delta m - \Delta Q$ (Fig. 30) pueden sugerir que en ese intervalo de potencial, el proceso de oxidación superficial involucra dos tipos de especies Rh-Oxígeno y de acuerdo con Jerkiewicz [153], la primera etapa de oxidación de Rh debe corresponder con la formación de Rh(OH).

5.3.5. Aproximación de Shimazu y Kita para identificar especies adsorbidas sobre Rh.

Shimazu y Kita [138], determinaron la adsorción de moléculas de agua en electrodos de Pt en diferentes regiones de potencial y en diferentes electrolitos (HClO_4 , H_2SO_4 y NaOH), usando la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo. El método de Shimazu y Kita, consiste en correlacionar los cambios de frecuencia y carga durante el barrido de potencial y evaluar el cambio de masa por mol de átomos de Pt superficiales, $\Delta m_{\text{Pt}}/\text{g}(\text{mol Pt})^{-1}$ en las diferentes regiones de potencial usando la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{\text{Pt}} = \frac{|\Delta f| S}{Q(I)/F} \quad (52)$$

donde S es el factor de la sensibilidad de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo ($\text{ng cm}^{-2} \text{Hz}^{-1}$), F es la constante de Faraday y $Q(I)$ es la carga requerida para la oxidación de hidrógeno adsorbido. En esta aproximación se asume que el total de átomos de hidrógeno adsorbidos es igual al número de átomos superficiales y $Q(I)/F$ da el número de moles de átomos de Pt superficial. Por lo tanto, los cambios de frecuencia en las diferentes regiones de potencial son referidos a la carga de hidrógeno adsorbido o su equivalente en átomos de Pt superficial [138]. Es importante remarcar que, en este procedimiento los cambios de frecuencia (o masa) en las diferentes regiones de potencial son comparados con respecto a la carga de hidrógeno adsorbido como referencia, lo cual constituye, justamente, la diferencia con el método de Uchida y col. [144].

El método de Shimazu y Kita [138], fue aplicado al sistema de Rh/H₂SO₄ 1 M, con el objeto de complementar la información relacionada con la identificación de especies adsorbidas sobre Rh en diferentes regiones de potencial.

La gráfica del cambio de frecuencia vs carga para el sistema Rh/H₂SO₄ 1 M se muestra en la Fig. 31, donde se indican las regiones I, II, III y IV, que corresponden a la región de hidrógeno ($E < 0.3$ V), la región de la doble capa ($0.3 \leq E \leq 0.5$ V) y la región de formación de óxidos superficiales que se produce a partir de $E > 0.5$ V, respectivamente. Los cambios de frecuencia y las cargas en las diferentes regiones de potencial corresponden a la respuesta obtenida durante el barrido de potencial en dirección positiva. Para los cálculos de carga, la contribución por doble capa fue sustraída. A fin de identificar las especies asociadas con los cambios de masa observados, el cambio de masa por mol de átomos de rodio fue calculado en cada región de potencial por la ecuación (52). El valor de $Q(I)/F$ fue de 1.3163×10^{-7} moles /cm² y los valores de Δm_{Rh} (por mol de rodio) en cada región de potencial se resumen en la tabla 6 y son comparados con aquéllos reportados en Pt [138]

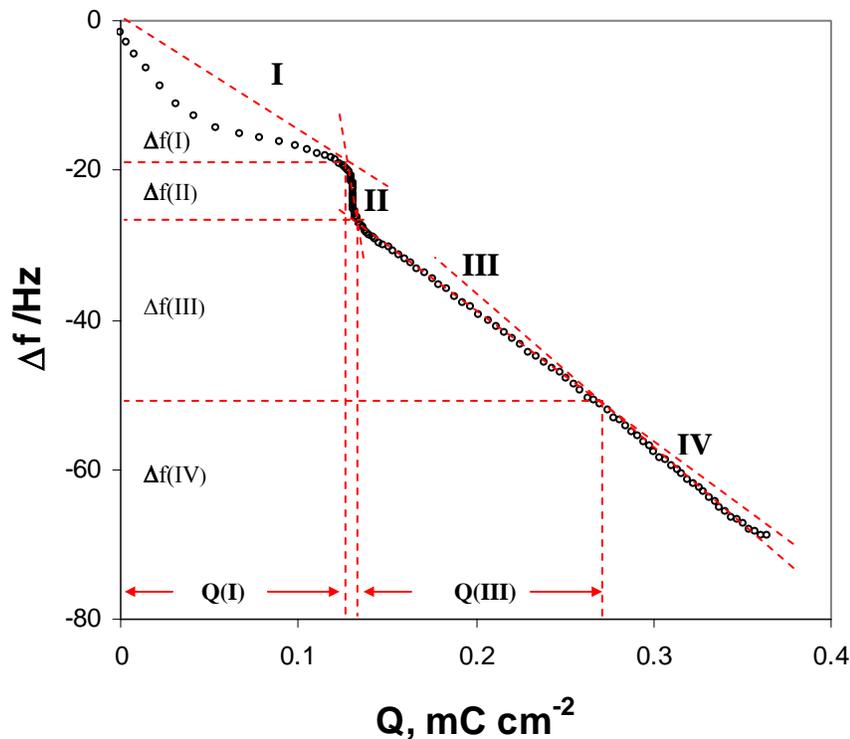


Fig. 31. Cambios de frecuencia vs carga obtenidos simultáneamente durante el barrido de potencial positivo entre 0.04 y 1.4 V.

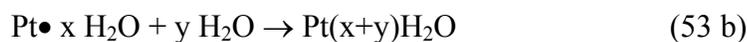
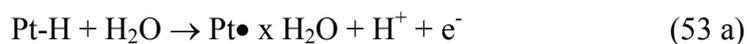
Tabla 6. Cambio de masa por mol de átomos superficiales de Rh y Pt en diferentes regiones de potencial.

Región	Intervalos de potencial para Rh, (V)	$\Delta m_{\text{Rh}}/\text{g (mol Rh)}^{-1}$ (H ₂ SO ₄ 1 M)	$\Delta m_{\text{Pt}}/\text{g (mol Pt)}^{-1}$ (H ₂ SO ₄ 0.1 M) [134]
I	0.06 -0.25	5.4	6.5
II	0.25 – 0.56	2.6	10.2
III	0.56 – 1.0	6.7	5.0
IV	1.0 – 1.5	7.2	8.8
I+II+III		14.7	21.7
I+II+III+IV		21.9	30.5

S = 19 ng Hz⁻¹ cm⁻²

Seguindo la metodología de Shiimazu y col. [138] encontramos que el cambio de masa total fue de 21.9g (mol Rh)⁻¹. La carga que fluye en la región III, Q(III), es aproximadamente igual a Q(I), lo que sugiere que un proceso de oxidación que involucra un electrón por átomo de Rh toma lugar en ésta región de potencial, como en el casos de Pt en HClO₄ y H₂SO₄ [138].

Shimazu y Kita [138] concluyen que en el caso de Pt en HClO₄ y H₂SO₄, las moléculas de agua adsorbidas son oxidadas en la región III para formar OH y el proceso completo que ocurre en las regiones I-III puede ser expresado por el siguiente esquema de reacción:



donde $x+y+z = 1$.

De acuerdo con el esquema de la reacción (53 a-c), el cambio de masa total esperado es $16 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$. El valor reportado para Pt/HClO₄ fue de $17 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$, mientras que para Pt/H₂SO₄ 0.1 M, el valor fue de $21.7 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$. Los autores asumen que la desviación al valor esperado puede ser debido a la adsorción específica de iones SO₄²⁻ o HSO₄⁻.

Por analogía con Pt, los resultados de Rh/H₂SO₄ 1 M sugieren la formación de especies OH en la región III; el cambio de masa de I - III fue de $14.7 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$, valor cercano al esperado ($16 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$). Este resultado esta en acuerdo con los trabajos de Jerkiewicz sobre Rh [67], quien ha indicado que en soluciones de H₂SO₄ 0.5 M, el crecimiento de la primera capa de óxidos sobre Rh procede en el intervalo de potencial de 0.55 – 1.40 V e involucra dos etapas como se indica en las ecuaciones (39 y 40). De acuerdo con la reacción (39) se prevé la formación de la especie RhOH entre 0.55-0.75 V, mientras que la reacción (40) sugiere la formación de Rh(OH)₃ entre 0.75 – 1.40 V. Para valores de potencial más positivos que 1.40 V, el desarrollo de RhO(OH) toma lugar de acuerdo con la reacción (41).

En la región IV de la curva Δf -Q (Fig. 31), el incremento en masa por mol de Rh es de 7.2 g y podría estar asociado con un proceso de oxidación subsiguiente con la participación de un electrón. La participación global de dos electrones en el proceso de oxidación superficial de Rh, podría conducir a la formación de RhO, en tal caso, se espera un incremento en masa total de $16 \text{ g}(\text{mol Pt})^{-1}$. Δm_{Pt} para la región IV es $7.2 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$ y es mucho menor que la masa molar de O (16g/mol). La suma de Δm_{Rh} en las regiones I-IV es $21.9 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$, que es mayor que $16 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$, esperado para la formación de RhO. Si la formación de RhO es factible, entonces la diferencia entre esos valores podría ser debida a la presencia de óxidos superficiales con estequiometría diferente.

De acuerdo con el esquema de reacción 39-41 [67], la formación de Rh(OH)₃ debe ocurrir en la región IV (0.75-1.4 V), y el incremento esperado en masa debe ser de $51 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$, el cual está lejos del valor obtenido por nosotros, $21.9 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$, por lo tanto, nuestros resultados no son consistentes con la formación de Rh(OH)₃, y de acuerdo con el valor obtenido de $21.9 \text{ g}(\text{mol Rh})^{-1}$ es probable la formación de RhO.

5.3.6. Masograma y voltamperograma de Rh/H₂SO₄ 1 M.

Snook, Bond y Fletcher [151], han descrito el concepto y la utilidad de masogramas a través de diferentes reacciones interfaciales. Los masogramas son registros obtenidos por la microbalanza de cristal de cuarzo que muestran la velocidad del cambio de masa en función del potencial y por tanto, son análogos al flujo de masa en los voltamperogramas, con los cuales pueden ser comparados apropiadamente. Snook y col. [151], han usado un diagrama de Venn en el cual presentan los dominios de procesos faradicos y no faradaicos, que permiten identificar cinco diferentes clases de reacciones interfaciales que son distinguidas cuando los masogramas y los voltamperogramas son registrados simultáneamente. La primera sección del diagrama de Venn corresponde a procesos faradaicos que están asociados con cambios de masa. Los ejemplos típicos son electrodeposición, electrodisolución y reacciones de intercalación. La segunda sección del diagrama de Venn corresponde a procesos faradaicos que no están asociados con cambios de masa, tales como reacciones de evolución de gas. La tercera sección del diagrama de Venn corresponde a procesos no-faradaicos que no están asociados con cambios de masa; los autores indican que la carga capacitiva es representativa de este tipo de procesos. La cuarta sección del diagrama de Venn corresponde a procesos no faradaicos que están asociados con cambios de masa. Un ejemplo de este tipo, de acuerdo con los autores, es la adsorción específica de iones perclorato sobre oro. Finalmente, la quinta sección del diagrama de Venn corresponde a cambios de masa que no están asociados con ningún proceso faradaico o no-faradaico, tal es la formación de monocristales de TCNQ sobre oro.

Por medio de la derivada de Δm respecto al tiempo, $(d\Delta m/dt)$, mas que Δm , como es usualmente el caso, la velocidad de transferencia de masa puede ser registrada directamente y comparada con la velocidad de transferencia de carga en la superficie del electrodo; la velocidad de transferencia de masa puede ser graficada en función del potencial para producir el masograma en completa analogía con el voltamperograma. El concepto de massogramas propuesto por Snook y col. [151], tiene la virtud de proponer un análisis sistemático y global para diferentes reacciones interfaciales. No obstante, la diferenciación de los gráficos de masa-tiempo ha sido usada anteriormente por algunos autores. Por ejemplo, Deakin y Melroy [152], usaron la diferenciación para distinguir la valencia de electrosorción de plomo sobre oro.

De acuerdo con Snook y col. [151], los fundamentos de los masogramas parten de la ley de Faraday, la cual relaciona la carga (Q_{dep}) a la masa (m_{dep}) del sólido electrodepositado, y por tanto la proporcionalidad entre:

$$Q_{\text{dep}} \propto m_{\text{dep}} \quad (54)$$

En los masogramas la variación de Q_{dep} y de m_{dep} con el tiempo es de interés. La derivada con respecto al tiempo de la ecuación (54) conduce a la ecuación (55), que indica la proporcionalidad entre el flujo de corriente y el flujo de masa:

$$I_{\text{dep}} \propto (dm_{\text{dep}}/dt) \quad (55)$$

Esta ecuación se satisface siempre para procesos de electrodeposito faradaicos; sin embargo, esta ecuación permite una comparación para una variedad de diferentes respuestas como las que se describen a través del diagrama de Venn propuesto por Snook y col. [151]. Por lo tanto, los masogramas y la corriente eléctrica aportan información adicional a los fenómenos de la interfase electrodo-solución.

Para el sistema Rh/H₂SO₄ 1 M, el voltamperograma y masograma en el intervalo de potencial de estabilidad termodinámica del agua se muestran en la Fig. 32.

La comparación del voltamperograma y masograma de Rh - H₂SO₄ 1 M (Fig. 32), muestra que en la región de potencial de 0.6 a 1.4 V, durante el barrido de potencial en dirección positiva, y de 1.4 a 0.4 V en el barrido de potencial en dirección negativa, ambas curvas (i -E y $d\Delta m/dt$ -E) exhiben una tendencia similar. Con excepción del límite superior de potencial, las curvas del voltamperograma y masograma siguen un comportamiento similar. Esto sugiere que en esos intervalos de potencial, el flujo de masa detectado por la microbalanza, es consistente con el flujo de corriente del votamperograma. Consecuentemente, el proceso de formación y reducción de óxidos superficiales, en esa región de potencial, puede satisfacer la ecuación (55) que describe un proceso faradaico.

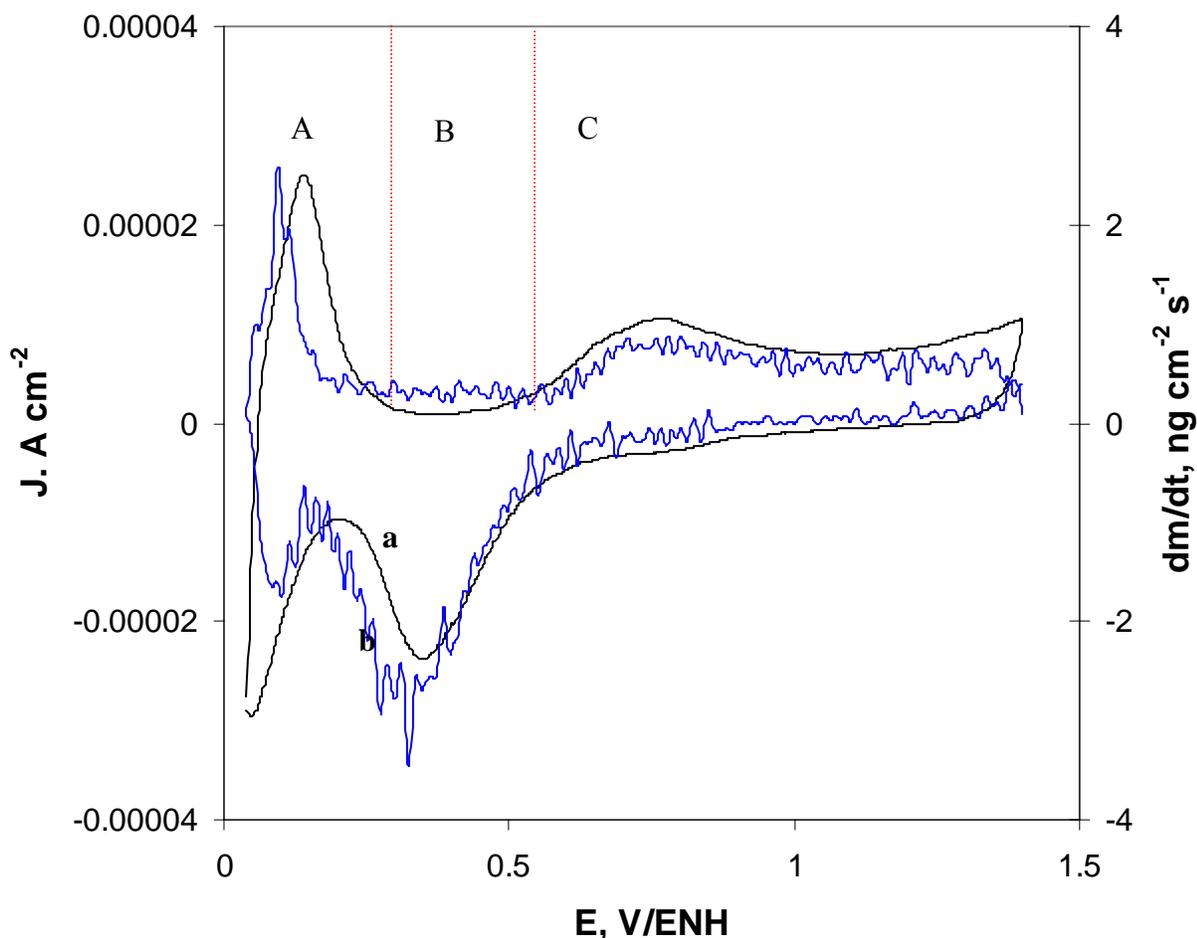


Fig. 32. (a) voltamperograma y (b) Masograma de un electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M. velocidad de barrido de potencial 20 mV/s.

Los procesos faradaicos en los cuales no se detectan cambios de masa con la EQCM están asociados con reacciones que involucran evolución de gas [151]. Esas reacciones pueden contribuir masivamente en el voltamperograma pero son insignificantes en el masograma. En el límite superior de potencial del voltamperograma (Fig. 32), la corriente anódica que fluye puede involucrar una contribución por evolución de oxígeno y esto puede ser la razón por la que en el límite superior de potencial, el masograma exhibe un decremento en el flujo de masa.

En el voltamperograma de la figura 32 (curva a), el proceso de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno se caracteriza por los picos catódico y anódico, respectivamente, que se localizan alrededor de 0.1 V. En la misma región de potencial, el masograma (Fig. 32, curva b) exhibe una respuesta diferente con respecto al voltamperograma.

El masograma en la región de hidrógeno ($E \leq 0.3$ V), muestra dos picos (catódico y anódico) que podrían ser asociados con la adsorción y desorción de hidrógeno, respectivamente. Ambos picos son asimétricos respecto al eje de potencial, siendo el pico catódico menos intenso que el pico anódico. Esto indica que el flujo de masa en la región catódica es menor que en la región anódica y puede ser una consecuencia por contribución de la reacción de evolución de hidrógeno.

Se ha señalado que los cambios de masa por adsorción y desorción de hidrógeno en Pt no son detectados con la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo [138,143], por lo tanto, los flujos de masa en el masograma, asociados con el pico catódico y el pico anódico en la región de hidrógeno, no pueden ser asociados con el proceso de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno.

El comportamiento del pico anódico del masograma (en la región de hidrógeno) puede ser razonablemente justificado considerando que el hidrógeno adsorbido es sustituido, por moléculas de agua durante el barrido de potencial positivo, de acuerdo con la reacción (51) propuesta por Gloaguen y col. [143]. Por lo tanto, el flujo de masa observado durante la desorción de hidrógeno (pico anódico) debe ser producido por la adsorción de moléculas de agua que sustituyen al hidrógeno adsorbido. El cálculo comparativo entre el número de átomos de hidrógeno desorbidos a partir de la integración del pico catódico del voltamperograma, y del número de moléculas de agua adsorbidas, estimadas por integración del correspondiente pico anódico del masograma dio el siguiente resultado:

Número de átomos de hidrógeno desorbidos:

$$N_H = 8.14 \times 10^{14} \text{ átomos de H desorbidos / cm}^2$$

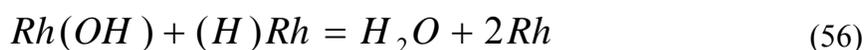
Número de moléculas de agua adsorbidas:

$$N_{H_2O} = 2.89 \times 10^{14} \text{ moléculas de H}_2\text{O adsorbidas / cm}^2$$

De acuerdo con el cálculo, el número de átomos de H desorbidos y moléculas de agua adsorbidas en el electrodo de rodio durante el barrido de potencial, fue del mismo orden. Por lo tanto, el resultado obtenido es consistente con el mecanismo de sustitución de hidrógeno por moléculas de agua en electrodos de Pt propuesto por Gloaguen y col. [143].

En el intervalo de potencial de 0.35 a 0.15 V, la comparación del voltamperograma y masograma muestra que el flujo de masa se aparta de la curva i-E; esto indica que la proporción del flujo de masa es mayor que el flujo de corriente. Considerando que en ese intervalo de potencial (0.35-0.15 V), aun se produce la reducción de óxidos superficiales, es claro que la proporción del flujo de masa que abandona la superficie es mayor que el flujo de corriente por reducción de óxidos superficiales. Esto sugiere que la reducción de óxidos superficiales en ese intervalo de potencial va acompañada por una contribución adicional de masa.

Pallota y col. [109], han sugerido que en Rh la formación de especies electroadsorbidas que contienen oxígeno sufren reacciones químicas y electroquímicas, y las especies producidas son sólo parcialmente reducidas durante el barrido de potencial en dirección negativa, lo cual tiene relación con la región de potencial donde se produce el traslape entre la electrodesorción de oxígeno y la electroadsorción de hidrógeno. Ellos consideran la posibilidad de que otras reacciones ocurran entre las diferentes especies superficiales que coexisten en ese intervalo de potencial y sugieren como posible la reacción (56):



que involucra la reducción química de especies electroadsorbidas que contienen O, (Rh(OH)), por trazas de adatomos de H que permanecen sobre la superficie, (H)Rh, para producir rodio metálico y agua. Wasberg y Horanyi [110], a partir del análisis matemático de las curvas i-E, argumentan a favor de la coexistencia de H y OH quimisorbido con bajos recubrimientos en esa región de potencial. Por lo tanto, no se descarta que en la región de potencial de 0.3 a 0.15 V o incluso hasta el límite inferior de potencial, el flujo de masa adicional puede provenir de una reacción química del tipo de la reacción (56) propuesta por Pallota y col. [109].

En la región de potencial entre 0.2 y 0.59V, el masograma muestra que el flujo de masa es prácticamente constante. Esa región de potencial corresponde a la doble capa electroquímica y de

acuerdo de Snook y col. [151], el proceso es no faradaico asociado con cambios de masa por adsorción de específica de especies en solución, que posiblemente involucran el desplazamiento de especies enlazadas más débilmente como moléculas del solvente.

5.4. Resumen sobre el estudio de la caracterización de electrodos de rodio.

El conjunto de resultados obtenidos de la caracterización de electrodos policristalinos de rodio, resulta fundamental para el propósito central de estudio, relacionado con la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso de formación de la monocapa de Cu.

Los electrodos de rodio utilizados fueron caracterizados vía electroquímica en H_2SO_4 1 M y su comportamiento potenciodinámico fue consistente con el reportado en la literatura. Los voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M, mostraron las características corriente-potencial asociada con los procesos de electrosorción de hidrógeno y oxígeno, que se producen en determinadas regiones de potencial.

La determinación del área real y factor de rugosidad del electrodo de Rh se llevaron a cabo a través del proceso de electrosorción de hidrógeno. Los fundamentos del método han sido establecidos [104] y se aplica apropiadamente a metales del grupo del platino, cuyos procesos de electrosorción de hidrógeno no presentan complicaciones con procesos colaterales.

Especial atención fue puesta al comportamiento electroquímico de óxidos superficiales de Rh. El proceso de electrosorción de oxígeno sobre Rh fue analizado gradualmente mediante técnicas potenciodinámicas. El recubrimiento superficial de electrodos de Rh por oxígeno, se determinó a través de las cargas involucradas en el proceso de electrosorción y electrodesorción de oxígeno, y comparadas con la carga asociada a la monocapa de hidrógeno. La formación de la monocapa de oxígeno se produce en el intervalo de potencial de 0.5 a 1.4 V.

El estudio potenciodinámico de Rh muestra que el proceso de formación y reducción de óxidos superficiales es marcadamente dependiente del potencial impuesto al electrodo. Los óxidos superficiales producidos a potencial suficientemente positivos son reducidos a potencial más bajos que aquéllos formados con valores de potencial menos positivos. En consecuencia, los óxidos que se producen a valores suficientemente positivos requieren de mayor energía para ser

reducidos. Por lo tanto, existe una correspondencia entre el potencial de formación de óxidos superficiales y la estabilidad de los óxidos superficiales.

El proceso de formación de óxidos superficiales fue analizado mediante dos procedimientos de oxidación: voltamperometría cíclica y polarización potencioestática. Los resultados muestran que en condiciones de polarización potencioestática se producen óxidos superficiales en mayor la proporción y con mayor estabilidad que aquéllos que se producen por voltamperometría cíclica. Los dos procedimientos aplicados permiten generar diferentes estados superficiales de electrodos de Rh bajo las mismas condiciones de potencial.

Los óxidos producidos por voltamperometría cíclica y polarización potencioestática en las mismas condiciones de potencial fueron analizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados obtenidos confirman la presencia de oxígeno superficial sobre ambos electrodos. El análisis de los espectros O1s de ambos electrodos, mostraron cuatro contribuciones al espectro con distribuciones diferentes. De acuerdo con las energías de enlace asociadas con los máximos de la deconvolución del espectro, se asignaron las especies de Rh_2O_3 , H_2O y OH^- , como especies probables en la superficie de ambos electrodos. Esos resultados sugieren que la composición superficial de los electrodos de Rh oxidados parcialmente por ambos métodos (voltamperometría cíclica y polarización potencioestática), es diferente. Los resultados del estudio electroquímico muestran que los óxidos superficiales producidos por ambos métodos exhiben características apreciablemente diferente.

Los resultados del estudio electrogravimétrico de la interfase Rh- H_2SO_4 1 M, hicieron posible el análisis de la respuesta masa-corriente-potencial. Las curvas Δm -E muestran que el cambio de masa asociada con la reducción de óxidos superficiales presenta una contribución significativa en la región de hidrógeno, cuando los óxidos superficiales son producidos a potenciales suficientemente positivos. Esto implica que los óxidos superficiales pueden permanecer sobre la superficie del electrodo a potenciales relativamente bajos.

El método de Uchida y col.[144] fue aplicado para identificar las especies adsorbidas en la región de hidrógeno y doble capa. Se encontró que la adsorción de moléculas de agua se produce por sustitución de hidrógeno durante la desorción de hidrógeno, como en el caso de Pt.

Así mismo, se determinó que iones bisulfato hidratados ($\text{HSO}_4^- + x \text{H}_2\text{O}$) son adsorbidos específicamente en la región de la doble capa.

El método de Shimazu y Kita fue aplicado con el mismo propósito. El método se fundamenta en la correlación del cambio de frecuencia con el cambio de masa por mol de átomos de superficiales de Rh. De esta forma se obtienen información útil sobre el tipo de especies de Rh-oxígeno formadas durante el barrido de potencial. Los resultados obtenidos sugieren la formación de especies OH^- en la etapa inicial del proceso de oxidación superficial, lo que está de acuerdo con la discusión de Jerkiewicz [67], sin embargo, en el intervalo de potencial de 0.7 - 1.4V, los resultados obtenidos sugieren la formación de RhO , lo que contrasta con los resultados obtenidos por XPS y los resultados de Jerkiewicz [67], quien sugiere que en esas condiciones de potencial la especie que se produce debe corresponder a Rh_2O_3 .

Los resultados comparativos del voltamperograma y masograma de $\text{Rh}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M, muestran que a valores de potencial menores que 0.4 V, el flujo de masa asociada con la reducción de óxidos superficiales, de acuerdo con el masograma, es mayor que la masa que proviene de la carga del voltamperograma. Esto sugiere que existe un proceso adicional al proceso faradaico que involucra una masa adicional, lo que puede ser justificado a través de la hipótesis de Pallota y col. [109], en el sentido de que la reducción de óxidos superficiales de Rh durante el barrido de potencial en dirección negativa puede involucrar reacciones químicas entre especies de O-electroadsorbido que son parcialmente reducidas.

Los resultados obtenidos sobre la determinación del tipo de especies de Rh-oxígeno producidas en diferentes regiones de potencial, no permiten una conclusión definitiva. Sin embargo, es claro que el comportamiento electroquímico de los óxidos superficiales depende del método de preparación, y que el traslape que se produce entre el proceso de reducción de óxidos superficiales de Rh y el proceso de electroadsorción de oxígeno puede jugar un papel importante en el proceso de formación de la monocapa de cobre. Los procedimientos de oxidación superficial (voltamperometría cíclica y polarización potencioestática) permiten producir diferentes condiciones de superficie base del electrodo de Rh para el estudio de depósito a subpotencial de Cu.

Las Fig. 33 y 34, muestra los voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M en los cuales se señalan los aspectos más importantes del estudio de la caracterización de electrodos de Rh.

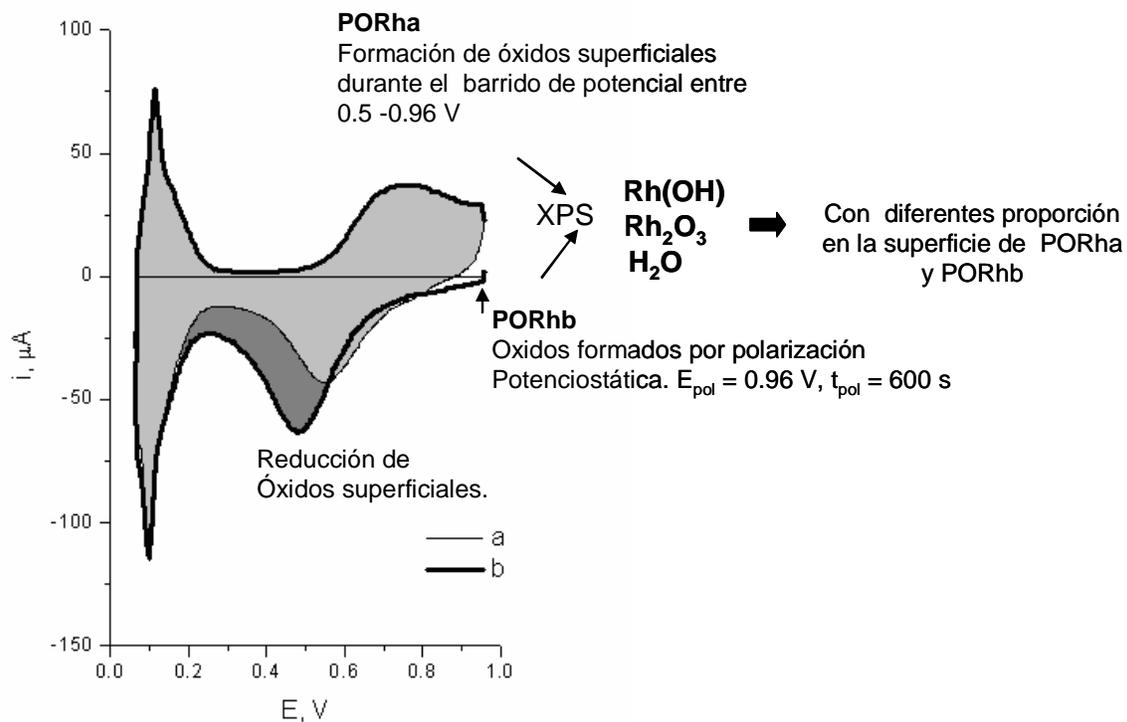


Fig. 33 Voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M registrados a 20 mV s^{-1} . La curva (a) corresponde al perfil del electrodo de Rh en la condición PORha, en el cual la formación y reducción de óxidos superficiales se produce voltamperometría cíclica entre 0.5 y 0.96 V. La curva (b) corresponde al electrodo de Rh en la condición PORhb, en el cual los óxidos superficiales son producidos por polarización anódica en 0.96 V durante 600 s. Los resultados por XPS de los electrodos PORha y PORhb después de producir la oxidación superficial, sugieren que las especies producidas por ambos métodos pueden corresponder a $\text{Rh}(\text{OH})$, Rh_2O_3 y moléculas de agua. Sin embargo ambos métodos de oxidación superficial provocan diferentes distribuciones de especies en superficie.

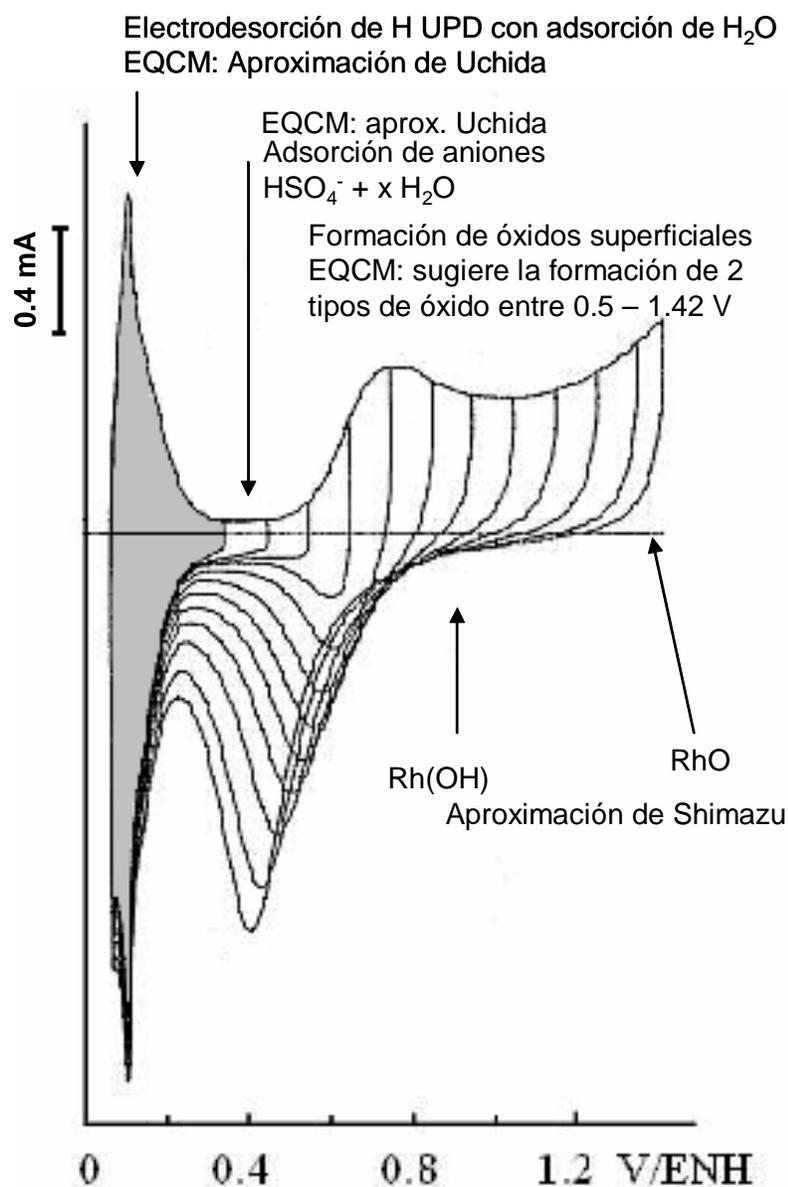


Fig. 34. Voltamperograma de Rh en H₂SO₄ 1 M en el cual se indican los resultados obtenidos con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

La Fig. 35 muestra el voltamperograma de Rh en H₂SO₄ 0.5 M reportado por Jerkiewicz y col. [153], en el cual resume los resultados de voltamperometría ciclica y medidas XPS. El propósito de incluir ésta grafica es con el objeto de establecer las similitudes y diferencias entre nuestros resultados y aquéllos reportados por Jerkiewicz y col. [153].

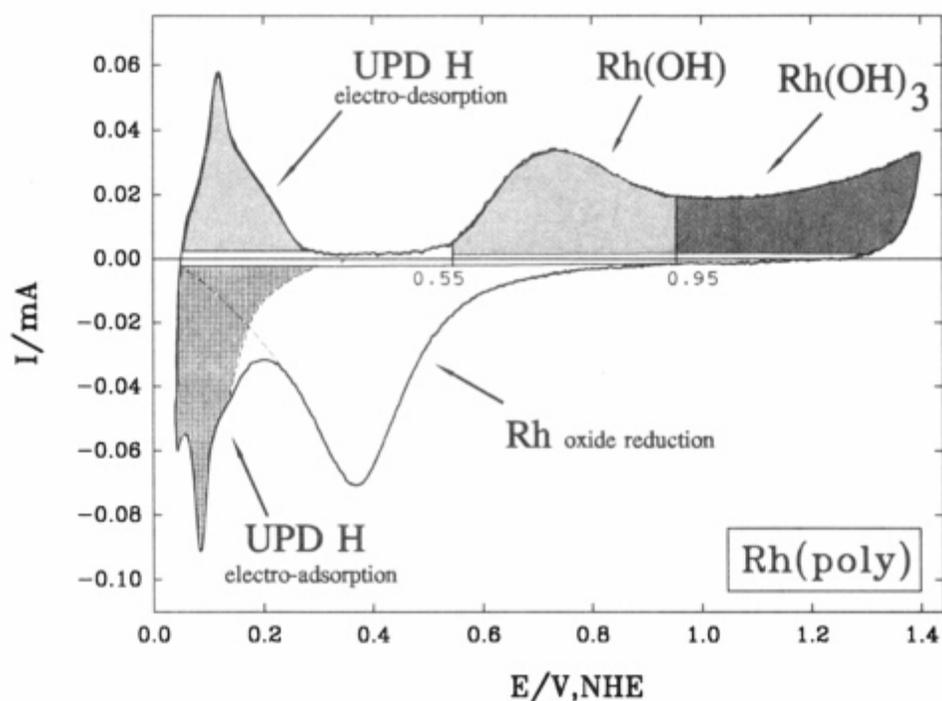


Fig. 35. Resultados de que muestran la deconvolución del perfil de voltamperometría cíclica de un electrodo de Rh policristalino en la región de electroadsorción y electrodesorción de H y de la región de formación y reducción de óxidos superficiales; el perfil de la formación de óxidos es dividida en dos regiones las cuales corresponden a la formación de Rh(OH) y a la subsecuente formación de Rh(OH)₃. Alrededor de 1.40 V ocurre una posterior transición de Rh(OH)₃ a RhO(OH). Las medidas fueron realizadas en H₂SO₄ 0.5 M (298 K) a una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s [Ref. 153].

6. Resultados y discusión.

Depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de rodio y la influencia de óxidos superficiales

6. Resultados. Depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Rh y la influencia de óxidos superficiales.

Antes de analizar los resultados de la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu, se describen los aspectos generales del UPD de Cu sobre un electrodo “fresco” de rodio. Nos referimos a un electrodo “fresco” de Rh, como aquel electrodo que ha sido recientemente preparado, y que solo ha sido sometido a ciclos continuos de potencial entre 0.04 y 1.4 V, a fin de activar la superficie fresca del electrodo de Rh.

6.1. Depósito y disolución de Cu sobre un electrodo (“fresco”) de Rh policristalino en H_2SO_4 1 M.

La Fig. 36, muestra el voltamperograma de un electrodo (“fresco”) de Rh en H_2SO_4 1 M (curva a) y en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4×10^{-3} M (curva b), después de realizar el depósito de Cu a potencial constante (0.04 V) durante 50 s. La curva a muestra las características i-E de un electrodo de Rh policristalino en H_2SO_4 1 M, las cuales se ha descrito anteriormente. La curva b (región anódica), muestra las características i-E de la disolución oxidativa de cobre a partir del electrodo de Rh; el pico anódico registrado en 0.27 V (pico m) corresponde a la disolución de Cu masivo y los picos en 0.49 V (pico II) y 0.57 V (pico I) son asociados con la desorción de adátomos de Cu. El pico II ha sido atribuido a la desorción de Cu débilmente enlazado y el pico I con el Cu fuertemente enlazado sobre sitios activos del substrato [9].

Los picos de oxidación I y II de la desorción de adátomos de Cu son localizados en una región de potencial próxima al pico anódico O_a , que corresponde a la electrosorción de oxígeno. Esto ha llevado a considerar que el proceso de depósito a subpotencial de Cu sobre Rh puede ser afectado por la existencia de oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo [9, 97], como ocurre en el caso del sistema Ag sobre Pt [4,5,86,87, 92], donde la influencia de óxidos superficiales es más severa, debido a que el potencial termodinámico de par Ag/Ag^+ , es más positivo que el de Cu/Cu^{2+} [80]. Los voltamperogramas de la Fig. 36, son consistentes con aquellos reportados por Pallota y col. [9], para el mismo sistema.

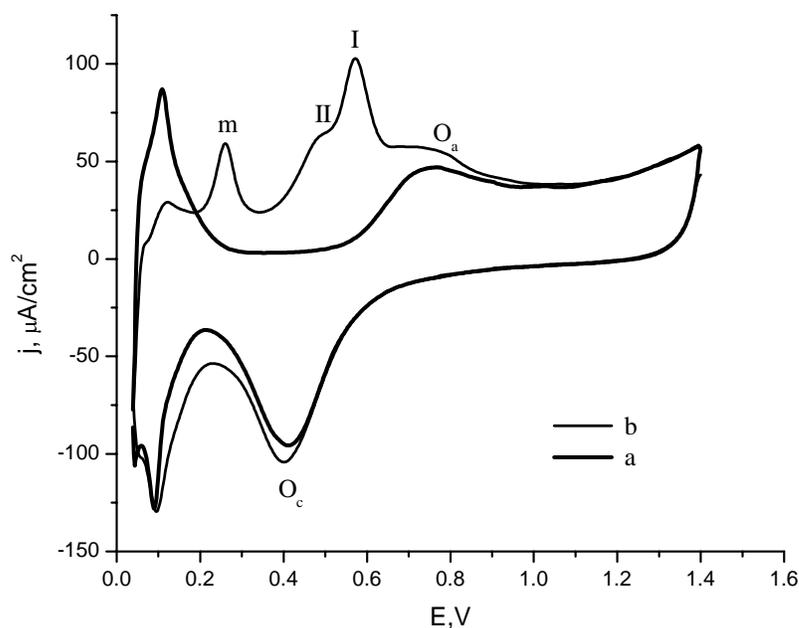


Fig. 36. Voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M (curva a) y en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4×10^{-3} M (curva b), posterior al depósito de Cu en $E_d = 0.04$ V durante 50 s. $v = 50$ mV/s.

Cantidades sumamente pequeñas de Cu depositado sobre la superficie de Rh bloquean sitios activos para la adsorción de hidrógeno, lo cual es evidente por el decremento del pico anódico de la desorción de hidrógeno en el perfil potenciodinámico i - E (curva b en la Fig. 36). Esto implica que los átomos de H son reemplazados por átomos de Cu que son enlazados más fuertemente que los átomos de hidrógeno. Furuya y Motoo [111], determinaron la estequiometría de adsorción Cu:Rh (1:1), mediante la correlación entre el número de átomos superficiales de Rh y el número de átomos de Cu adsorbidos, derivada de los valores de carga eléctrica de electroadsorción de hidrógeno y electrooxidación de Cu; ellos asumen que el número de electrones requeridos para la disolución de Cu es 2, y que los factores geométricos del substrato-adsorbato favorecen la estequiometría de adsorción 1:1, ya que el Rh y el Cu tienen la misma estructura cristalina (cúbica centrada en la cara) y que el radio de Cu es ligeramente menor (1.28 Å) que el de Rh (1.34 Å), tal que un átomo de Cu puede estar correlacionado exactamente a uno de Rh en la red de la superficie del substrato.

De la Fig. 36 (curva b), se observa que el pico anódico de la desorción de hidrógeno no es abatido completamente aún con la adsorción de Cu masivo. Esto indica que el crecimiento de multicapas de Cu empieza antes de completarse la monocapa de Cu sobre Rh. Un resultado similar fue reportado por Parajon y col. [9]. Ellos indican que el crecimiento en multicapas de Cu empieza cuando el grado de recubrimiento por adátomos de Cu es del orden de 0.8.

6.2. Influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh sobre el proceso de formación de adátomos de Cu fuerte y débilmente adsorbidos.

El objetivo central de este trabajo es la obtención de superficies parcialmente oxidadas de rodio, y estudiar el efecto del oxígeno superficial sobre el proceso de depósito a subpotencial de cobre en un medio ácido. Para este propósito, se estableció una metodología que permite la oxidación superficial del electrodo de Rh y subsecuentemente el depósito de cobre a subpotencial, lo que hace posible analizar los efectos de óxidos superficiales sobre i) el Cu fuertemente adsorbido, y ii) Cu fuerte y débilmente adsorbido en sitios activos de Rh.

6.2.1. Metodología.

La oxidación superficial del electrodo de Rh y el subsiguiente depósito de Cu fueron realizados en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-4} M aplicando las rutinas de polarización que se muestran en la Fig. 37. Previamente a la aplicación de los programas de potencial que se indican en la Fig. 37, el electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M es sometido a barrido de potencial triangular repetitivo entre 0.04 y 0.96 V a 40 mV/s, a fin de obtener una respuesta reproducible y comparable.

Las rutinas o programas de potencial que se indican en la Fig. 37 comprenden cuatro etapas que se aplican al sistema electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-4} M. La etapa (I) (diagrama a y b, Fig. 37) consiste de ciclos continuos de potencial entre el límite inferior de potencial, E_l (0.42 o 0.32 V) y el límite superior de potencial, $E_u = 0.96$ V, con el propósito de estabilizar el perfil i-E entre los límites de potencial impuestos al electrodo. En la etapa (II) se produce la oxidación superficial del electrodo de Rh mediante dos procedimientos; uno

(diagrama a, Fig 37) durante el semiciclo anódico entre los límites de potencial E_l (límite inferior) y E_u (límite superior) y dos (diagrama b, Fig. 37) por polarización potencioestática en el potencial E_u durante el tiempo t_{ox} . Estos procedimientos de oxidación superficial producen diferentes grados de oxidación, a pesar de que el potencial E_u fue el mismo en ambos casos (0.96 V). En la etapa (III) se lleva a cabo el depósito de Cu en el límite inferior de potencial durante el tiempo de depósito t_d . El límite inferior de potencial fue ajustado a dos valores: 0.42 y 0.32 V, que corresponden a los potenciales aplicados para el depósito a subpotencial de Cu sobre las superficies de Rh parcialmente oxidadas. La etapa (IV) corresponde al barrido de potencial en dirección positiva para la disolución oxidativa de Cu UPD.

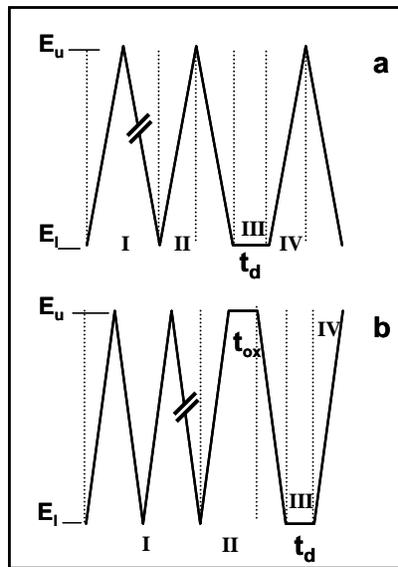


Fig. 37. Programas potencial-tiempo usados para preparar los electrodos de trabajo: a) oxidación superficial producida por barrido de potencial y b) oxidación superficial producida por polarización anódica. Etapas de los programas de potencial: (I) Estabilización del electrodo entre E_l y E_u , (II) formación de óxidos superficiales: a) barrido de potencial y b) polarización potencioestática, (III) Depósito a subpotencial de Cu en $E_l = E_d$ y (IV) barrido de potencial en dirección positiva para la disolución oxidativa de Cu UPD. Solución trabajo: H_2SO_4 1.0 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-4} M.

6.2.2. Condiciones de superficie de electrodos de Rh.

Para el estudio de la influencia de óxidos superficiales de electrodos de rodio sobre el proceso de depósito a subpotencial de cobre, fue necesario establecer las condiciones de superficie base de los electrodos de rodio, como se indica en la sección precedente.

El control del depósito y disolución de Cu UPD en superficies parcialmente oxidadas de Rh fue realizado entre los límites de potencial de 0.42 a 0.96 V y de 0.32 a 0.96 V. Los potenciales 0.42 y 0.32 V satisfacen las condiciones para el depósito a subpotencial de Cu, mientras que el potencial de 0.96 V corresponde al límite máximo aplicado en éstos experimentos, para generar superficies de Rh parcialmente oxidadas de acuerdo con la etapa II en los diagramas a y b de la Fig. 37.

Para puntualizar sobre las condiciones de potencial seleccionadas en éstos experimentos es necesario tomar como referencia los voltamperogramas de Rh que se muestran en la Fig. 38, donde la curva a corresponde al perfil i-E estable del voltamperograma cíclico de Rh en H₂SO₄ 1 M, entre los límites de potencial de 0.04 a 0.96 V, y la curva b corresponde al barrido de potencial triangular, en el mismo medio electrolítico, después de la polarización del electrodo en $E_u = 0.96$ V durante 600 s.

La integración del área bajo la curva de los picos O_a y O_c, producen la carga de oxidación (Q_{ox}) y la carga de reducción (Q_{red}), asociada con la formación y reducción de óxidos superficiales del electrodo de Rh, respectivamente.

En condiciones de voltamperometría cíclica (curva a), la carga Q_{ox} obtenida fue igual a 322.7 μC y la carga Q_{red} fue de 298.6 μC. Estos valores indican que la proporción de óxidos superficiales formados en el barrido anódico, es mayor que la proporción de óxidos superficiales reducidos en el barrido catódico. El desbalance de carga ha sido adjudicado a la disolución del metal y/o un retardo en la reducción de óxidos superficiales provocado por reacciones superficiales entre especies oxidadas [108, 109] como se ha discutido en la sección 5.1.4.

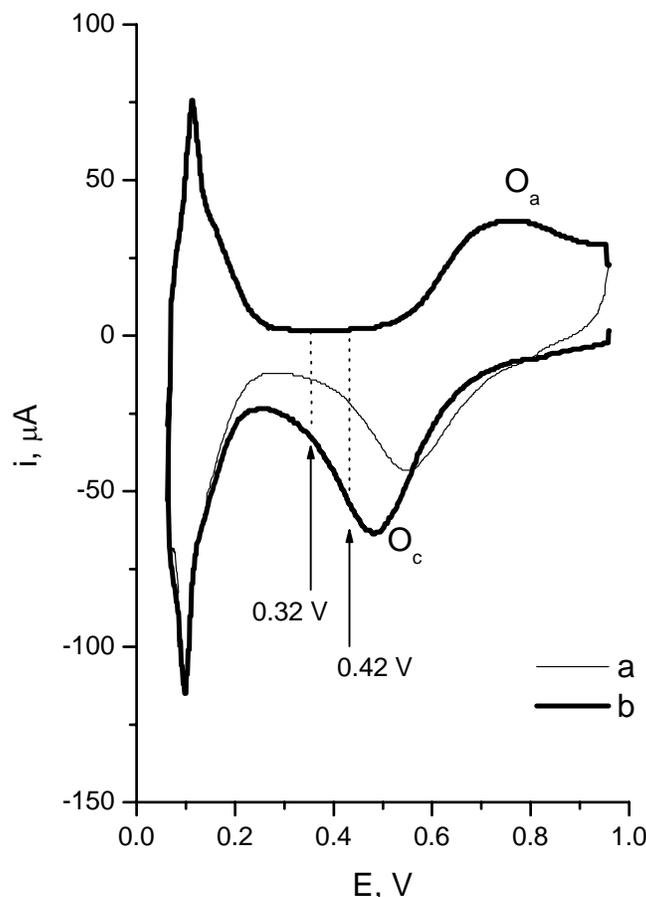


Fig. 38. Voltamperograma cíclico (curva a) de Rh en H_2SO_4 1 M y barrido de potencial triangular (curva b) después de la polarización del electrodo en $E_{\text{pol}} = 0.96$ V durante 600 s. $v = 40$ mV s^{-1} .

La estimación de óxidos superficiales producidos por polarización anódica fue evaluada, indirectamente, a través de la carga de reducción que se obtiene a través de la integración del pico O_c , que resulta del barrido de potencial en dirección negativa después de la polarización del electrodo. La carga Q_{red} que se obtiene en éstas condiciones fue igual a 461.0 μC , valor que excede en el orden de 32 % aquél que se obtiene en condiciones de voltamperometría cíclica.

El grado de recubrimiento superficial de Rh por oxígeno que se produce en condiciones de barrido de potencial y en condiciones de polarización anódica, fue evaluado a partir de la carga de oxidación Q_{ox} (curva a, Fig. 38) y Q_{red} (curva b, Fig. 38), respectivamente, las cuales son comparadas con la carga $Q_{\text{H,s}}$ que corresponde a la carga necesaria para formar una monocapa de

hidrógeno adsorbido [104]. De esta forma, el grado de recubrimiento relativo de oxígeno

[$\theta = \frac{Q_{(ox-red)}}{2Q_{H,s}}$] sobre el electrodo de Rh fue:

$\theta_{bp} = 0.52$, para el electrodo oxidado por barrido de potencial y

$\theta_{pol} = 0.74$ para el electrodo polarizado.

Debido a que el depósito y disolución de Cu UPD se analiza en las regiones de potencial de 0.42-0.96 V y 0.32-0.96 V, el límite inferior de los voltamperogramas de la Fig. 38 fueron modificados a 0.42 y 0.32 V. Ahora es necesario tener una aproximación del estado superficial de los electrodos de Rh con respecto a los óxidos superficiales, en esos límites de potencial.

La Fig. 39 muestra los voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M entre los límites de potencial de 0.42 – 0.96 V (Fig. 39 A) y 0.32 – 0.96 V (Fig. 39 B). En cada intervalo de potencial se presentan las curvas correspondientes al voltamperograma cíclico (curva a) y barrido triangular de potencial obtenido después de polarizar el electrodo en 0.96 V durante 600 s.

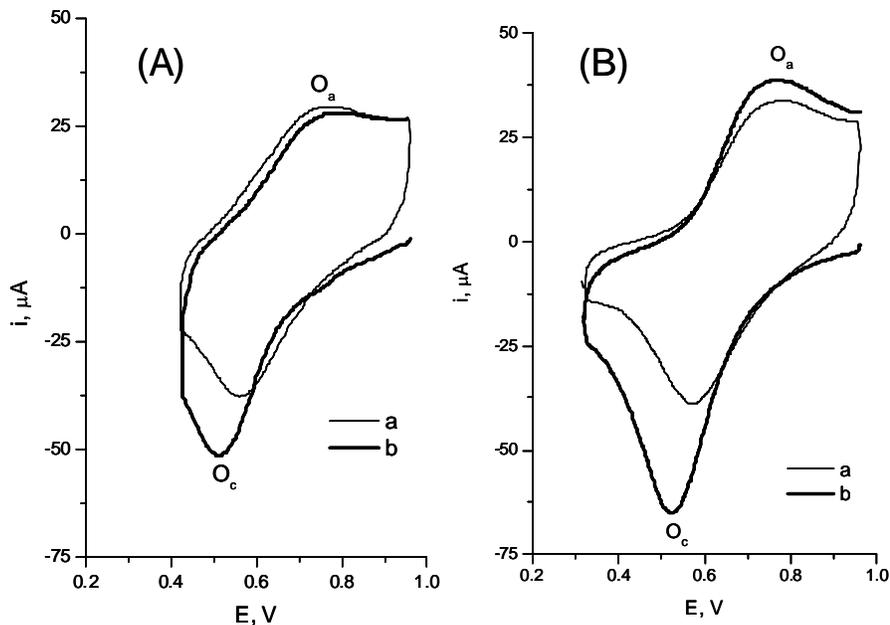


Fig. 39. Curva a: Voltamperogramas de Rh en H_2SO_4 1 M a 40 mV s^{-1} . Curva b: barrido de potencial triangular después de la polarización anódica en $E_U = 0.96 \text{ V}$, $t_{ox} = 600 \text{ s}$. Límites de potencial: (A) 0.42 y 0.96 V y (B) 0.32 y 0.96 V.

Los voltamperogramas de la Fig. 39 A y B, muestran el pico anódico O_a y el pico catódico O_c , asociados con la formación y reducción de óxidos superficiales, respectivamente. Se observa que al restringir el límite inferior de potencial, E_l , a los valores de potencial de 0.42 y 0.32 V, se infiere que la reducción de óxidos superficiales es menor que aquella que proviene de los límites de potencial de 0.04 y 0.96 V, para el electrodo oxidado por barrido de potencial (curva a, Fig. 38) y oxidado por polarización potencioestática (curva b, Fig. 38).

Los valores de carga Q_{red} que resultan de la integración del pico O_c de las curvas a y b en los voltamperogramas de la Fig. 39 (A y B) se muestran en la tabla 7.

TABLA 7. Cargas de reducción (Q_{red}) asociadas con la reducción de óxidos superficiales de electrodos de Rh, obtenidas a partir de la integración del área bajo la curva de los voltamperogramas de la Fig. 39.

Límites de potencial	Oxidación por barrido de potencial	Oxidación por polarización en 0.96 V, 600 s
	Q_{red}, μC	Q_{red}, μC
0.04 – 0.96 V	298.6	461.0
0.32 – 0.96 V	286.3	424.6
0.42-0.96 V	244.1	293.2

En la tabla 7 se observa que los valores de carga (Q_{red}) disminuyen a medida que el límite inferior de potencial es menos positivo, independientemente del método utilizado para oxidar la superficie del electrodo (barrido de potencial y polarización anódica). Esto indica que los óxidos

superficiales formados por barrido de potencial hasta 0.96 V y aquéllos formados por polarización en 0.96 V durante 600 s, no son reducidos completamente en 0.42 y 0.32 V.

Las cargas Q_{red} que se obtienen entre los límites de potencial de 0.42 y 0.32 V, dependen del procedimiento con el cual se llevó a cabo la oxidación superficial. Tomando como referencia los valores de Q_{red} , que se obtienen entre los límites de potencial de 0.04 y 0.96 V para ambos métodos de oxidación (barrido de potencial y polarización anódica), se tiene una estimación relativa de la proporción de óxidos que son reducidos al restringir el límite de potencial a 0.42 y 0.32 V. La tabla 8 muestra los porcentajes de carga Q_{red} obtenidos en los intervalos de potencial de 0.42 – 0.96 V y 0.32 – 0.96 V, tomando en cuenta los dos procedimientos de oxidación superficial para cada intervalo de potencial.

Tabla 8. Porcentaje de cargas de reducción de óxidos de Rh, Q_{red} , en función del límite de potencial y procedimiento de oxidación aplicados al electrodo.

Límites de potencial	Oxidación por barrido de potencial	Oxidación por polarización en 0.96 V, 600 s
	% Q_{red} , C μ	% Q_{red} , μ C
0.32 – 0.96 V	95%	92%
0.42-0.96 V	81%	63%

Las cargas de referencia, Q_{red} , corresponde a aquéllas obtenidas entre los límites de potencial de 0.04 y 0.96 V, con los dos procedimientos de oxidación: $Q_{red} = 298 \mu$ C, para la oxidación por barrido de potencial y $Q_{red} = 461 \mu$ C para la oxidación por polarización anódica.

La estimación relativa de la reducción óxidos superficiales que se muestra en la tabla 8, muestra que las superficies más enriquecidas en óxido superficial se obtienen al restringir el límite inferior de potencial a 0.42 V y cuando la oxidación superficial se realiza por polarización anódica.

A partir de estos resultados, se establecen dos condiciones de superficie base del electrodo de Rh para cada límite de potencial ($0.42 - 0.96$ V y $0.32 - 0.96$ V); una que proviene de la oxidación de barrido de potencial hasta 0.96 V y otra de la polarización del electrodo en 0.96 V durante 600 s, las cuales son denotadas aquí por PORha y PORhb (Fig. 40), donde PORha corresponde al electrodo de Rh parcialmente oxidado por barrido de potencial (diagrama a, Fig. 37) y PORhb al electrodo de Rh parcialmente oxidado preparado por polarización anódica (diagrama b, Fig. 37). Medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X mostraron que la superficie de PORhb fue más rica en oxígeno que aquella de PORha, como fue discutido en la sección de caracterización de electrodos.

La Fig. 40 resume la notación y la estimación del grado de recubrimiento de los electrodos de Rh parcialmente oxidados, en función de las condiciones de preparación de los electrodos.

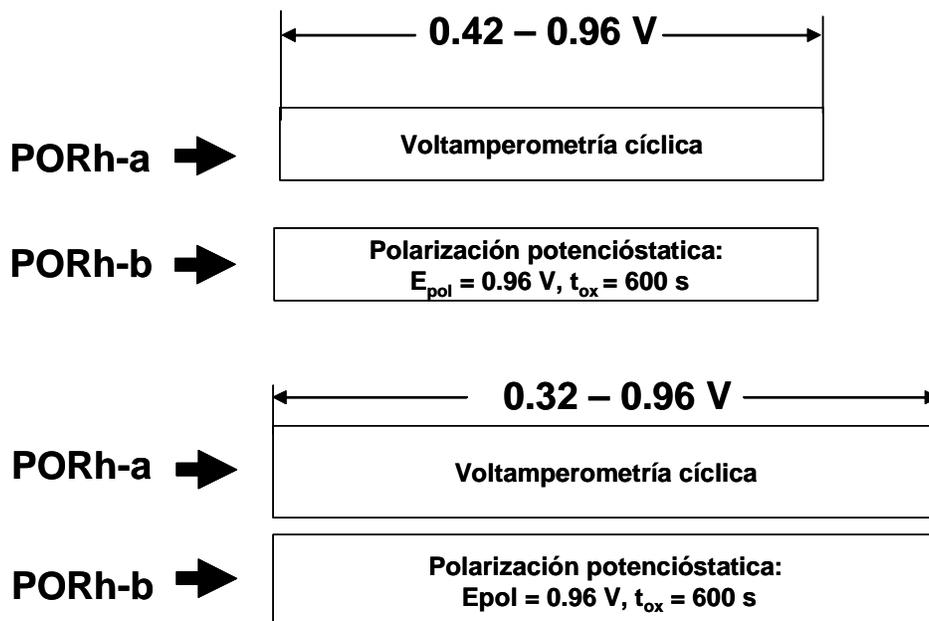


Fig. 40. Esquema de la notación para identificar los estados superficiales de electrodos de Rh oxidados de acuerdo con los límites de potencial y procedimiento de oxidación superficial.

Debido a que el depósito de Cu se realiza en 0.42 y 0.32 V sobre los electrodos PORha y PORhb, es necesario analizar la reducción de óxidos superficiales en esos potenciales. Para ello se realizaron experimentos de cronoamperometría con los electrodos de Rh en las condiciones PORha y PORhb, en una solución de H_2SO_4 1 M libre de iones Cu^{2+} , aplicando los potenciales de 0.42 y 0.32 V. Los correspondientes cronoamperogramas de PORha y PORhb se muestran en la Fig. 41.

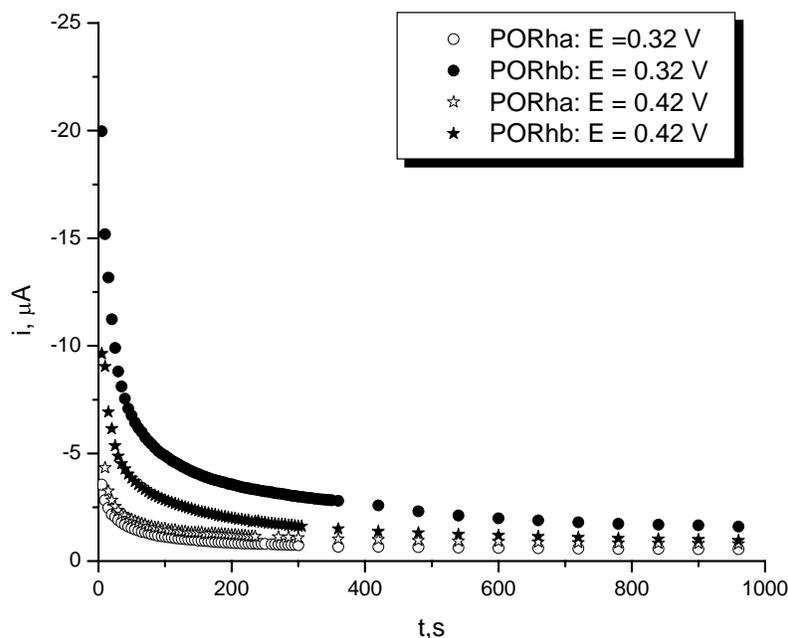


Fig. 41. Cronoamperogramas de los electrodos PORha (oxidado por barrido de potencial) y PORhb (oxidado por polarización potencioestática) en H_2SO_4 1 M libre de iones Cu^{2+} en 0.42 y 0.32 V.

Los cronoamperogramas de la Fig. 41, muestran que los potenciales aplicados de 0.42 y 0.32 V a los electrodos PORha y PORhb, son suficientes para llevar a cabo la reducción de los óxidos superficiales. Sin embargo, la variación de la corriente con el tiempo depende del tipo de electrodo (PORha o PORhb) y del potencial de reducción impuesto (0.42 o 0.32 V). Las corrientes de reducción más altas fueron obtenidas sobre los electrodos oxidados por polarización potencioestática (PORhb; $E_{\text{pol}} = 0.96$ V, $t_{\text{ox}} = 600$ s) y el potencial menos positivo (0.32 V). Una comparación de los cronoamperogramas de los electrodos de PORha y PORhb al mismo potencial de reducción (0.42 o 0.32 V) muestra que el mayor flujo de corriente catódica

corresponde al electrodo PORhb. Por lo tanto, la corriente de reducción de óxidos superficiales en electrodos polarizados (PORhb) tiene una importante contribución durante el proceso de depósito de Cu en los potenciales de 0.42 y 0.32 V.

La integración de los cronoamperogramas de la Fig. 41, da como resultado la carga de reducción de óxidos superficiales en función del tiempo de aplicación de los potenciales de 0.42 y 0.32 V, como se muestra en las curvas Q_{red} vs t_d de la Fig. 42.

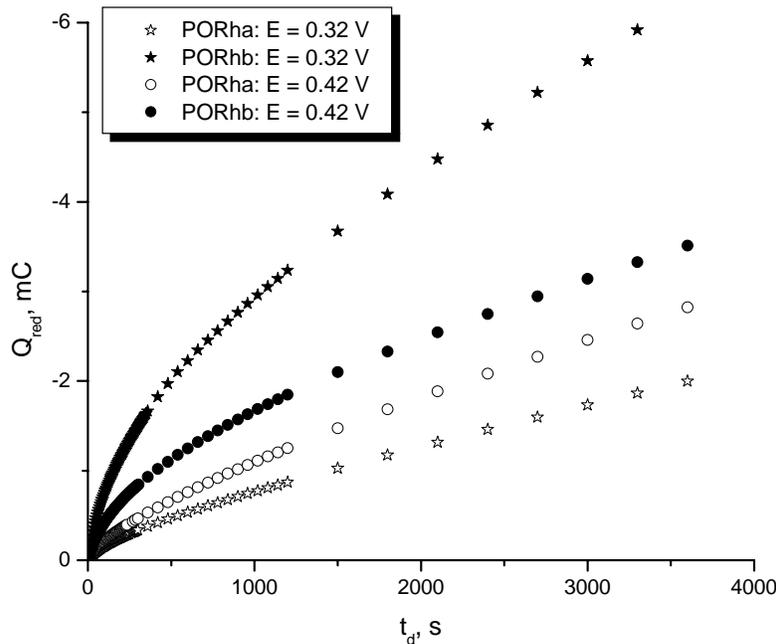


Fig. 42. variación de Q_{red} en función del tiempo, a partir de los cronoamperogramas de la Fig. 41.

Las curvas $Q_{\text{red}} = f(t)$ de la Fig. 42, muestran que la carga de reducción de óxidos superficiales se incrementa con el tiempo y exhibe una relación de proporcionalidad directa a partir de 1800 s. Los flujos de carga con el tiempo son más significativos en el electrodo PORhb que en el electrodo PORha y con respecto a los potenciales aplicados, los flujos de carga más importantes se producen al aplicar el potencial menos positivo. Por lo tanto, la reducción de óxidos superficiales en PORhb se produce con mayor intensidad que la de PORha. Sin embargo, la reducción de óxidos superficiales en PORha y PORhb es significativamente menor al imponer el potencial de 0.42 V, que aquella que se obtiene con el potencial de 0.32 V. Este comportamiento sugiere que el proceso de reducción de iones Cu^{2+} ocurre simultáneamente con

la reducción de óxidos superficiales y consecuentemente, el efecto de óxidos superficiales sobre la formación de la adcapa de Cu será más significativo con tiempos de depósito cortos en el potencial de 0.42 V.

6.2.3. Proceso de depósito a subpotencial de Cu sobre electrodos de Rh parcialmente oxidados (PORha y PORhb).

El proceso de depósito a subpotencial de Cu sobre las superficies parcialmente oxidadas de Rh, PORha y PORhb, fue estudiado como una función del tiempo de depósito (t_d , en la etapa III de los diagramas a y b en la Fig. 37) para dos potenciales fijos: 0.42 y 0.32 V. Los perfiles potenciodinámicos i -E para la oxidación y disolución de adátomos de Cu son discutidos separadamente para cada potencial de depósito aplicado.

6.2.3.1. UPD Cu sobre PORha y PORhb. $E_d = 0.42$ V. Adátomos de Cu fuertemente adsorbidos.

Cuando el potencial de depósito aplicado fue 0.42 V con valores bajos de t_d , los perfiles potenciodinámicos i -E para la oxidación de adátomos de Cu a partir de PORha (Fig. 43 a) y PORhb (Fig. 43 b) muestra un sólo pico anódico (I) en 0.58 V, el cual es atribuido a la oxidación y desorción de átomos de Cu adsorbidos fuertemente [9].

La evolución del pico de oxidación con el incremento en t_d es similar para ambos tipos de electrodos, por ejemplo, la corriente del pico anódico (i_{pa}) incrementa conforme t_d aumenta y alcanza un valor máximo a un cierto t_d ; 360 s para PORha y 900 s para PORhb, sin cambios en el valor del potencial de pico. El incremento adicional de t_d produce cambios significativos en los perfiles i -E: la corriente del pico decrece y el correspondiente potencial de pico se desplaza hacia valores más positivos, indicando que los adátomos de Cu están en un estado energético más estable que aquéllos formados a valores bajos de t_d .

Esos resultados muestran que con t_d relativamente bajos, el proceso UPD de Cu sobre electrodos de Rh parcialmente oxidados, es similar al reportado por Parajon y col. [9] para el

mismo sistema, y siguen un patrón de comportamiento como el observado en otros sistemas Cu/Pt [39,40,114,116], Sn/Pt y Pb/Pt [154]. Sin embargo, con valores de t_d prolongados, el comportamiento de los picos de oxidación difiere de aquel observado por Parajón y col. [9] y Lapa y col. [113], para el mismo sistema. y también difieren del comportamiento observado para el mismo adsorbato sobre Pt [139,40,114,116]. Por lo tanto, se puede afirmar que el proceso de depósito a subpotencial, sobre ambos tipos de electrodos, empieza sobre sitios activos equivalentes, pero la subsiguiente etapa de depósito, con valores altos de t_d , involucra la formación de especies adsorbidas más estables.

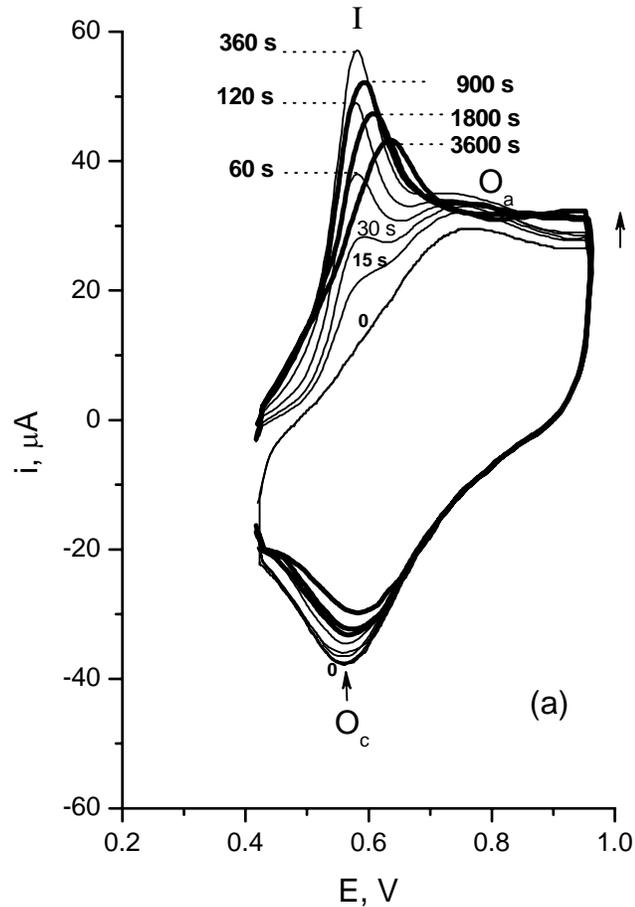


Fig. 43 a. Perfiles potenciodinámicos i - E de la oxidación de Cu a partir del electrodo de PORha (oxidación superficial por barrido de potencial) en H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-3} M. Velocidad de barrido de potencial, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$. $E_d = 0.42 \text{ V}$ con diferentes tiempos de depósito. Límites de potencial: 0.42 – 0.96 V.

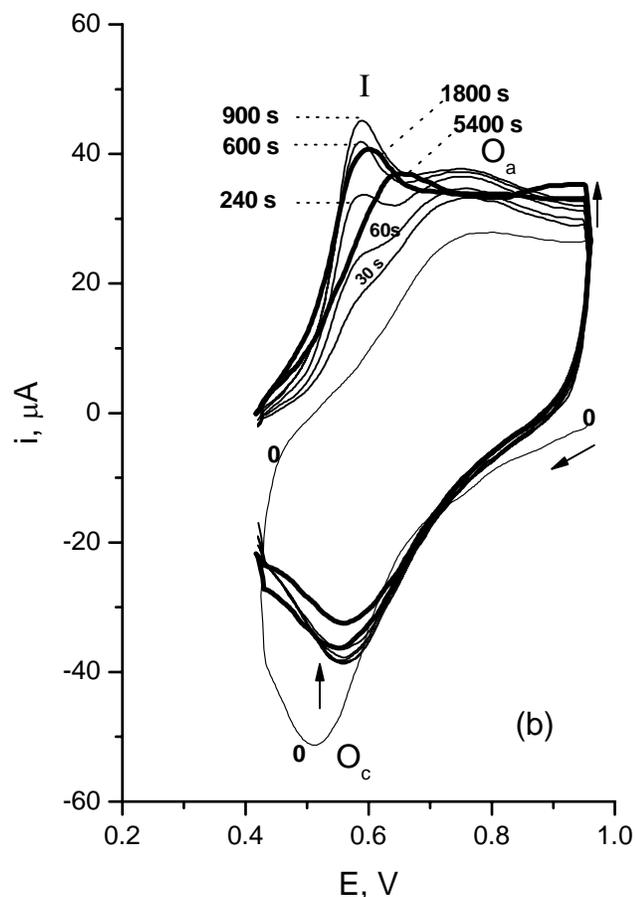


Fig. 43 b. Perfiles potenciodinámicos i - E de la oxidación de Cu a partir del electrodo de PORhb (oxidación superficial por polarización potencioestática) en H_2SO_4 1 M + 4.2×10^{-3} M. Velocidad de barrido de potencial, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$. $E_d = 0.42 \text{ V}$ con diferentes tiempos de depósito. Límites de potencial: 0.42 – 0.96 V.

Adicionalmente, se observa que al aplicar tiempos de depósito cortos, el pico de oxidación de adátomos de Cu es seguido por el pico anódico O_a de la formación de óxidos superficiales, el cual se mantiene en la misma región de potencial cuando se aplican tiempos de depósito cortos, sin embargo, con tiempos de depósito prolongados, el pico anódico O_a se desplaza significativamente hacia potenciales positivos. El desplazamiento del pico O_a está asociado con el desplazamiento del pico anódico I. Esto indica que las especies que se producen con tiempos de depósito prolongados interfieren con la formación de óxidos superficiales, y tal efecto es más significativo a medida que se prolonga el tiempo de depósito.

La región catódica de los voltamperogramas a y b en la Fig. 43, muestran una tendencia similar en ambos electrodos (PORha y PORhb) con el incremento en el tiempo de depósito. Se observa que el pico catódico O_c disminuye en intensidad conforme incrementa el t_d . Esto indica que una proporción menor de óxidos superficiales se produce con el incremento en t_d , a consecuencia del incremento en la cantidad de Cu depositado y la formación de especies de Cu más estables, que inhiben parcialmente y desplazan el proceso de oxidación al hacia potenciales más positivos.

La carga de reducción de los óxidos superficiales, Q_{red} , que resulta de la integración del área bajo la curva del pico O_c en los voltamperogramas de la Fig. 43 a y b, fue graficada como una función del tiempo de depósito (Fig. 44).

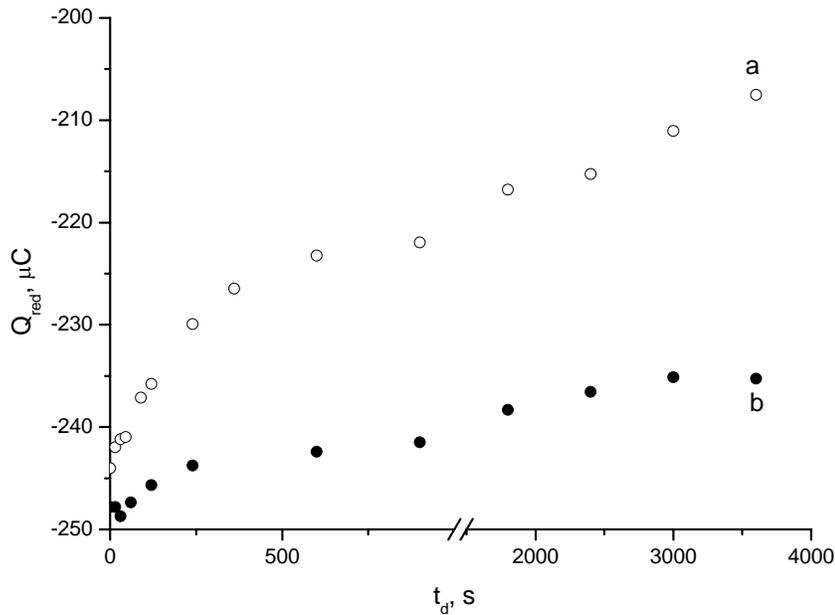


Fig. 44. Variación de la carga Q_{red} en función del tiempo de depósito, correspondiente al área catódica de los voltamperogramas de la Fig. 41.(a) Electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial) y (b) electrodo PORhb (oxidado por polarización).

La variación de $Q_{red} = f(t_d)$ para ambos electrodos (PORha y PORhb) muestra un decremento continuo con el incremento en t_d , sin embargo, para el electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial) tal decremento en Q_{red} es más significativo que el observado en el

electrodo PORhb (oxidado por polarización potenciostática). Por ejemplo, con $t_d = 4000$ s, el decremento en Q_{red} para el electrodo PORha es del orden de $37 \mu\text{C}$, mientras que para el electrodo PORhb, el decremento en carga es de $13 \mu\text{C}$. Esto indica que al incrementar el tiempo de depósito de Cu, la formación de óxidos superficiales en el electrodo PORha es menos favorecida que en la superficie del electrodo PORhb.

Considerando las propiedades metalúrgicas de Cu y Rh [155], la formación de especies muy estables de Cu depositado a subpotencial podría ser originada por un efecto de penetración de Cu al interior de la superficie del electrodo de Rh. Sin embargo, los resultados de D.W. Goodman [156] sobre el estudio de la interacción entre películas ultradelgadas de cobre y Rh (111) por XPS no dieron evidencias para la formación de aleación cobre-rodio. Por lo tanto, en nuestros resultados descartamos la formación de la aleación como posible causa de los efectos observados.

La integral bajo el pico (I) de la oxidación de Cu en la Fig. 43 a y b, permite evaluar la carga eléctrica debida al proceso de desorción de adátomos de Cu (Q_{Cu}), siempre y cuando sea posible corregir por oxidación superficial. En los voltamperogramas de las Figs. 43 a y b, la curva “0” es registrada en un ciclo continuo y no puede ser utilizada como referencia para corregir por oxidación superficial. Como una aproximación para evaluar la carga asociada con la oxidación de adátomos de Cu, sin la contribución por óxidos superficiales, se considera que la carga global anódica de los voltamperogramas de la Fig. 43 a y b, Q_a^{global} debe involucrar la carga por oxidación de adátomos de Cu, Q_{Cu} y la carga por oxidación superficial Q_{ox} , esto es: $Q_a^{global} = Q_{Cu} + Q_{ox}$; si se asume que la cantidad de óxido involucrado en el barrido de potencial en dirección positiva, después de la oxidación de los adátomos de Cu, es del mismo orden que la carga Q_{red} que se obtiene en el barrido de potencial en dirección negativa, entonces con esta aproximación la carga Q_{Cu} “libre de óxidos superficiales” se obtiene con la siguiente relación: $Q_{Cu} = Q_a^{global} - Q_{red}$. Las cargas Q_{Cu} obtenidas con este procedimiento a partir de los electrodos PORha (oxidado por barrido de potencial) y PORhb (oxidado por polarización) en función del tiempo de depósito se muestran en la Fig. 45.

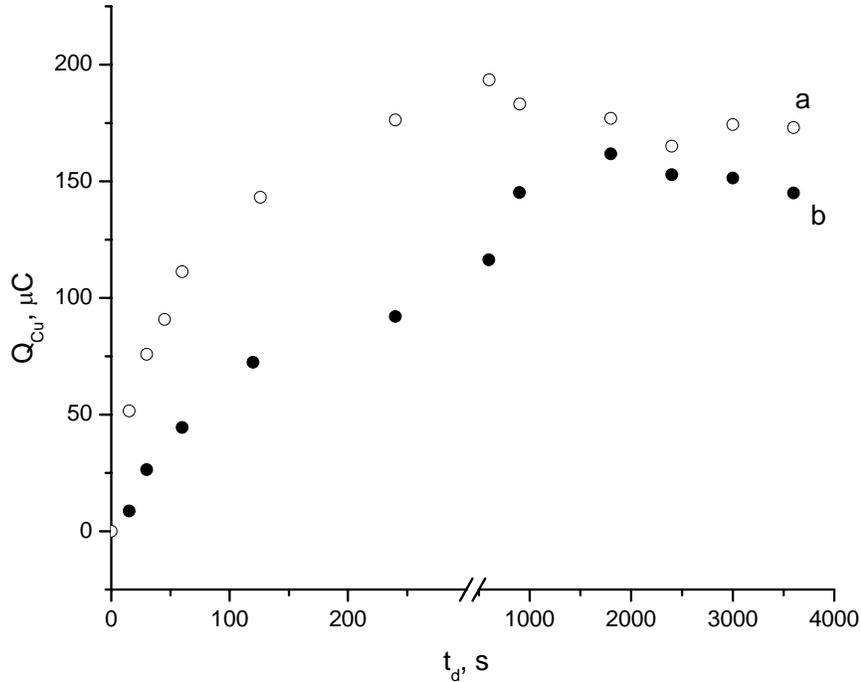


Fig. 45. Variación de Q_{Cu} vs t_d en los electrodos: (a) PORha y (b) PORhb, obtenidas a partir de los voltamperogramas de la Fig. 41 a y b. $E_d = 0.42$ V.

De las curvas Q_{Cu} vs t_d se observa que cuando t_d fue menor a 300 s, el incremento en Q_{Cu} fue más rápido en PORha que en PORhb, indicando que en PORha la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de Cu es mayor que en PORhb. Esto es lo esperado ya que PORhb es el electrodo más oxidado. Además, en ambas curvas (Fig. 45) se observa un máximo con $193.4 \mu C$ ($t_d = 600$ s) para PORha y $161.8 \mu C$ ($t_d = 1800$ s) para PORhb, demostrando que en PORhb (oxidado por polarización) la densidad de sitios activos es menor que en PORha (oxidado por barrido de potencial).

De acuerdo con los voltamperogramas de la Fig. 43 y las curvas de carga de oxidación de Cu en función del tiempo de depósito (Fig. 45), es claro que una mayor cantidad de carga de oxidación proviene del electrodo PORha (oxidado por VC) con respecto al electrodo PORhb (oxidado por polarización potencioestática). Esto indica, comparativamente, que las especies oxidadas pueden permanecer sobre la superficie del electrodo (PORhb) a pesar del potencial y tiempo de depósito aplicado. Tomando en cuenta el máximo en Q_{Cu} observado en la Fig. 43 y la equivalencia entre Q_{Cu} y $2Q_{H,s}$ [111], el grado de recubrimiento por adátomos de Cu fue

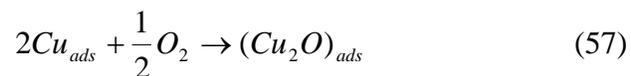
evaluado: 0.31 para PORha y 0.26 para PORhb. El valor más bajo fue para PORhb, como se esperaba, ya que este electrodo es más oxidado que PORha.

Un decremento en Q_{Cu} es observado en la Fig. 45 para valores altos de t_d . El decremento es de 11 % para PORha (en relación al valor máximo) y la curva cae a un valor prácticamente constante a partir de $t_d = 1800$ s. Sin embargo, en PORhb la carga Q_{Cu} cae ligeramente aún después de $t_d = 3000$ s. Es importante enfatizar que Q_{Cu} en PORha siempre es mayor que en PORhb para los valores de t_d aplicados en la serie de experimentos.

Esos resultados muestran que el oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo, es sólo parcialmente reducido durante el proceso de depósito a subpotencial de cobre. Medidas XPS fueron realizadas sobre la superficie de los electrodos y los resultados muestran la coexistencia de Cu y oxígeno sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, la información que obtuvimos por XPS debe ser considerada con precaución ya que el oxígeno detectado puede tener su origen en el contacto de la superficie del electrodo con la atmósfera, al trasladar del electrodo a la cámara de ultravacío del equipo XPS.

La formación de especies más estables que se producen durante el depósito de Cu al aplicar tiempos prolongados, sugiere la participación de otros fenómenos que implican la interacción química de especies en la superficie del electrodo. Se plantea como probable la interacción entre adátomos de Cu_{ads} y oxígeno asociado con el óxido superficial como promotores de la formación de especies más estables

En este caso, el decremento en Q_{Cu} con t_d prolongados en ambos electrodos (Fig. 45 a y b), podría ser justificado debido a la interacción química entre adátomos de Cu y el oxígeno existente sobre la superficie del electrodo. De acuerdo con Duran y col. [157], la existencia de cobre y oxígeno sobre la superficie de electrodos de platino produce una reacción química, representada por la ecuación:



la cual toma lugar simultáneamente con el proceso UPD de cobre:



La reacción química (57) implica la existencia de Cu(I), así como Cu⁰ sobre la superficie del electrodo. Es importante mencionar que en nuestro sistema no se tiene oxígeno molecular, sin embargo, el oxígeno involucrado deberá provenir de óxido presente en la superficie del electrodo. De esta forma, cuando se aplica el barrido de potencial en dirección positiva, la corriente total será debida a la oxidación de ambas especies de cobre y la oxidación de rodio, cuya contribución fue eliminada considerando la carga catódica de reducción de óxidos superficiales en el gráfico de Q_{Cu} vs t_d (Fig. 45). Para valores cortos de t_d , la carga total de la oxidación de cobre para obtener Cu²⁺ es debida prácticamente a la oxidación de Cu⁰. Sin embargo, cuando el t_d se incrementa, la cantidad de Cu(I) incrementa, y por tanto, la carga total del proceso de disolución disminuye, como se observa en la Fig. 45. Este efecto es más importante para el electrodo PORhb que para el electrodo PORha ya que es el más oxidado de los dos.

6.2.3.2. Depósito a subpotencial de Cu sobre PORha y PORhb en $E_d = 0.32$ V. Adátomos de Cu fuerte y débilmente adsorbidos.

Cuando el potencial de depósito aplicado fue de 0.32 V, los perfiles potenciodinámicos i - E para la oxidación de adátomos de Cu a partir de PORha (Fig 46 a y b) y PORhb (Fig. 47 a y b), muestra dos picos anódicos en 0.48 V (pico II) y 0.58 V (pico I), los cuales son atribuidos a la oxidación de adátomos de Cu débil y fuertemente adsorbidos, respectivamente [9].

La forma de los picos I y II, como una función del tiempo de depósito aplicado, fue influenciada significativamente por la condición superficial del electrodo. En PORha (Fig. 46 a), el pico I es observado claramente con t_d menores a 60 s, mientras que el pico II (propriadamente un hombro) se observa a partir de $t_d = 120$ s. La altura de los picos incrementa conforme el t_d se incrementa, y la altura del pico I siempre resulta ser mayor para todos los t_d aplicados (Fig. 46 a y b). Esto indica que el proceso UPD de cobre toma lugar principalmente, sobre los sitios activos de alta energía (pico I). La máxima corriente para el pico I fue alcanzada cuando el $t_d = 360$ s, mientras que el pico II (hombro) muestra un continuo incremento hasta un cierto punto y por lo tanto, alcanza una meseta a partir de $t_d = 1800$ s. Cuando t_d fue mayor a 360 s, el pico I disminuye y muestra un ligero desplazamiento hacia potenciales más positivos (Fig. 46 b).

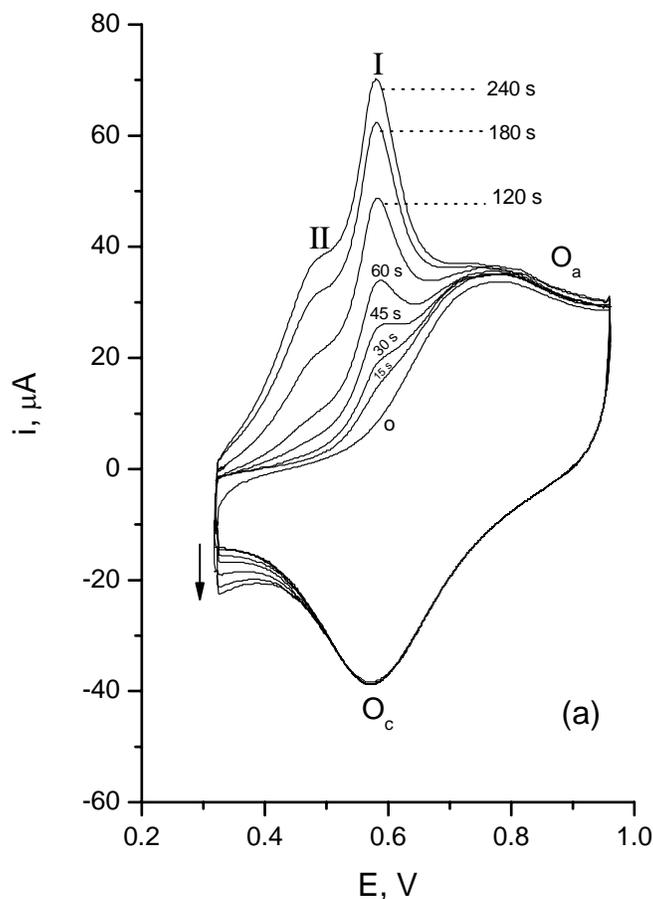


Fig. 46 a. Voltamperogramas del electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial) en H_2SO_4 1 M + 4.2×10^{-3} M, después del depósito de Cu en $E_d = 0.32$ V; tiempos de depósito ≤ 240 s. $v = 40$ mV s^{-1} .

En los voltamperogramas de la Fig. 46, se observa que después de la oxidación de adátomos de Cu fuertemente enlazados (pico I) proviene la oxidación superficial del electrodo de Rh, caracterizada por el pico O_a , cuya posición es prácticamente invariable con el tiempo de depósito (Fig. 46 a). En la región catódica de los voltamperogramas de la Fig. 46, se observa que al aplicar tiempos de depósito cortos, el pico catódico O_c , de la reducción de los óxidos superficiales se mantiene invariable en intensidad y posición (Fig. 46 a), y solo con tiempos de depósito prolongados ($t_d > 1800$ s) ocurre un pequeño decremento en la intensidad del pico O_c . Esto indica que una fracción pequeña de sitios activos fue bloqueada para la formación de óxidos superficiales, y este efecto está relacionado con la oxidación de especies de Cu que se depositan con tiempos prolongados.

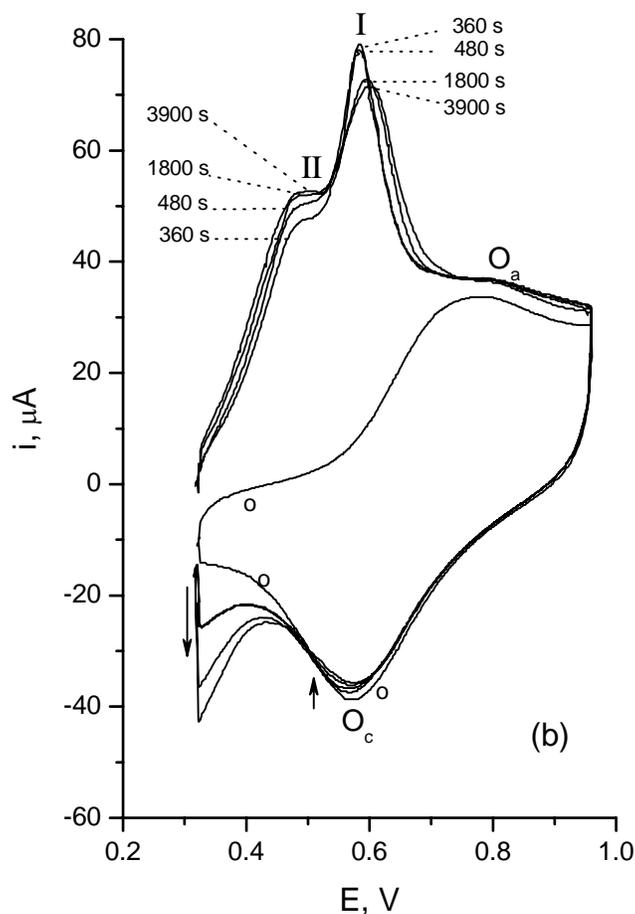


Fig. 46 b. Voltamperogramas del electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial) en H_2SO_4 1 M + 4.2×10^{-3} M, después del depósito de Cu en $E_d = 0.32$ V; tiempos de depósito ≥ 360 s. $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$.

Adicionalmente, se observa que el pico catódico O_c exhibe una contribución en corriente cerca del límite inferior de potencial, la cual se incrementa al prolongar el tiempo de depósito. Esto sugiere que durante el barrido de potencial en dirección negativa, la reducción de óxidos superficiales va acompañada de un proceso de redépósito de iones Cu^{2+} , que no difunden completamente, ya que en cada ciclo de depósito y disolución de cobre, la solución no fue agitada. Consecuentemente, bajo estas condiciones experimentales es claro que se produce un acoplamiento entre el proceso de reducción de óxidos superficiales y el proceso de depósito a subpotencial de Cu.

La integral bajo las curvas (región anódica) en las Figs. 46 a y b se muestran en la Fig. 48 (curva a) como una función de t_d . En este caso, la carga debida a la electrodisolución de adátomos

de cobre a partir de PORha, fue corregida por oxidación superficial, tomando la curva de referencia (curva o, Fig. 46). En la curva Q_{Cu} vs t_d (curva a Fig. 48) se observa que la carga es prácticamente constante desde $t_d = 900$ s. Sin embargo, cuando t_d fue 360 s, la carga eléctrica aun no alcanza su valor máximo, y el incremento observado es debido al proceso UPD que toma lugar solo sobre sitios activos de baja energía (pico II). Por lo tanto, el decremento observado en el pico I desde $t_d = 360$ s puede ser atribuido a un rearrreglo superficial del substrato, el cual promueve la transformación de sitios activos de alta energía a baja energía. Este es un efecto adicional que favorece el crecimiento de la corriente en el pico II (Fig. 46 b). Consecuentemente, la cantidad máxima de cobre depositado es alcanzada a valores altos de t_d (> 900 s), cuando los sitios activos de alta y baja energía han sido ocupados por adátomos de cobre y solo después que el rearrreglo superficial ha concluido. La aplicación de un t_d mayor que 3600 s no conduce a un decremento importante en el pico I (Fig. 46 b), lo que demuestra que el rearrreglo superficial ha concluido. En este caso, la posibilidad de difusión superficial de adátomos de cobre hacia sitios activos de baja energía puede ser descartado, ya que tal difusión podría ser incapaz de producir el decremento observado en la corriente del pico I (Fig. 46 b). Esta interpretación es reforzada por los resultados obtenidos para el electrodo PORhb, el cual se describe abajo.

Para el electrodo PORhb (Fig. 47 a y b), los picos anódicos I y II muestran una variación gradual de la corriente de pico conforme t_d incrementa. Inicialmente, sólo el crecimiento del pico I es observado ($t_d < 60$ s) y el pico II aparece sólo cuando $t_d > 60$ s. Cuando $t_d \leq 120$ s, el pico I es más alto que el pico II, pero lo opuesto es observado cuando $t_d > 120$ s (Fig. 47 a). La corriente máxima del pico I fue obtenida para $t_d = 120$ s, y t_d más altos conducen a un decremento gradual de este pico. Para el pico II, la corriente máxima fue obtenida para $t_d = 360$ s (Fig. 47 a), y esta corriente y potencial de pico permanecen invariables cuando se aplican t_d más altos (Fig. 47 b). Sin embargo, el pico I decrece gradualmente, eventualmente hasta una meseta, como se observa en la Fig. 47 b.

El comportamiento observado de los picos de oxidación I y II como una función de t_d en la Fig. 47 a y b indica que el proceso UPD de Cu sobre el electrodo PORhb toma lugar inicialmente sobre sitios activos de alta energía, como se mencionó anteriormente. Cuando el t_d se incrementa, el pico II (Fig. 47 a) aparece y el proceso UPD ocurre simultáneamente sobre sitios activos de alta y baja energía. Los potenciales de pico para los picos I y II son los mismos que los observados en la Fig. 46 a y b, indicando que los sitios activos son equivalentes sobre los

dos tipos de electrodos. Nuevamente, un decremento en el pico I, previamente atribuido a un rearrreglo superficial del substrato, fue observado para $t_d > 120$ s. En este caso, sin embargo, el crecimiento del pico II es muy importante, ya que este pico llega finalmente a sobrepasar la altura del pico I, indicando que para el electrodo PORhb, hay más sitios activos de baja energía que sitios activos de alta energía. Este resultado puede ser una consecuencia de la exhaustiva oxidación del electrodo en E_U y la subsiguiente reducción de las especies oxidadas durante el proceso de depósito a subpotencial en un valor E_d menos positivo que el aplicado en el caso de la Fig. 46 a y b. Adicionalmente, el proceso de rearrreglo superficial indica un decremento en la cantidad de sitios activos de alta energía, y como la carga total debida al proceso de disolución de cobre es prácticamente constante (Fig. 48, curva b), tal fenómeno promueve la transformación de sitios activos de alta a baja energía.

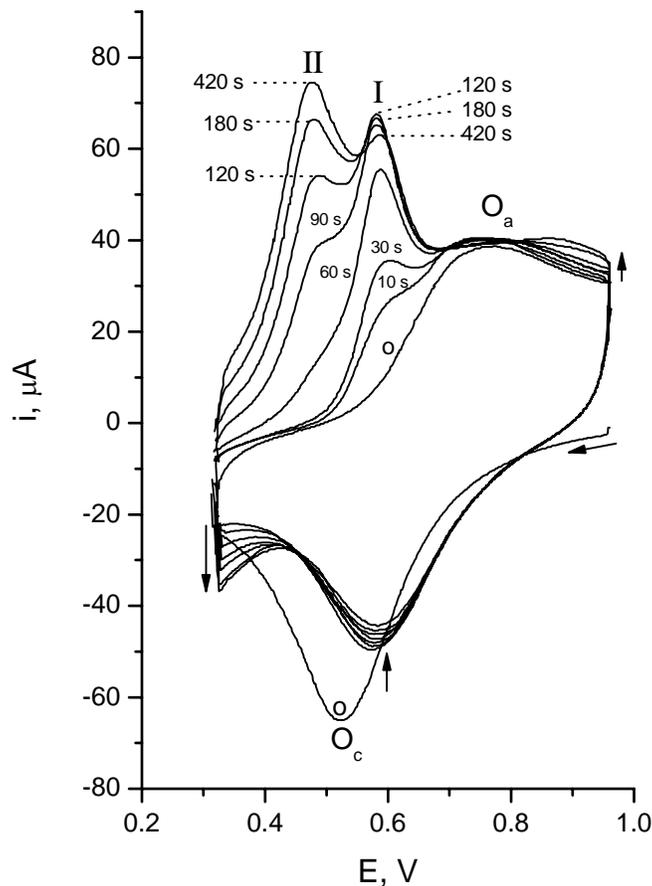


Fig. 47 a) Voltamperogramas del electrodo PORh, b) oxidado por polarización potencioestática en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M, después del depósito de Cu en $E_d = 0.32$ V, con tiempos de depósito cortos. $v = 40$ mVs^{-1} .

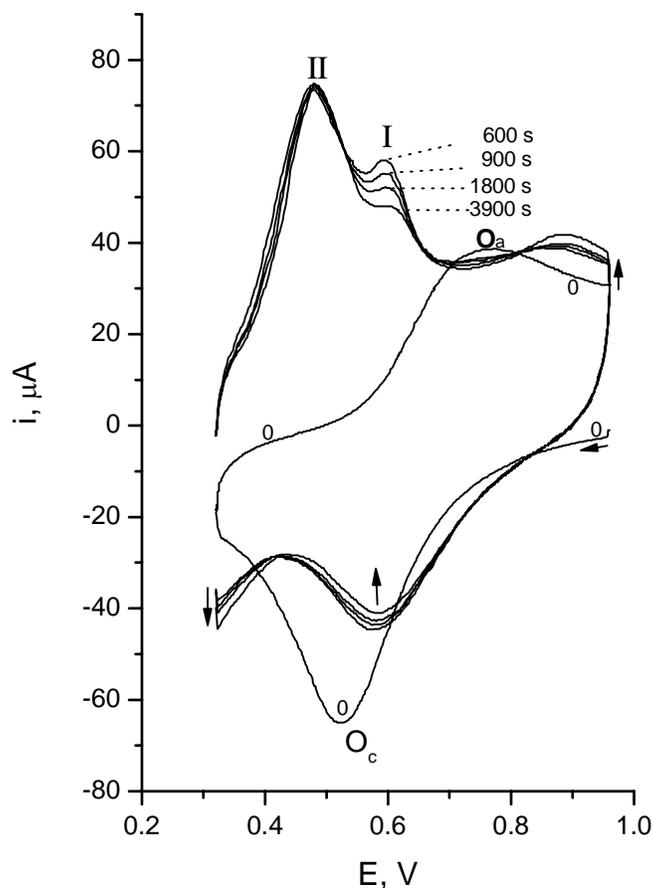


Fig. 47 b. Voltamperogramas del electrodo PORhb (oxidado por polarización potencioestática) en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M, después del depósito de Cu en $E_d = 0.32$ V, con tiempos de depósito prolongados. $v = 40$ mV s^{-1} .

La oxidación preliminar del electrodo (PORhb) promueve una cantidad significativa de óxido el cual, por reducción durante el proceso UPD, conduce al predominio de sitios activos de baja energía. Este predominio de sitios activos de baja energía es evidente por la observación de que el pico II tiene mayor altura que el pico I solo a valores altos de t_d . Sin embargo, como el pico I tiene mayor altura a valores bajos de t_d , se podría adscribir este efecto a influencias cinéticas.

En estas condiciones de superficie (PORhb), el pico de oxidación superficial O_a , subsiguiente a la oxidación de adátomos de Cu (Fig. 47 a y b), es desplazado hacia potenciales positivos conforme incrementa el tiempo de depósito de Cu. Esto indica que la adsorción de Cu

sobre Rh modifica la superficie del electrodo e induce la formación de óxidos superficial hacia potenciales más positivos que aquel observado en ausencia de Cu adsorbido.

Al invertir el barrido de potencial en dirección negativa desde 0.96 V, se observa que el pico catódico O_c , de la reducción de los óxidos superficiales, el cual exhibe una corriente de pico menor que la curva de referencia (o) obtenido por polarización potencioestática en 0.96 V, durante 600s (Fig. 47 a y b). Esto indica que después del depósito y oxidación de adátomos de Cu, la proporción de óxidos superficiales es menos significativa que aquella que proviene de la curva de referencia (curva “o”, Fig. 47 a y b). De forma similar que en el electrodo PORha, el pico de reducción O_a va acompañado por una contribución adicional a la corriente en la región de potencial próxima al límite inferior de potencial de 0.32 V, la cual es asociada al mismo efecto que se ha descrito en PORha; el redeposito de Cu que interfiere con la reducción de óxidos superficiales.

Asimismo, en la región catódica de los voltamperogramas de la Fig. 47 a y b, se observa que la intensidad del pico catódico O_c disminuye a medida que incrementa el tiempo de depósito, y por tanto, la proporción de Cu depositado; esto indica que el Cu adsorbido inhibe las primeras de etapas de formación de óxidos superficiales.

La evaluación de la carga de oxidación de adátomos de Cu, fue obtenida por integración del área bajo la curva de la región anódica de los voltamperogramas a y b en las Figs. 46 y 47. Una aproximación para la corrección por óxidos superficiales fue realizada a partir de la curva de referencia “o” en los voltamperogramas de las Figs. 46 y 47. En los voltamperogramas 46, la carga de fondo que se obtiene de la curva de referencia “o” entre 0.32 y 0.96 V fue sustraída en todas las curvas i-E de la oxidación de Cu UPD, mientras que en los voltamperogramas de la Fig. 47, la carga de fondo de la curva “o” entre 0.32 V y el potencial de cruce de la curva “o” con aquélla que proviene de la oxidación de Cu UPD fue sustraída para evaluar la carga asociada con la oxidación de adátomos de Cu, para evitar una sobre estimación en la carga Q_{Cu} .

La variación de Q_{Cu} como una función de t_d para PORhb ($E_d = 0.32$ V) se muestra en la Fig. 48, curva b. Para este electrodo PORhb, Q_{Cu} incrementa conforme el t_d aumenta y tiende a un valor constante para $t_d \geq 1800$ s. Sin embargo, para los valores de t_d aplicados, los valores de Q_{Cu} en PORhbfueron más altos que en PORha, sobre todo con t_d cortos. Esto prueba que la cantidad

total de sitios activos para la adsorción de Cu sobre PORhb es más alta que sobre PORha, ya que ambos tienen la misma área geométrica y la reducción del electrodo más oxidado (PORhb) podría promover una superficie ligeramente más rugosa. El grado de recubrimiento de la superficie de rodio por adátomos de Cu fue 0.59 en PORha y 0.63 en PORhb, indicando un grado de recubrimiento menor que la monocapa. Estos valores son más altos que aquellos previamente obtenidos cuando el proceso UPD fue desarrollado en 0.42 V.

Las curvas que se muestran en la Fig. 48, implican cantidades de carga más grandes que las correspondientes en las curvas de la Fig. 45, ya que en la Fig. 43 los electrodos, donde adicionalmente se sugiere que ocurre la reacción (57), fueron bloqueados parcialmente por especies oxidadas. En la Fig. 48 los electrodos fueron sometidos a una fuerte reducción, suficiente para producir el efecto clásico de un proceso de depósito a subpotencial, por ejemplo; donde una meseta en el gráfico Q_{Cu} vs t_d fue obtenido. Podemos asumir por lo tanto que las especies oxidadas, inicialmente presentes sobre la superficie del electrodo, fueron completamente reducidas durante el proceso de UPD.

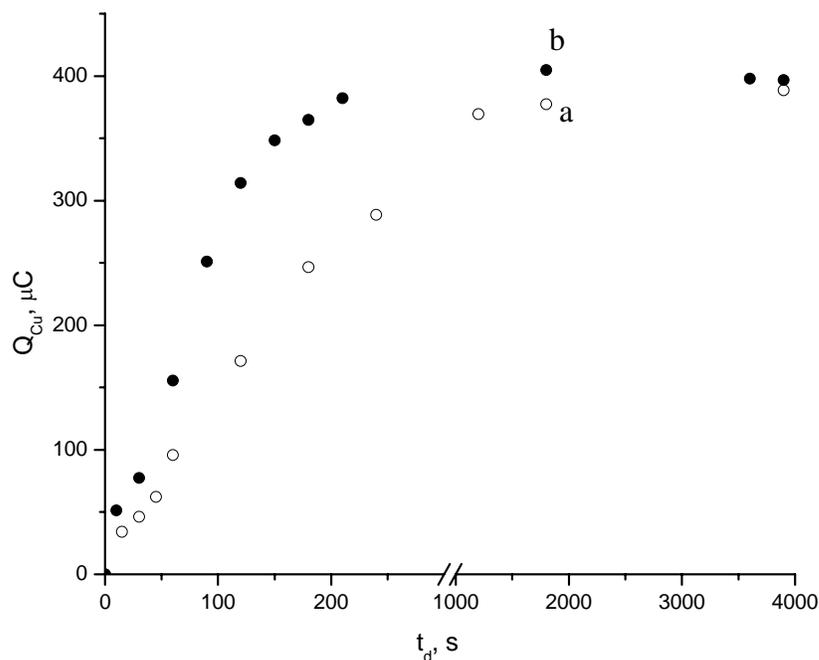


Fig. 48. Gráfico de Q_{Cu} vs t_d para los electrodos (○) PORha y (●) PORhb; $E_d = 0.32$ V. Generados a partir de la integración de la región anódica de los voltamperogramas de las Fig. 46 a y b.

De acuerdo con la termodinámica, el proceso de UPD es inicialmente preferencial para sitios activos de alta energía, independientemente del estado oxidado o reducido de la superficie, produciendo los correspondientes picos en el diagrama potenciodinámico sin variación de potencial e indicando la no alteración de la función trabajo. Sólo con tiempos de depósito prolongados es posible observar los efectos de una reacción química y/o un rearrreglo superficial por medio del comportamiento electroquímico de los picos de disolución generados por las especies adsorbidas.

6.2.3.3. Medidas XPS para electrodos de Rh parcialmente oxidados (PORha y PORhb) con Cu UPD.

Medidas XPS en electrodos de Rh parcialmente oxidados PORha y PORhb fueron realizadas después del depósito de Cu en $E_d = 0.42$ V para la condición más extrema de $t_d = 3600$ s. Nuevamente, es importante señalar que el traslado del electrodo de la celda electroquímica a la cámara de ultra vacío no se realizó en atmósfera inerte y por tanto, los resultados obtenidos deben ser considerados con reserva. Los correspondientes espectros XPS dan evidencia de la coexistencia de oxígeno y Cu sobre ambos tipos de electrodos, como se ilustra en las Fig. 49 para PORha, la cual contrasta con el espectro XPS del electrodo PORha en ausencia de Cu UPD (Fig. 20)

La Fig. 50, muestra el espectro de Rh $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ para el electrodo PORha con Cu UPD. La señales muestran un máximo en 308.1eV y otro en 312.8 eV, respectivamente. Un espectro similar fue obtenido para PORhb con Cu UPD.

Una comparación de los espectros de Rh $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ para los electrodos de Rh parcialmente oxidados PORha sin (Fig. 21) y con (Fig. 50) Cu UPD muestran que las señales de Rh $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ son prácticamente las mismas en ambas condiciones de superficie. Esto implica que la presencia de Cu UPD sobre las superficies de Rh parcialmente oxidadas no modifican el espectro de Rh 3d, como fue observado en el sistema Cu/Pt por Hammond y Winograd [151].

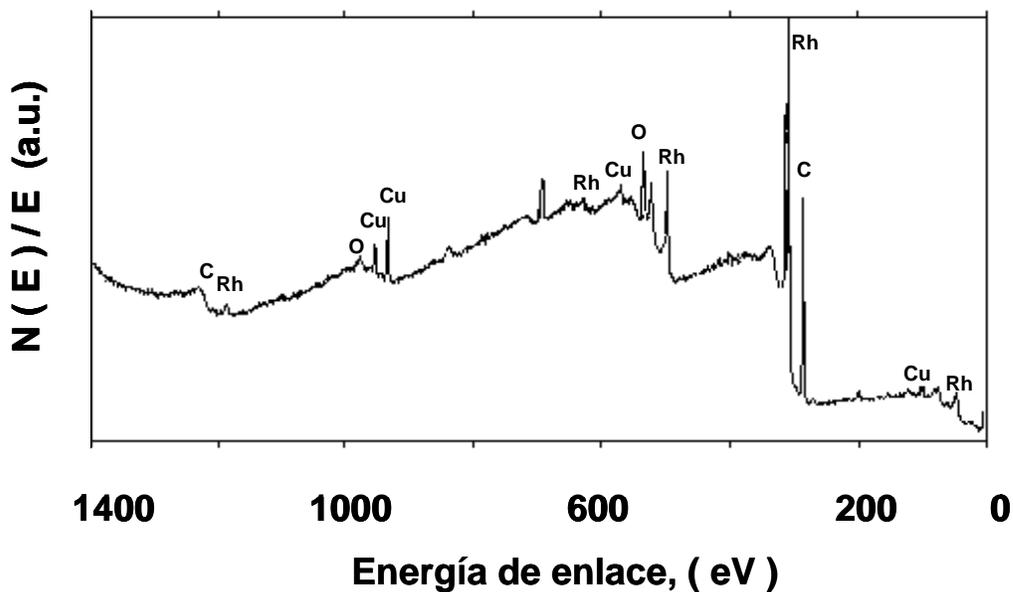


Fig. 49. Espectro XPS ($Mg\ K\alpha$) para el electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial entre 0.42 y 0.96 V) con Cu UPD ($E_d = 0.42\ V$ y $t_d = 3600\ s$).

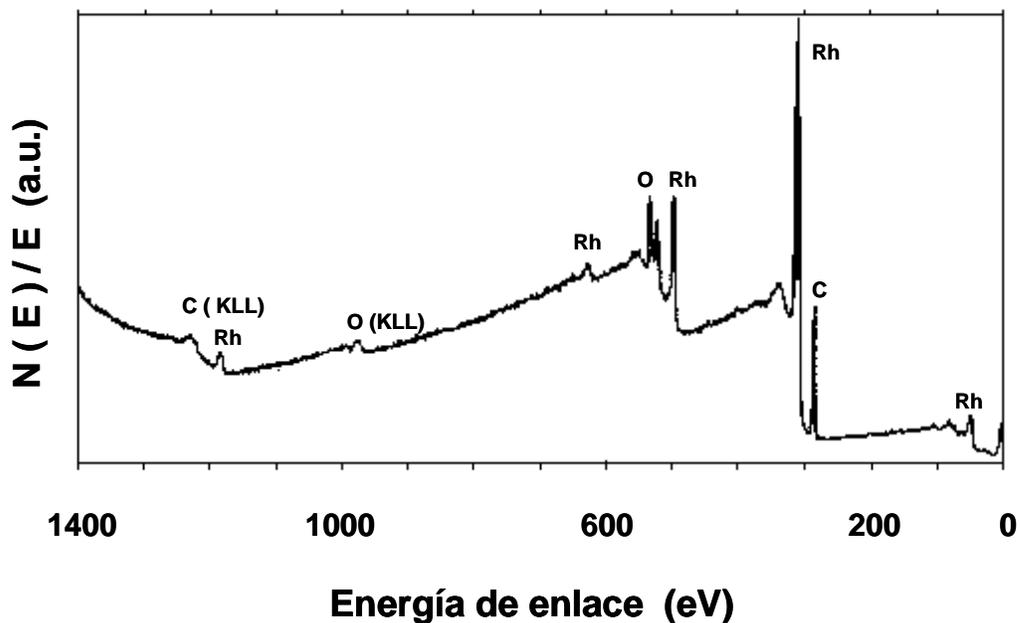


Fig. 20. Espectro XPS ($Mg\ K\alpha$) de un electrodo PORha (oxidado por barrido de potencial entre 0.42 y 0.96 V)

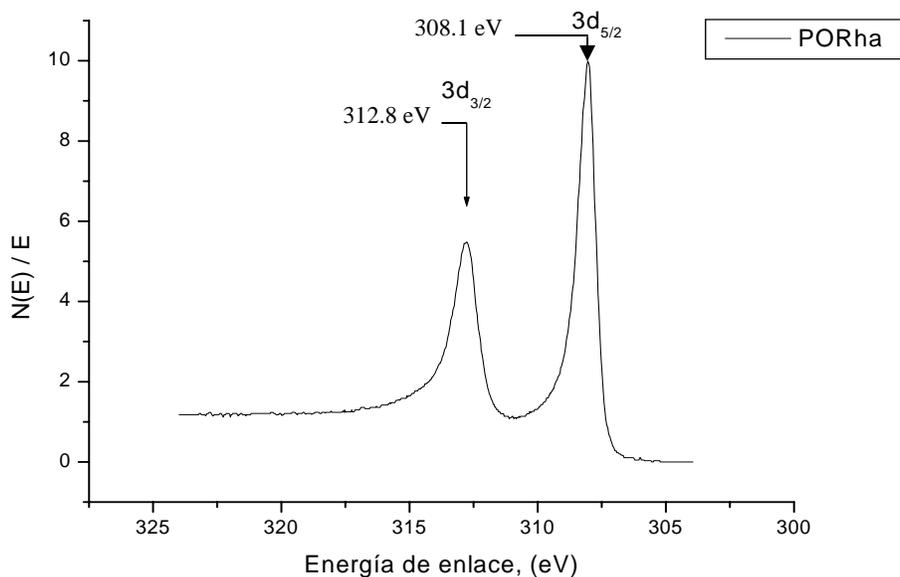


Fig. 50. Espectro XPS del electrodo PORha (electrodo oxidado por barrido de potencial) con depósito de Cu UPD. $E_d = 0.42$ V, $t_d = 3600$ s; $[Cu^{2+}] = 4.2 \times 10^{-4}$ M. Señales para Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

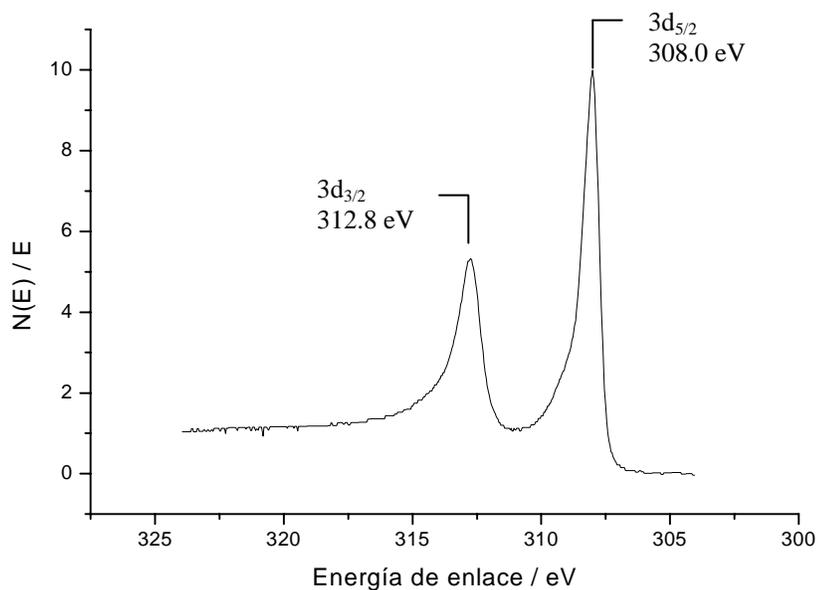


Fig. 21. Espectro XPS del electrodo PORha en ausencia de Cu UPD. Señales para Rh $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Electrodo de rodio después la formación de óxidos superficiales por barrido de potencial entre 0.5 y 0.96 V.

Los espectros de Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$ de los electrodos PORha y PORhb con Cu UPD se muestran en la Fig. 51. Entre las señales de Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$ se observa la presencia de una banda satélite, característica de la presencia de especies del tipo CuO_x [159]. Sin embargo, la estructura y proporción de la banda satélite, sugiere que no todo el Cu se encuentra como óxido. Este resultado, aun cuando sustenta la existencia de Cu y oxígeno sobre la superficie del electrodo debe ser considerado con precaución, debido a que después del depósito electroquímico de Cu, el electrodo interactúa con la atmósfera del medio al trasladarlo a la cámara de ultravacío del equipo XPS.

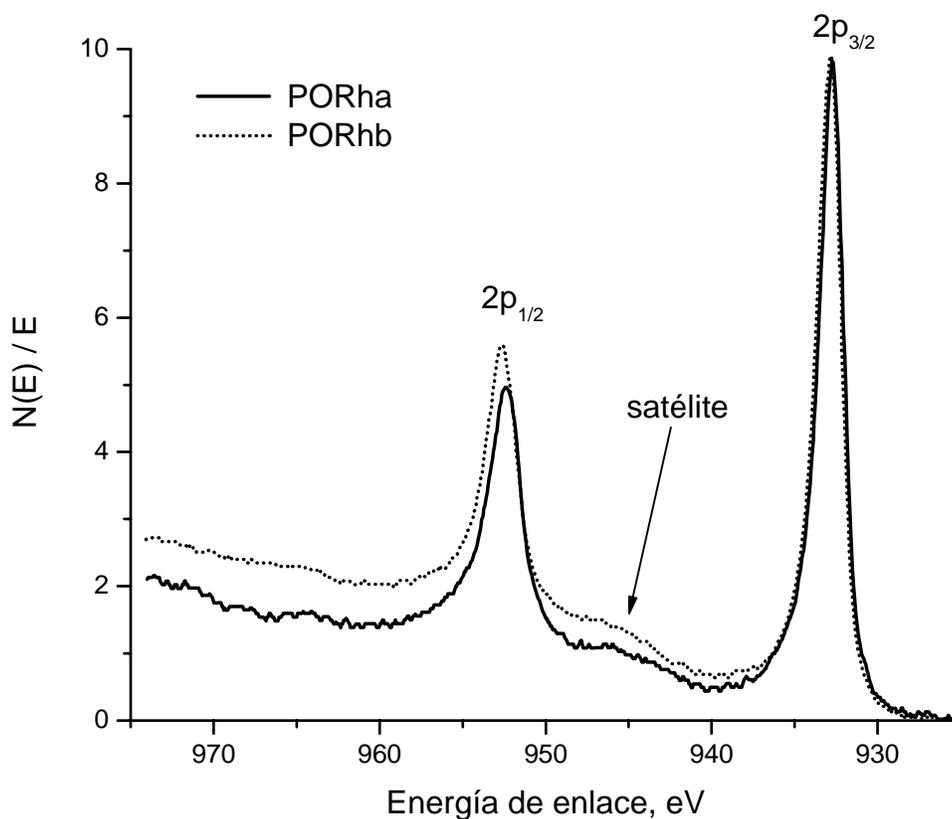


Fig. 51. Espectro XPS de Cu $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para Cu(UPD) en PORha y PORhb. $E_d = 0.42$ V, $t_d = 3600$ s; $[\text{Cu}^{2+}] = 4.2 \times 10^{-4}$ M.

Los valores de las energías de enlace de Cu $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para Cu (UPD) en PORha y PORhb se muestran en la tabla 9. De acuerdo con los valores de energías de enlace de Cu $2p_{1/2}$ y

2p_{3/2} se sugiere que el Cu se encuentra en forma metálica [124]. Sin embargo, los valores de energía de enlace de Cu 2p_{3/2}, también sugieren la existencia de Cu₂O [126] en PORha, y de Cu₂O y CuO [126] en PORhb, como se indica en la tabla 9.

Tabla 9. Energías de enlace de Cu 2p_{1/2} y 2p_{3/2} para Cu(UPD) en PORha y PORhb

Muestra	Energía de enlace Cu 2p _{1/2} , eV	Especie asociada	Energía de enlace Cu 2p _{3/2} , eV	Especie asociada
Cu(UPD)-PORha	952.5	Cu	932.75	Cu Cu₂O
Cu(UPD)-PORhb	952.75	Cu	933	Cu CuO Cu₂O

El espectro O 1s de los electrodos PORha y PORhb con Cu UPD se muestra en la Fig. 52 a y b, respectivamente. La deconvolución del espectro O 1s de cada electrodo muestra tres componentes. Las energías de enlace y la proporción del área bajo la curva de cada componente del espectro O 1s para PORha y PORhb se muestran en la tabla 10. Se puede observar que la energía de enlace de cada componente del espectro PORha se encuentra desplazada hacia valores más positivos con respecto a PORhb. Sin embargo, el área bajo la curva de cada componente del espectro O1s para PORha y PORhb mantiene, prácticamente, la misma proporción. Consecuentemente, las especies en la superficie del electrodo PORha y PORhb, podrían ser de naturaleza similar.

Una comparación de los espectros O1s de PORha y PORhb, en ausencia (Fig. 23) y en presencia (Fig. 52) de Cu UPD, muestran que el espectro que se obtiene después de llevar a cabo el depósito de Cu, es diferente de aquel que se obtiene inicialmente con los programas de oxidación superficial. Esto indica que las especies oxidadas producidas por barrido de potencial (PORha) y aquellas producidas por polarización (PORhb) se han modificado durante el proceso de depósito de Cu en PORha y en PORhb, lo cual es razonable considerando, que durante el UPD de Cu en PORha y PORhb, ocurre la reducción de óxidos superficiales, y ésta puede ser parcial o total, dependiendo del tipo de electrodo (PORha o PORhb) y del límite inferior de potencial impuesto al electrodo.

El espectro O 1s de la Fig. 52 corresponde a los electrodos PORha y PORhb con depósito de Cu en 0.42 V, donde es posible la reducción parcial de óxidos superficiales durante el UPD de Cu, sobre todo en el estado superficial PORhb. Tomando en cuenta lo anterior es razonable considerar, como probable, la existencia de oxígeno en la superficie del electrodo como consecuencia de una reducción parcial de especies Rh-oxígeno. Por otra parte, no se debe descartar que el oxígeno observado en esos electrodos por XPS, puede tener su origen a través del contacto del electrodo con la atmósfera, al trasladar el electrodo de la celda electroquímica a la cámara de ultravacío del equipo XPS.

Asumiendo que el oxígeno tiene su origen en el proceso de oxidación, entonces a partir de las energías de enlace que se obtienen de las componentes de la señal O1s para PORha y PORhb con Cu UPD, son especies probables sobre la superficie del electrodo: CuSO_4 , Rh_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuO y H_2O , como se indica en la tabla 11 con los respectivos valores reportados.

Confrontando los espectros XPS de Cu $2p_{3/2}$ y O 1s se puede considerar que las especies presentes sobre las superficies de los electrodos PORha y PORhb con Cu UPD, contienen la presencia de Cu, Cu_2O , CuO , H_2O adsorbida y es probable la existencia de Rh_2O_3 en presencia de Cu.

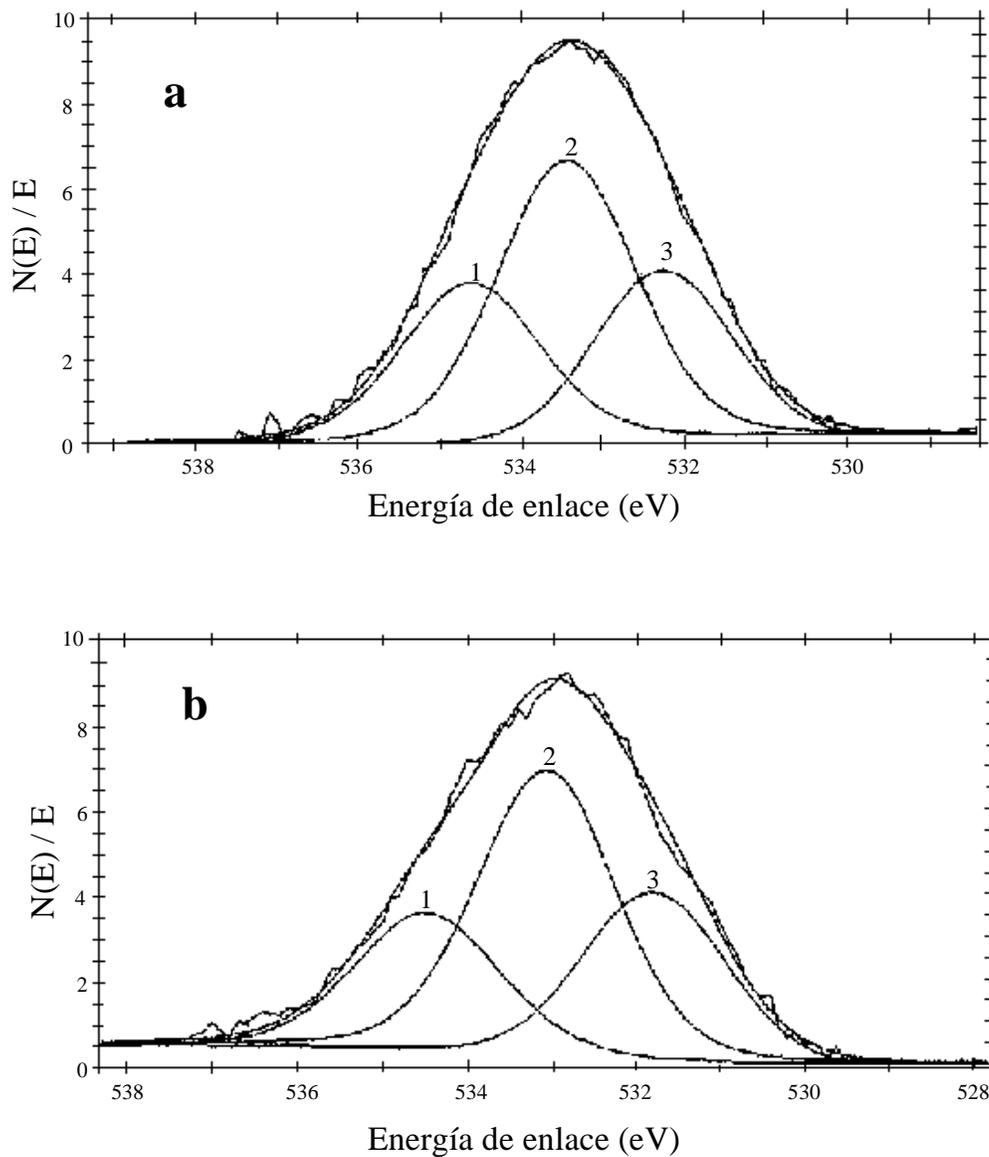


Fig. 52. Espectros XPS con deconvolución de la señal O1s de los electrodos: a) PORha-Cu(UPD) y b) PORhb-Cu(UPD).

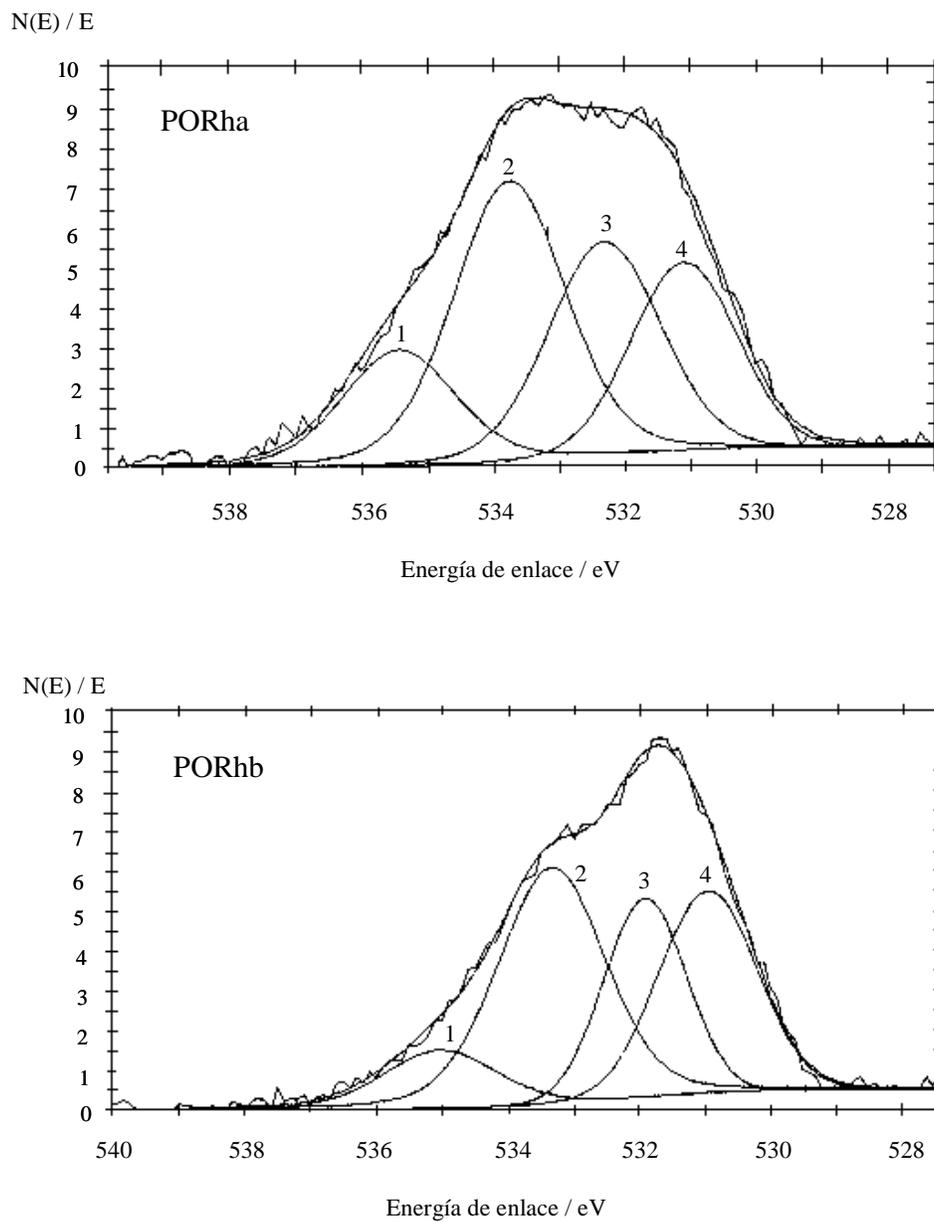


Fig. 23. Espectros O 1s para a) PORha y b) PORhb, con aproximación por deconvolución.

Tabla 10. Energías de enlace asociada con las componentes de la deconvolución de la señal O 1s para los electrodos PORha -Cu(UPD) y PORhb-Cu(UPD) y proporción del área bajo la curva para cada componente del espectro.

ELECTRODO	Componente	Componente	Componente
	1	2	3
	Energía de enlace (eV)	Energía de enlace (eV)	Energía de enlace (eV)
PORha-Cu(UPD)	534.63	533.44	532.25
% Área total	27.23	47.13	25.63
PORhb-Cu(UPD)	534.48	533.06	531.78
% Área total	24.02	48.72	27.25

Tabla 11. Valores reportados de energías de enlace O 1s para Rh₂O₃, H₂O, OH⁻ y especies de Cu con oxígeno [120,122].

Espece química	Energía de enlace O 1s / eV
Rh ₂ O ₃	530.3
	530.4
	531.0
H ₂ O	532.8
	533.1
	533.3
	534.8
	535.1
	538.0
OH ⁻	531.0
CuSO ₄	532.2
	532.4
Cu(OH) ₂	531.2
	530.2
Cu ₂ O	530.4
	530.5
	530.6
	530.7
	531.1
CuO	529.5
	529.6
	529.7
	529.8
	530.0
	530.7

6.2.4. Estudio del proceso UPD de Cu sobre electrodos de rodio con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

El electrodo de Rh utilizado en experimentos con EQCM fue preparado por electrodeposito de Rh sobre un cristal de cuarzo corte AT de 5 MHz con película de Pt (Maxtek). Las condiciones experimentales de preparación y caracterización del electrodo de Rh/Pt-cristal de cuarzo se han indicado en la sección 5.3.1. El estudio del proceso UPD de Cu sobre rodio con EQCM se realizó a potencial controlado (0.42 V) y en función del tiempo de depósito. El programa de perturbación aplicado al sistema fue similar con el que se indica en la figura. 37.a, el cual consistió en: i) estabilizar el electrodo de Rh en una solución de H₂SO₄ 1M en el intervalo de potencial de 0.42 a 0.96 V, ii) formación de óxidos superficiales in-situ, en una solución de H₂SO₄ 1 M + CuSO₄ 4.2 x 10⁻³ M por barrido de potencial triangular entre 0.42 a 0.96 V, iii) depósito a subpotencial de Cu en el límite inferior de potencial de E_l = E_d = 0.42 V, durante el tiempo de depósito, t_d, y finalmente, iv) barrido de potencial en dirección positiva para producir la disolución oxidativa de Cu UPD.

6.2.4.1. Respuesta j-E y Δm-E en la interfase rodio - H₂SO₄ 1 M en el intervalo de potencial de 0.42-0.96 V.

La curva a en la figura 53 muestra la sección de potencial de 0.42 a 0.96 V del voltamperograma del electrodo de Rh en H₂SO₄ registrado en el intervalo de potencial de 0.04 a 0.96 V a 20 mV/s; la curva b muestra la respuesta del cambio de masa Δm-E, obtenida simultáneamente con el voltamperograma.

En el voltamperograma (curva a, Fig. 53) la corriente incrementa durante el barrido de potencial en dirección positiva y forma un pico (O_a) o banda ancha entre 0.6 y 0.96 V asociada con la formación de óxidos superficiales. La reducción de los óxidos superficiales se produce durante el barrido de potencial en dirección negativa y se caracteriza por el pico catódico O_c entre 0.8 y 0.4 V.

De acuerdo con la curva b en la figura 53, la formación de óxidos superficiales exhibe un cambio de masa neto entre 0.4 y 0.96 V del orden de 7.7 ng cm⁻², y el cambio neto en masa durante el ciclo de potencial es cero, lo que sugiere en primera instancia que los óxidos

superficiales producidos en el semiciclo anódico son reducidos durante el semiciclo catódico. Sin embargo, el hecho de que el cambio de masa neto en el ciclo de potencial resulte cero no implica, necesariamente, que la superficie en el estado inicial y final del ciclo corresponde a Rh metálico.

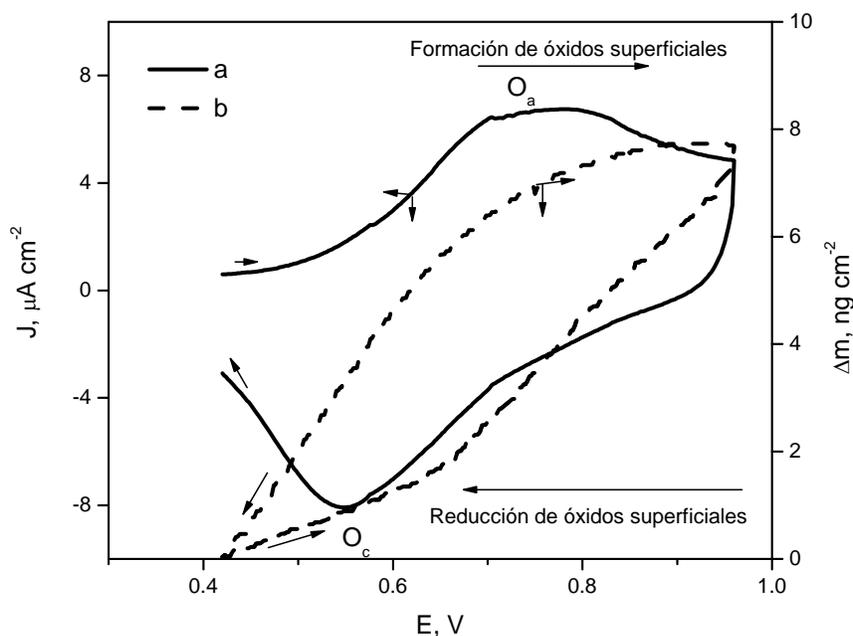


Fig. 53. a) Voltamperograma de Rh en H_2SO_4 1 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ y b) curva Δm -E

El voltamperograma en la figura 53 fue integrado a fin de obtener la carga (Q) involucrada en el proceso de formación (Q_{ox}) y reducción (Q_{red}) de óxidos superficiales, la cual es representada en términos de valor absoluto de Q en la figura 54 (curva a). En la misma figura 54 se presenta la curva Δm -E. La comparación de las curvas Q -E y Δm -E en la figura 54 exhiben la misma tendencia: el incremento en carga de oxidación corresponde a un incremento en masa, mientras que el decremento en carga de reducción corresponde a la reducción de óxidos superficiales. En ambas curvas la histéresis es similar y significativa, lo cual confirma el carácter irreversible del proceso de formación y reducción de los óxidos superficiales producidos en esas condiciones.

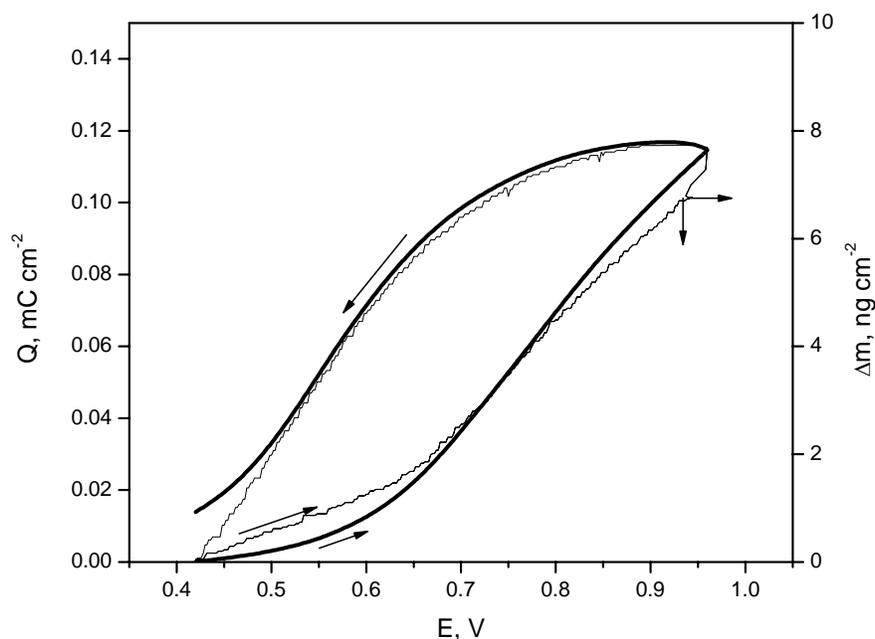


Fig. 54. Comparación de las curvas: (a) Q-E y b) Δm -E a partir de Rh-H₂SO₄ 1 M

Es importante enfatizar que el electrodo de trabajo en estos experimentos es un electrodo de Rh electrodepositado con un alto factor de rugosidad ($f_r = 39.5$), lo cual establece una importante diferencia con los electrodos de Rh macizo cuyo factor de rugosidad no fue mayor de 10.

6.2.4.2. Monitoreo de la adsorción de adatomos de Cu sobre Rh por microbalanza electroquímica de cristal de Cuarzo.

El depósito de Cu sobre el electrodo de Rh se realizó por electrólisis a potencial constante (0.42 V) de una solución de H₂SO₄ 1M + CuSO₄ 4.2×10^{-3} M con tiempos de depósito crecientes. Para cada tiempo de depósito aplicado se llevo a cabo el programa de potencial que se indica en el diagrama de la Fig. 37.a. Los cambios de masa asociados con el depósito de Cu sobre el electrodo de Rh fueron registrados con la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo durante el tiempo de depósito aplicado, t_d . Los gráficos obtenidos de Δf en función de t_d fueron transformados a los gráficos equivalentes del cambio de masa en función de t_d , utilizando el factor de sensibilidad C_f ($1.9847 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

Las figuras 55 a, b y c muestran las curvas del cambio de masa por depósito de Cu en $E_d = 0.42$ V con diferentes tiempos de depósito. Las curvas $\Delta m - t_d$ de los diferentes experimentos fueron agrupadas y se representan con diferentes intervalos de tiempo: tiempos cortos menores que 60 s (Fig. 55 a), tiempos intermedios comprendidos entre 60 y 300 s (Fig. 55 b), y tiempos prolongados hasta 3600 s (Fig. 55 c).

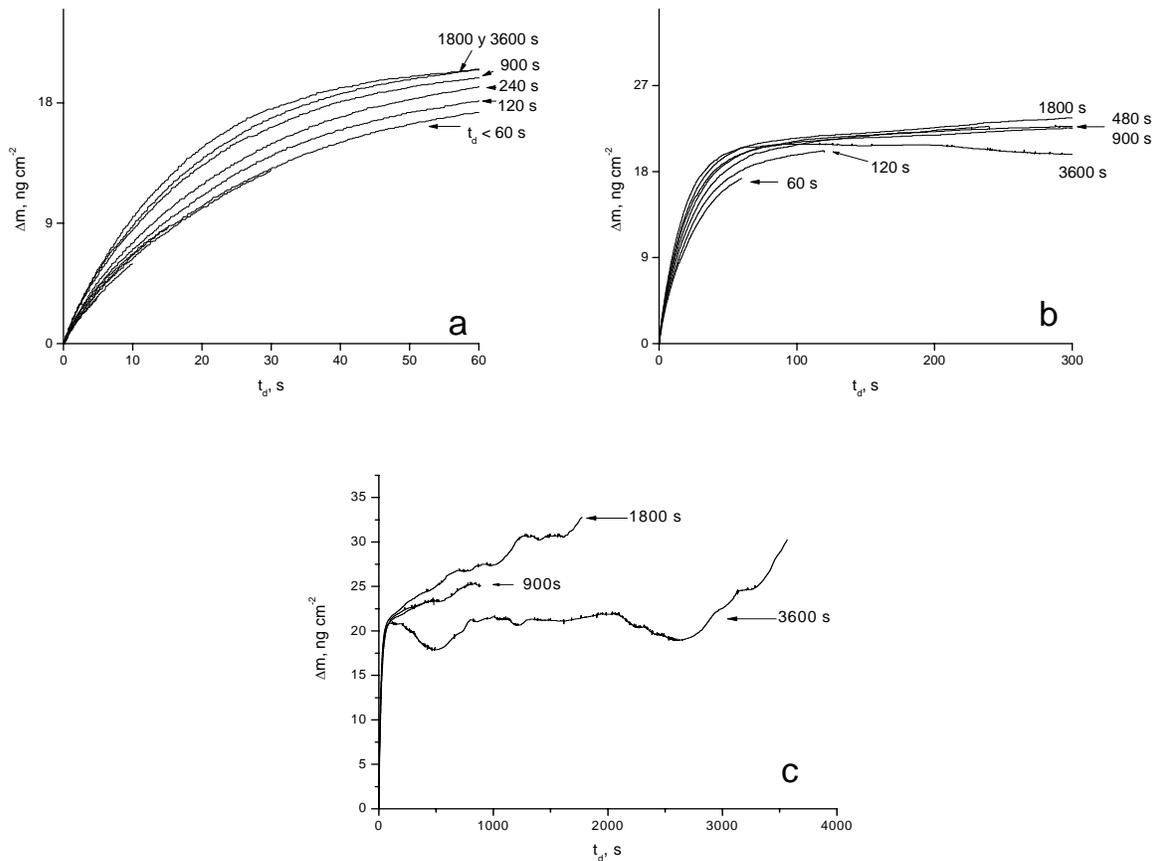


Fig. 55. Δm vs t_d correspondiente al depósito de Cu sobre Rh en H_2SO_4 1 M + 4.2×10^{-3} M en $E_d = 0.42$ V; a) t_d cortos ≤ 60 s, b) t_d intermedios: entre 60 y 300 s y c) t_d prolongados > 300 s

En la Fig. 55 a, se observa que a tiempos menores de 60 s, las curvas $\Delta m - t_d$, obtenidas en cada experimento muestran, prácticamente, la misma variación cuando t_d es menor o igual que 60 s. Sin embargo, conforme incrementa el t_d en cada experimento, la variación en masa es diferente, e incrementa al aumentar el tiempo de depósito. Además, en este intervalo de tiempo

de depósito se observa que la variación en masa tiende alcanzar un valor límite. En $t_d = 60$ s, la diferencia en el cambio de masa para los experimentos de 60 y 3600, fue de 3.25 ng.

Con tiempos intermedios de depósito (Fig. 55 b), se observa que los cambios de masa en los diferentes experimentos de depósito convergen hacia un valor prácticamente constante, con excepción del experimento registrado con $t_d = 3600$ s, el cual muestra una tendencia decreciente. Sin embargo al observar los cambios de masa más allá de 300 s de depósito, las gráficas describen un comportamiento “anormal”, ya que para los t_d de 900 y 1800 s, los cambios de masa exhiben una tendencia creciente, mientras que en el experimento realizado con $t_d = 3600$ s, muestran un decremento en masa entre 200 y 450 s del orden de 3 ng, posteriormente, incrementa entre 450 y 800 s hasta un valor del orden de 21 ng y es prácticamente constante entre 800 y 2000 s. Posteriormente, a partir de 2000 s y hasta 2600 s nuevamente disminuye la masa en el orden de 3 ng y más allá de 2600 s la masa incrementa hasta 30 ng cuando alcanza el tiempo máximo de depósito de 3600 s.

Estos resultados muestran que la trayectoria de la curva $\Delta m - t_d$ es diferente en cada experimento de depósito de Cu sobre el electrodo de Rh. Al incrementar el tiempo de depósito en cada experimento, las curvas $\Delta m - t_d$ muestran un incremento en masa con respecto al t_d que se aplica en el experimento precedente. Con tiempos de depósito menores que 300s, las variaciones en masa son relativamente pequeñas y tienden alcanzar un valor límite del orden de 23 ng. Sin embargo, al aplicar tiempos de depósito mayores que 300 s y menores o iguales a 1800 s, la variación en masa tiende a incrementar con t_d , pero en este caso se obtienen trayectorias completamente diferentes en las curvas $\Delta m - t_d$, como se observa en las curvas de la Fig. 55 c. El gráfico del cambio de masa máximo que se obtiene al concluir el tiempo de depósito aplicado se muestra en la Fig. 56, en la cual se observa que el valor límite en Δm se alcanza alrededor de 250 s de depósito y se mantiene constante hasta 900 s de depósito. Con tiempos de depósito mayores que 900 s se observa que el cambio de masa se incrementa irregularmente y la curva $\Delta m - t_d(\text{máx})$ pierde su tendencia.

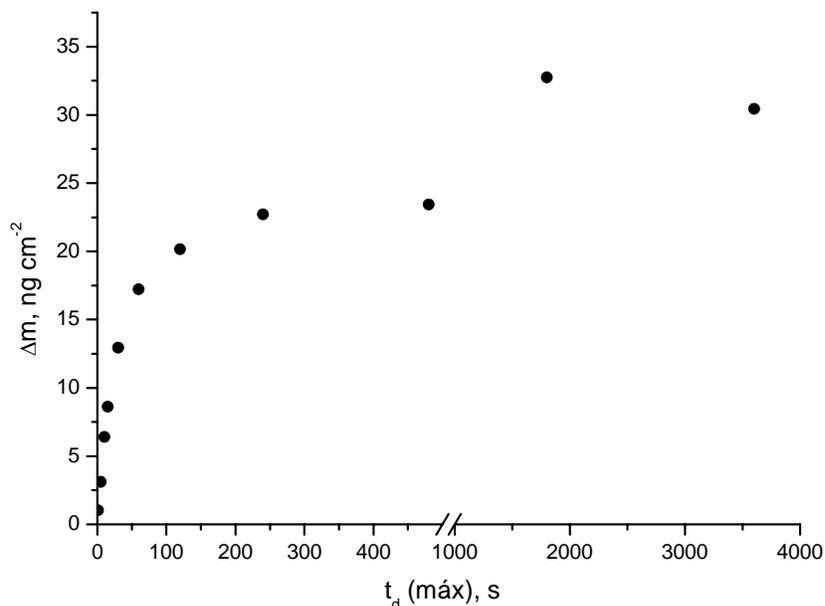


Fig. 56. Curva del cambio de masa máximo que resulta al concluir el tiempo de depósito aplicado. $E_d = 0.42$ V, $[Cu^{2+}] = 4.2 \times 10^{-3}$ M.

En estos experimentos se sigue el cambio de masa por depósito de Cu en función del tiempo y potencial constante, consecuentemente, los cambios de masa están asociados, principalmente, con la masa de Cu incorporada a la superficie del electrodo vía la electrólisis de la solución. Para $t_d \leq 300$ s, las variaciones en masa son mínimas y la tendencia hacia un valor límite del recubrimiento de Rh por cobre es el comportamiento esperado. Sin embargo, el comportamiento de las curvas Δm - t_d , o las variaciones en masa más allá de 300 s son al parecer inconsistentes, y pueden ser originadas por otros factores significativos en la sensibilidad de la microbalanza, tales como los gradientes de temperatura o efectos de convección que influyen en la respuesta del cambio de masa cuando se aplican t_d prolongados [160].

Es importante, señalar que los experimentos que se describen en esta sección con EQCM son similares con aquellos del depósito de Cu en 0.42 V sobre el electrodo PORha (sección 6.2.3.1.), pero en este caso, el electrodo de Rh fue preparado por electrodeposición. Por lo tanto, en los resultados obtenidos con ambos electrodos debemos tomar en cuenta esa diferencia.

6.2.4.3. Estudio con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) de la disolución oxidativa de adátomos de Cu a partir de la superficie del electrodo de Rh.

Una vez concluido el depósito Cu sobre Rh por electrólisis de una solución H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M a potencial constante (0.42 V) durante el tiempo t_d , se aplicó el barrido de potencial en dirección positiva desde el potencial de depósito (0.42 V) hasta el límite superior de potencial de 0.96 V, donde la dirección de barrido de potencial se invierte para concluir el ciclo de potencial. Este procedimiento permite analizar la respuesta i-E del proceso de oxidación y electrodisolución de adátomos de Cu que fueron depositados con diferentes tiempos de depósito, también debe permitir analizar el proceso de oxidación superficial y subsecuentemente, el proceso de reducción de óxidos superficiales que antecede al proceso de depósito de Cu UPD. Los voltamperogramas obtenidos después de aplicar diferentes tiempos de depósito se muestran en la figura 57.

Los voltamperogramas de la figura 57, fueron obtenidos siguiendo la metodología que se describe para el depósito de Cu sobre PORha con $E_d = 0.42$ V (Fig. 37 a en la sección 6.2.3.1). Los voltamperogramas de la Fig. 57, muestran algunas diferencias con aquellos de la Fig. 43 a, no obstante, la tendencia general en el comportamiento i-E es similar.

Los aspectos más interesantes que se derivan de los voltamperogramas de la figura 57 (región anódica) son los siguientes:

- i) Al aplicar el potencial de depósito de 0.42 V se produce un pico anódico (I) alrededor de 0.6 V, asociado con electrodisolución de adátomos de Cu que provienen de los sitios más energéticos de Rh [9].
- ii) Al aplicar tiempos de depósito menores que 240 s, el pico anódico (I) describe un comportamiento típico con respecto a t_d , esto es, la corriente de pico incrementa y su potencial de pico es prácticamente invariable, lo cual indica que la cantidad de Cu adsorbido incrementa con el tiempo de depósito. A partir de 30 s de depósito, el pico I es acompañado por un hombro localizado entre 0.4 y 0.6 V, el cual incrementa en intensidad al aumentar el tiempo de depósito. Este hombro (II) es asociado con la contribución de Cu adsorbido en sitios de baja energía

- iii) Con la aplicación de tiempos de depósito prolongados ($t_d \geq 1800$ s) el comportamiento de las curvas j - E (región anódica) de los voltamperogramas (Fig. 57), muestran un comportamiento anormal (como fue observado en los experimentos con el electrodo de Rh maciso, Fig. 43 a): La corriente del pico anódico I disminuye a medida que incrementa el tiempo de depósito y el potencial de pico se desplaza hacia potenciales más positivos. Este comportamiento es adjudicado a la desorción de especies adsorbidas más estables que aquellas que se obtienen con tiempos de depósito relativamente cortos.

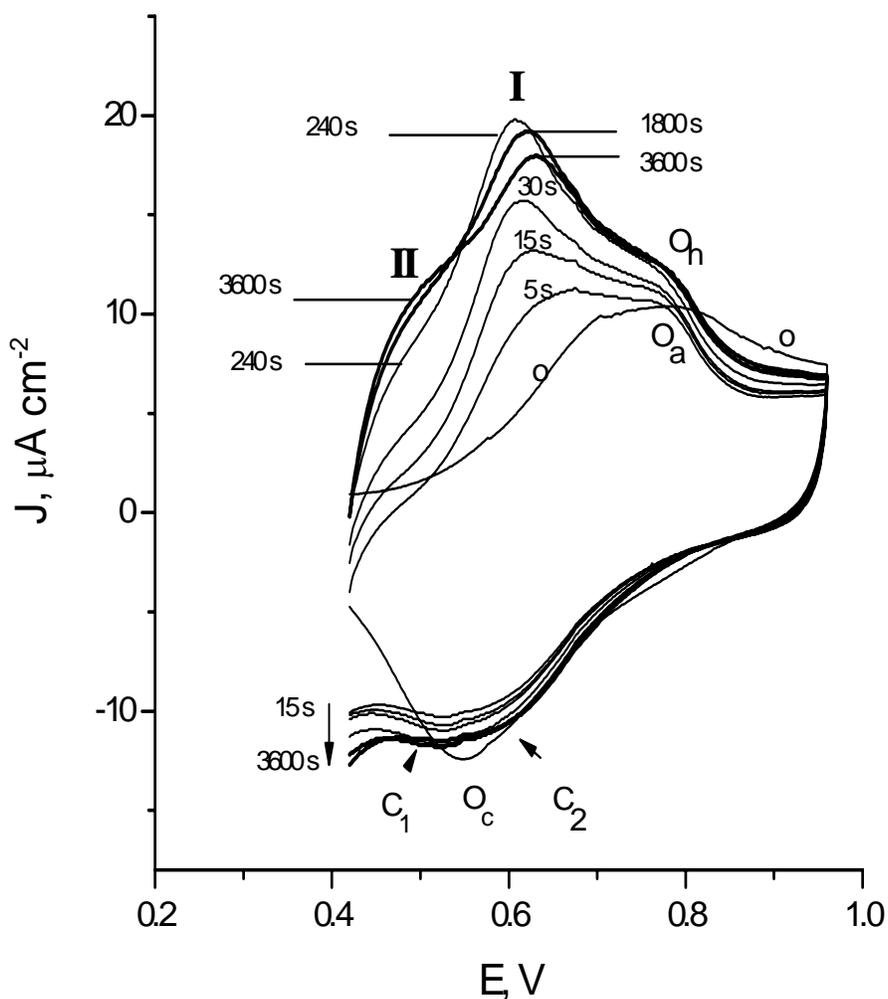


Fig. 57. Voltamperogramas de Rh/Pt-cristal de cuarzo en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M, registrados con 20 mV s^{-1} después del depósito de Cu en $E_d = 0.42$ V con diferentes tiempos de depósito, t_d . Curva (o) corresponde al mismo electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M libre de iones Cu^{2+} .

- iv) Hacia potenciales más positivos respecto al pico de oxidación I, se observa la presencia de un hombro (O_h) (entre 0.7-0.8 V), el cual corresponde a la formación de óxidos superficiales. La corriente del hombro O_h se incrementa simultáneamente con aquella del pico I y por consiguiente la electrodisolución de adátomos de Cu se traslapa con el proceso de oxidación superficial. Para potenciales más positivos que 0.8 V, la corriente en la curva j-E disminuye con respecto a la curva “o” que se obtiene en ausencia de Cu^{2+} (Fig. 57).

En la región catódica de los voltamperogramas de la figura 57, las curvas j-E obtenidas en H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-3} M son apreciablemente diferentes con respecto al de la interfase Rh- H_2SO_4 1 M (curva o en la Fig. 57). En H_2SO_4 1 M libre de iones Cu^{2+} , la reducción de óxidos superficiales se caracteriza por el pico catódico O_c , localizado alrededor de 0.52 V. Mientras que en H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-3} M, la curva j-E muestra un pico catódico más ancho que el pico O_c de la curva o. Las curvas catódicas j-E que se producen en H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-3} M, muestran una marcada dependencia con el tiempo de depósito. Conforme aumenta el tiempo de depósito, incrementa la corriente y se definen dos componentes en las curvas j-E (C_2 y C_1). La componente C_1 es localizado entre 0.52 y 0.63 V y la componente C_2 es observado entre 0.47 y 0.53 V. Las componentes C_1 y C_2 muestran un acoplamiento o superposición de dos procesos, que pueden ser adjudicados a la reducción de los óxidos superficiales (C_1) y la reducción de iones Cu^{2+} para producir adátomos de Cu (C_2).

La comparación de los voltamperogramas de la Fig. 57 obtenidos con el electrodo de Rh/Pt-cristal de cuarzo y aquéllos de la Fig.43 a, obtenidos con un electrodo macizo de Rh muestra las siguientes diferencias:

- En la región anódica de los voltamperogramas de la Figura 43 a, solo se observa el pico (I) de la desorción de átomos de Cu fuertemente enlazados aún con t_d prolongados. De forma similar, en la figura 57 el pico I solo es observado con $t_d \leq 30$ s, sin embargo, con $t_d > 30$ s se observa el pico I y un hombro (II), lo que indica que en el electrodo de Rh/Pt-cristal de cuarzo el depósito de Cu ocurre simultáneamente en sitios activos con diferente energía, pero con preferencia en aquéllos de alta energía. Adicionalmente, el hombro O_h asociado con la formación

de óxidos superficiales incrementa en intensidad al aumentar el tiempo de depósito.

- En la región catódica de los voltamperogramas de la Fig. 43 a, solo se observa un pico catódico (O_c) asociado con la reducción de óxidos superficiales, el cual disminuye en intensidad conforme incrementa el tiempo de depósito de Cu. Contrariamente, en la respuesta catódica de los voltamperogramas de la Fig. 57, se observa una banda que muestra dos componentes (C_1 y C_2). En este caso, la intensidad de corriente de la banda se incrementa al aumentar el tiempo de depósito.

La comparación entre los voltamperogramas de la Fig. 57 y aquellos de la Fig. 43 a, muestran importantes diferencias que provienen de la estructura superficial del electrodo, debido a que el electrodo de Rh utilizado con la microbalanza fue preparado por electrodeposición de rodio y su factor de rugosidad es del orden de 39.5, mientras que el factor de rugosidad del electrodo macizo es del orden de 8. Por lo tanto, los resultados obtenidos con ambos electrodos no pueden ser comparados bajo condiciones de reproducibilidad. Sin embargo, el interés por obtener información del sistema de estudio, en términos de los cambios de masa que se producen simultáneamente con los voltamperogramas, nos llevó a realizar el estudio con microbalanza de cuarzo usando un electrodo de Rh de alta rugosidad.

Un aspecto común en la región anódica de los voltamperogramas de las Fig. 41 a y 57, es el comportamiento que describe el pico anódico (I) con tiempos de depósito prolongados. En ambos electrodos (Rh macizo y rodio electrodepositado) el pico I disminuye en corriente y se desplaza hacia potenciales más positivos.

Las cargas anódica (Q_{ox}) y catódica (Q_{red}) obtenidas durante el barrido de potencial en dirección positiva y negativa, respectivamente, fueron obtenidas por integración de las curvas j-E de los voltamperogramas de la figura 57. Las graficas de Q_{ox} y Q_{red} en función del tiempo de depósito se muestran en la figura 58.

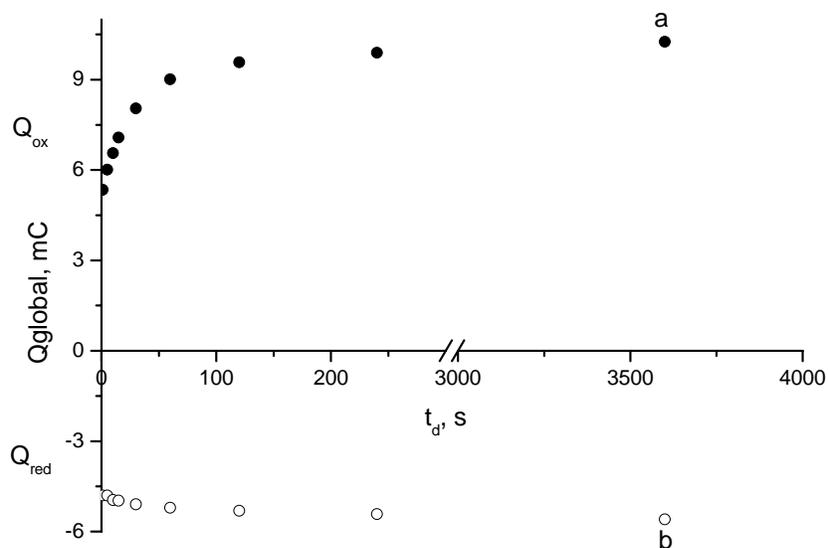


Fig. 58. Variación de las cargas globales (a) Q_{ox} y (b) Q_{red} en función del tiempo de depósito. Los valores de carga provienen de la integración de los voltamperogramas de la Fig. 57.

Para propósitos de comparación los valores de carga en la figura 57 no fueron corregidos por carga de la doble capa y sus valores se reportan en términos de valor absoluto.

La variación de la carga global de oxidación Q_{ox} en función del tiempo de depósito (curva a Fig. 58) muestra un incremento continuo con tiempos de depósito relativamente cortos y tiende a un valor prácticamente constante (10.3 mC) a partir de 240 s de depósito. La carga global de reducción Q_{red} muestra un incremento poco significativo con tiempos de depósito cortos y es prácticamente constante (5.6 mC) a partir de 90 s. La carga global Q_{ox} involucra fundamentalmente la oxidación de adatomos de Cu y oxidación superficial, mientras que la carga global Q_{red} involucra principalmente la reducción de óxidos superficiales y una pequeña contribución por reducción de iones Cu^{2+} . Consecuentemente la carga global Q_{ox} resulta ser mayor que la carga global de reducción, Q_{red} .

Como una aproximación para evaluar la carga de oxidación que proviene del Cu UPD, consideramos la diferencia entre la carga oxidación global y la carga de reducción global. Con éste procedimiento se asume que la cantidad de óxidos superficiales formados son reducidos en

el barrido de potencial inverso y por tanto, la contribución por óxidos superficiales se elimina de la carga de oxidación global, para obtener así, la carga de oxidación asociada a la electrodisolución de Cu. Los valores de carga de oxidación de Cu UPD obtenidos con esta aproximación fueron transformados a la masa equivalente, aplicando la ley de Faraday.

La masa de Cu estimada a partir de valores de carga de oxidación fue graficada en función del tiempo de depósito y se muestra en la Fig. 59. En la misma figura se muestra la curva correspondiente al cambio de masa obtenido con la microbalanza con los mismos tiempos de depósito.

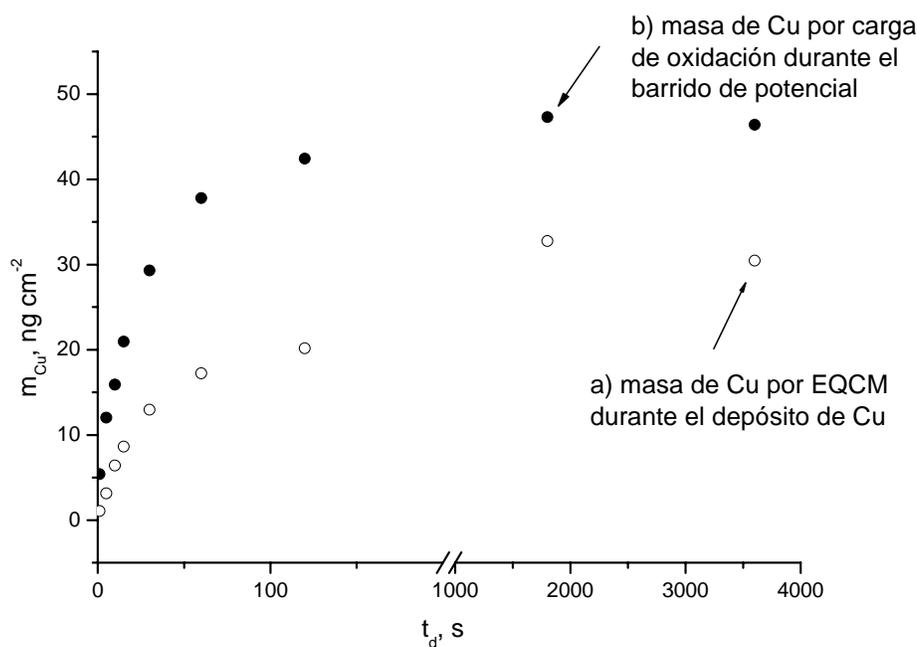


Fig. 59. Variación de masa de Cu en función del tiempo de depósito. a) masa de Cu por EQCM durante el depósito de Cu a potencial constante $E_d = 0.42$ V ($[Cu^{2+}] = 4.2 \times 10^{-3}$ M), b) masa de Cu por carga durante el barrido de potencial en dirección positiva.

La comparación de las masas de Cu en función del tiempo de depósito en la Fig. 59, corresponden a eventos diferentes. En la curva a se tiene el cambio de masa durante el UPD de Cu en 0.42 V y es registrado por EQCM. Si los valores del cambio de masa involucran sólo el depósito de Cu, entonces las medidas por EQCM son más precisas que aquellas que se obtienen

por aproximación de la carga de oxidación de Cu UPD durante el barrido de potencial en dirección positiva. En este último caso (curva b, Fig. 59), tenemos una sobreestimación en masa de Cu debido a otras contribuciones faradaicas como es la oxidación superficial del electrodo durante la remoción de Cu UPD. En consecuencia el procedimiento usado para estimar la masa de Cu por carga de oxidación, no es la más apropiada en el caso particular del electrodo de Rh/Pt-cristal de cuarzo.

Los cambios de frecuencia producidos en cada ciclo de potencial de los voltamperogramas que se indican en la figura 57, fueron registrados simultáneamente con la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo. Las curvas Δf -E fueron transformadas a las curvas equivalentes Δm -E con el factor de sensibilidad C_f . La superposición de las curvas j-E y Δm -E, permiten comparar el proceso de disolución oxidativa de Cu a partir del electrodo de Rh en términos de corriente y cambio de masa con el potencial.

La Fig. 60 muestra el voltamperograma (curva A) y la curva Δm -E en H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 4.2×10^{-3} M después de realizar el depósito de Cu en 0.42 V durante 5 segundos. En las curvas j-E y Δm -E en la Fig. 60, el barrido de potencial se inicia a partir de 0.42 V en dirección positiva. El voltamperograma (curva A) se desarrolla a partir de una corriente negativa, que es asociada con la reducción de iones Cu^{2+} . Cuando el barrido de potencial alcanza el valor de 0.45 V, la corriente cambia de signo y es asociada con el proceso de oxidación de Cu UPD, principalmente, el cual se caracteriza por el pico anódico (I) alrededor de 0.65 V. El pico anódico I se traslapa con el pico O_a de la formación de óxidos superficiales que se prolonga hasta el límite superior de potencial de 0.96 V. Esto indica que los cambios de masa involucran una contribución por oxidación de adátomos de Cu y oxidación superficial. En el barrido inverso de potencial la reducción de óxidos superficiales se origina a partir de 0.8 V con el incremento en la corriente catódica hasta 0.5 V, donde se obtiene la máxima intensidad de corriente catódica y entre 0.6 y 0.45 V se observa una banda con dos componentes C_1 y C_2 , las cuales puede ser asociadas con la reducción del óxido y reducción de iones Cu^{2+} , como se indicó arriba.

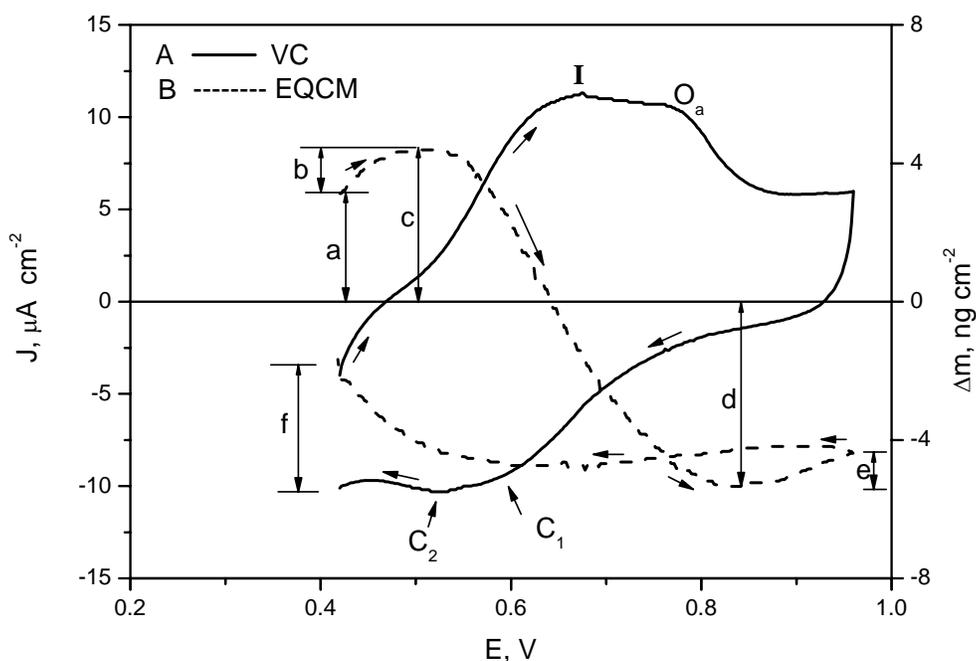


Fig. 60. A) voltamperograma de Rh/Pt-cristal de cuarzo en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M después del depósito de Cu en 0.42 V por 5 s. $v = 20$ mV/s ; B) perfil Δm -E correspondiente al voltamperograma (A).

La respuesta Δm -E, a partir de 0.42 V se origina desde 3.2 ng, como se indica con el segmento (a) en la curva B (Fig. 60). Este cambio de masa (3.2 ng) corresponde a la masa de cobre previamente depositada. Durante el barrido de potencial en dirección positiva, la masa incrementa (segmento b) y alcanza un máximo en 0.5 V con valor en Δm de 4.4 ng, que corresponde a la máxima cantidad de Cu depositada. A partir de 0.5 V la masa disminuye y tal decremento se prolonga hasta 0.82 V con un decremento neto en masa de 9.7 ng (segmento c + d), que excede la magnitud de 4.4 ng correspondiente a la desorción de Cu UPD. Entre 0.82 y 0.96 V se produce una ganancia de masa (segmento e) del orden de 1.1 ng. En el barrido inverso de potencial no se produce cambio de masa neto entre 0.92 y 0.83 V, esto implica que en ese intervalo de potencial se mantiene el óxido superficial. Posteriormente, siguiendo el barrido de potencial en dirección negativa se produce un mínimo decremento en masa del orden de 0.6 ng entre 0.83 y 0.66 V. Este decremento en masa es inferior con el incremento en masa (segmento e) y esto parece indicar que los óxidos que se producen durante el barrido de potencial en dirección positiva no son completamente reducidos entre 0.83 y 0.66 V, o bien se puede considerar que

solo una fracción de la magnitud (e) es reducida. Nuevamente, entre 0.66 y 0.56 V no se produce cambio de masa, sin embargo, a partir de 0.56 V y hasta 0.42 V se produce una ganancia en masa (segmento f) del orden de 2.6 ng que puede estar asociada con la reducción de iones Cu^{2+} .

La comparación de las curvas Δm -E y j-E muestran regiones de potencial donde la respuesta en masa y la respuesta en corriente parecen no ser consistentes. Por ejemplo: Si la máxima cantidad de Cu depositada por electrólisis y barrido de potencial es del orden de 4.4 ng (segmento c en la Fig. 60), entonces se espera que la completa desorción de Cu UPD se produce en 0.62 V, donde la curva B cruza el eje de la potencial. Sin embargo, la pérdida en masa se produce más allá de 0.62 V y concluye prácticamente en 0.83 V. Esto implica que la pérdida de masa en ese intervalo de potencial involucra otros procesos además de la desorción de Cu. Es importante notar que de acuerdo con el voltamperograma de la figura 60, el traslape del pico anódico I de la oxidación de adátomos de Cu con el pico anódico O_a de la formación de óxidos superficiales, sugiere que la desorción de adátomos de Cu ocurre simultáneamente con la formación de óxidos superficiales y viceversa. Tomando en cuenta lo anterior tenemos que: la desorción de Cu implica pérdida de masa durante el barrido de potencial en dirección positiva, mientras que el proceso de oxidación superficial implica un incremento en masa que no es evidente en el intervalo de potencial de 0.5 a 0.83 V, donde sólo se manifiesta pérdida de masa. En esa región de potencial se tiene un proceso de sustitución de adátomos de Cu por oxígeno. En este caso, debemos tener presente la diferencia en masa molar de esas especies: 63.546 para Cu y de 16 para oxígeno, y de una manera burda podemos asociar una relación entre la ganancia en masa por un átomo de oxígeno con pérdida en masa por átomo de Cu, que se produce simultáneamente; esa relación se encuentra en una proporción de 1:3, en otras palabras, la pérdida en masa por oxidación de Cu UPD es más significativa que la ganancia en masa por oxígeno. Adicionalmente, la pérdida de masa que se observa entre 0.5 y 0.83 V también puede involucrar otras especies diferentes de adátomos de Cu, como la desorción de especies adsorbidas específicamente tales como iones sulfato (HSO_4^- , SO_4^{2-}), los cuales tienen mayor masa que el oxígeno y que cobre. Si esta hipótesis es cierta, entonces el proceso de desorción de adátomos de Cu que ocurre simultáneamente con la formación de óxidos superficiales, también va acompañada con desorción de aniones bisulfato, las cuales obscurecen el incremento en masa por oxidación superficial durante el barrido de potencial en dirección positiva. En contraste a lo observado en la curva Δm -E, en el voltamperograma de la figura 60, sólo los procesos de transferencia de carga como la desorción de adátomos de Cu y oxidación superficial son

significativos, pero no los efectos del cambio de masa asociados con procesos que no involucran transferencia de carga neta. En consecuencia si la desorción de aniones bisulfato se produce con la desorción de Cu y formación de óxidos superficiales, ésta no es evidente en el voltamperograma.

Recientes estudios publicados sobre el UPD de Cu en electrodos monocristalinos de Au y Rh electrodepositado han demostrado que los iones sulfato se adsorben sobre adátomos de Cu [145]. Esos resultados pueden adecuarse al sistema Cu/Rh y apoyar la hipótesis de que la pérdida en masa involucra otras especies diferentes a Cu.

El incremento en masa observado entre 0.83 y 0.96 V (segmento e) sobre la curva B (fig. 60), se asume que corresponde a la formación de óxidos superficiales sin interferencia por desorción de Cu y posiblemente sin contribución por desorción de iones bisulfato.

Durante el barrido de potencial en dirección negativa, el voltamperograma en la figura 60 muestra un incremento significativo en la corriente catódica entre 0.96 V y 0.55 V, asociada con la reducción de óxidos superficiales. Sin embargo, en la misma región de potencial, la curva Δm -E muestra un decremento en masa poco significativo en relación al incremento indicado por el segmento e, el cual involucra la formación de óxidos superficiales. Nuevamente en la curva Δm -E, a partir de 0.55 V y hasta el límite inferior de potencial se produce una ganancia en masa de 5.8 ng (segmento f), cuando concluye el ciclo de potencial. La respuesta del cambio de masa entre 0.96 y 0.83 V es constante y es consistente con la respuesta en corriente de la curva A. En el intervalo de potencial de 0.83 – 0.59 V, la corriente catódica (curva A, Fig. 60) muestra un incremento importante por reducción de óxidos superficiales, sin embargo, el cambio de masa en ese intervalo de potencial es del orden de 0.5 ng, lo cual no es representativo del flujo de corriente por reducción de óxido superficial. Una posible explicación al comportamiento de la curva Δm -E en la región de potencial de 0.83 – 0.59 V, puede ser asociado con el proceso mixto de reducción de óxidos superficiales y adsorción simultánea y poco significativa de iones bisulfato, los cuales obscurecen el decremento producido por la reducción de óxidos superficiales, debido a que la masa de bisulfato es mayor que aquella de oxígeno. En la región de potencial de 0.59 y 0.42 V, se produce un significativo incremento en masa (2.7 ng), asociado con eventos diferentes que se producen en esa región de potencial, como es la reducción de iones Cu^{2+} , la cual esta asociada con la componente C_2 del pico de reducción en el voltamperograma de

la Fig. 60; adsorción de iones bisulfato en Rh o sobre adátomos de Cu y aún reducción de óxidos superficiales.

Un esquema que ilustra el proceso de depósito de Cu y la disolución oxidativa de adátomos de Cu de acuerdo con el comportamiento de la curva Δm -E se representa en la figura 61.

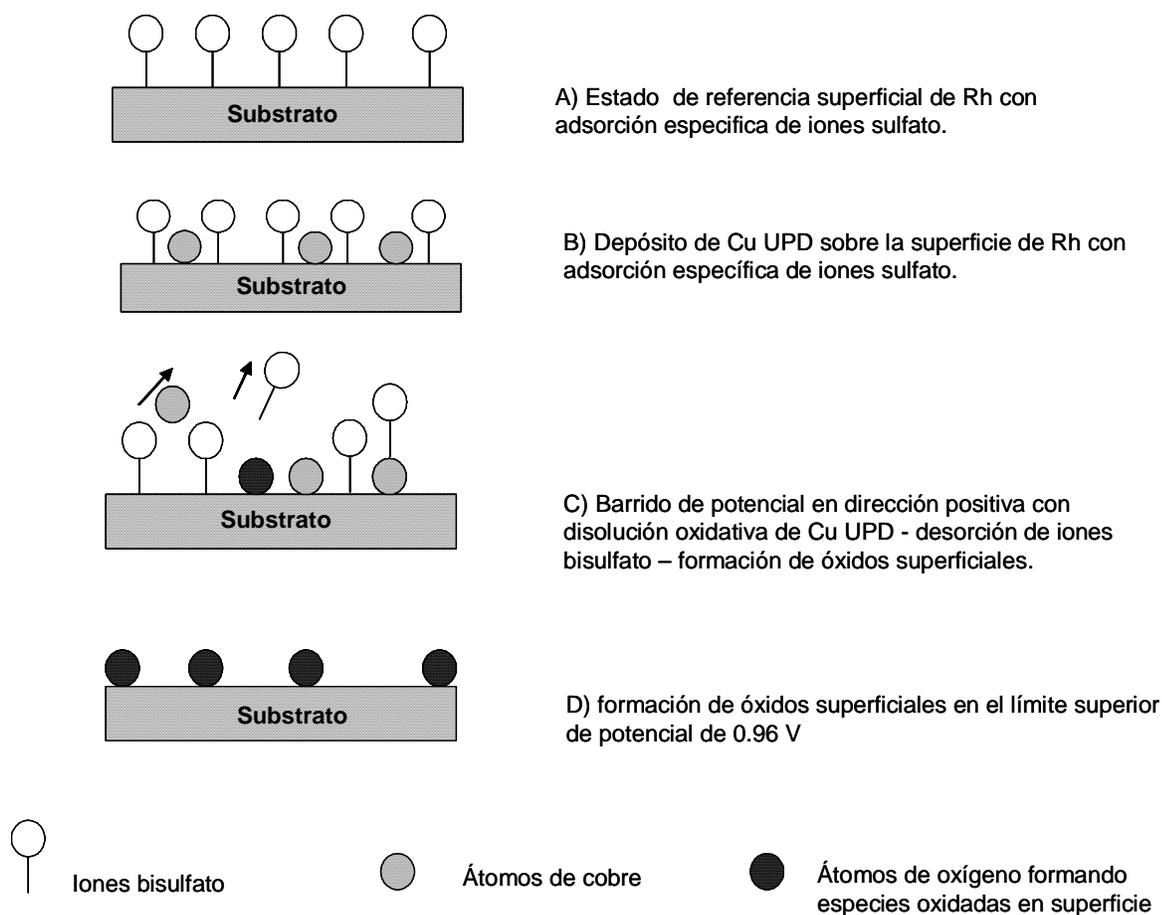


Fig. 61. Esquema del proceso de depósito y oxidación de Cu UPD de acuerdo con la respuesta Δm -E en la figura 53.

El registro simultáneo del voltamperograma (Fig. 57) y de la respuesta Δm -E (Fig. 62) fueron obtenidos después de aplicar diferentes tiempos de depósito. Por lo tanto, las curvas Δm -E corresponden a los cambios de masa asociados con los voltamperogramas de la figura 57.

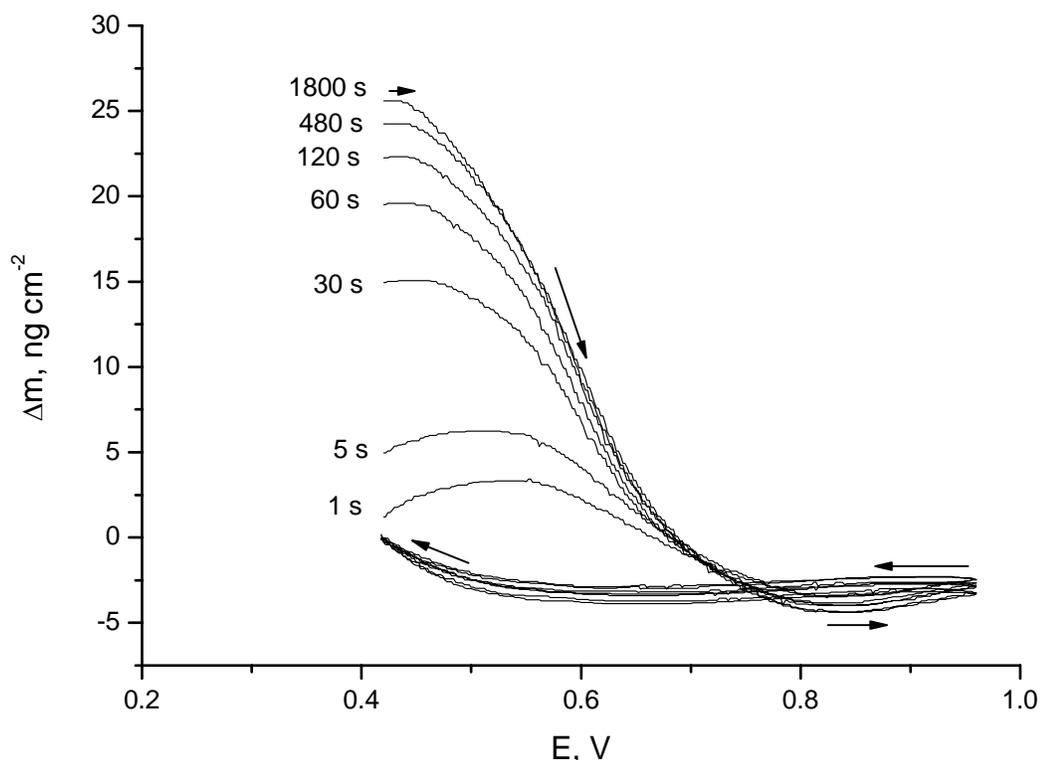


Fig. 62. Curvas Δm -E registradas en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4.2×10^{-3} M después del depósito de Cu sobre el electrodo de Rh en $E_d = 0.4$ V durante el tiempo de depósito t_d

Al iniciar el barrido de potencial en dirección positiva, las curvas Δm -E se originan a partir de un cierto valor de Δm que corresponde al cambio de masa producido durante el depósito Cu sobre la superficie de Rh al tiempo t_d . La magnitud Δm , a partir de la cual se origina el barrido de potencial, se incrementa con el tiempo de depósito aplicado, esto implica que la cantidad de Cu depositada incrementa con el tiempo de depósito. Cuando se aplican tiempos de depósito relativamente cortos ($t_d \leq 30$ s), las curvas Δm -E muestran un incremento en masa durante el barrido de potencial en dirección positiva entre 0.4 y 0.5 V. Esto indica que con tiempos de depósito relativamente cortos la cantidad de Cu depositada es relativamente baja, y durante el barrido de potencial en dirección positiva se produce aún depósito de Cu UPD entre 0.4 y 0.5 V. Con tiempos de depósito más prolongados que 30 s, no se observa tal efecto durante el barrido de potencial, es decir, con tiempos de depósito mayores a 30 s no se produce una cantidad adicional de Cu UPD durante el barrido de potencial entre 0.4 y 0.5 V. Sin embargo, el

cambio de masa a partir de donde se inicia el barrido de potencial, muestra una magnitud mayor conforme se incrementa el tiempo de depósito.

De acuerdo con las curvas Δm -E de la figura 62, cuando t_d es mayor que 30 s y se inicia el barrido de potencial en dirección positiva, el cambio de masa es nulo en una pequeña región de potencial, como se puede observar en las curvas Δm -E en la figura 62. El intervalo de potencial donde Δm es constante disminuye al incrementar el tiempo de depósito. Esto implica que en un pequeño intervalo de potencial el Cu UPD permanece en la superficie del electrodo, y a medida que incrementa el tiempo de depósito y por lo tanto la cantidad de Cu depositada, el intervalo de potencial en el cual el Cu permanece sobre la superficie del electrodo es más estrecha, esto indica que la oxidación de Cu UPD se origina con potenciales menos positivos al incrementar la cantidad de Cu adsorbido. Esto es razonable considerando la ecuación (9), ya que al incrementar la cantidad de Cu adsorbido y consecuentemente en el valor de recubrimiento de Cu, θ , esto provoca un desplazamiento en el potencial de equilibrio de submonocapa hacia valores menos positivos.

Las curvas Δm -E de la figura 60 muestran una pérdida de masa que se produce desde un potencial de alrededor de 0.43 V y hasta cerca de 0.85 V. La pérdida en masa observada en esa región de potencial, involucra la disolución oxidativa de átomos de Cu, principalmente, formación incipiente de óxidos superficiales, y no se descarta la posibilidad de que esos procesos pueden ir acompañados con la desorción de otras especies como podrían ser aniones sulfato adsorbidos específicamente. En el mismo intervalo de potencial no se observa incremento en masa por formación de óxidos superficiales. El incremento neto en masa asociado con la formación de óxidos superficiales es evidente en el intervalo de 0.85 a 0.96 V, no obstante, los correspondientes voltamperogramas muestran que la formación de óxidos superficiales se produce antes de 0.7 V.

Las curvas Δm -E (Fig. 62) que se obtienen durante el barrido de potencial en dirección negativa muestra la misma tendencia en la serie de experiencias con diferentes tiempos de depósito. Un mínimo decremento en masa es observado entre 0.96 y 0.55 V, que no parece ser representativo del cambio de masa por reducción de óxidos superficiales y posteriormente, se observa un incremento promedio en masa del orden de 2.7 ng entre 0.55 y 0.42 V. Este incremento en masa puede estar asociado con reducción de iones Cu^{2+} y adsorción de iones

sulfato que se adsorben específicamente. El comportamiento observado en las curvas catódicas Δm -E (Fig. 62) sugiere que solo una fracción de óxidos superficiales es reducida antes de observar el incremento en masa entre 0.55 y 0.42 V. Sin embargo, de acuerdo a los voltamperogramas de la Fig. 57 se observa que la corriente de reducción de óxidos superficiales entre 0.96 y 0.55 V tiene una contribución importante. La respuesta en masa y en corriente para el mismo evento- reducción de óxidos superficiales parece estar en contradicción- Una posible explicación del comportamiento observado en las curvas del cambio de masa – potencial y corriente – potencial, puede estar relacionado con un proceso simultáneo de reducción de óxidos superficiales y adsorción de aniones que enmascaran el proceso del cambio de masa por reducción de óxidos superficiales. Nuevos experimentos serán necesarios para corroborar este comportamiento.

6.3. Influencia del grado de oxidación superficial de electrodos policristalinos de Rh sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu.

La influencia de óxidos superficiales de electrodos de Rh sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu fue analizado como una función del grado de oxidación superficial. El procedimiento aplicado permite generar diferentes grados de oxidación superficial con el subsiguiente depósito a subpotencial de Cu. El efecto del grado de oxidación superficial sobre el proceso UPD de Cu se discute a partir de los perfiles potenciodinámicos i-E.

6.3.1. Metodología.

Antes de llevar a cabo los experimentos de depósito de cobre, el electrodo de trabajo (alambre de Rh macizo) fue sometido a voltamperometría cíclica en H_2SO_4 1 M entre 0.04 y 1.4 V a 20 mVs^{-1} , hasta obtener un voltamperograma invariable. El área real de la superficie del electrodo fue determinada por adsorción de hidrógeno, de acuerdo con la referencia [93], y el factor de rugosidad, f_r , fue calculado, ($f_r = 7.8$).

El programa potencial-tiempo en la Fig. 63, fue establecido para preparar y caracterizar los óxidos superficiales del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M. El mismo programa fue aplicado al electrodo de Rh en una solución de H_2SO_4 1 M + CuSO_4 1.9×10^{-3} M, para producir la formación de óxidos superficiales con el subsiguiente depósito de cobre.

El diagrama potencial tiempo de la Fig. 63, consiste de una primera etapa de estabilización del electrodo por ciclos continuos de potencial entre los valores de E_L (límite inferior) y E_U (límite superior). Posteriormente, el límite superior es modificado gradualmente entre $0.94 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$, mientras que E_L permanece fijo. Cada ciclo es registrado después de mantener el potencial E_L durante el tiempo $\tau = 1 \text{ s}$. La oxidación superficial del electrodo es producida durante el barrido anódico entre los valores de E_L y E_U . Esos procedimientos de oxidación producen diferentes grados de oxidación superficial para cada potencial E_U [93], lo cual permite establecer las condiciones de superficie base del electrodo de Rh para el depósito de Cu. Los óxidos superficiales del electrodo de Rh formados a diferentes valores de E_U fueron caracterizados por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 1 M.

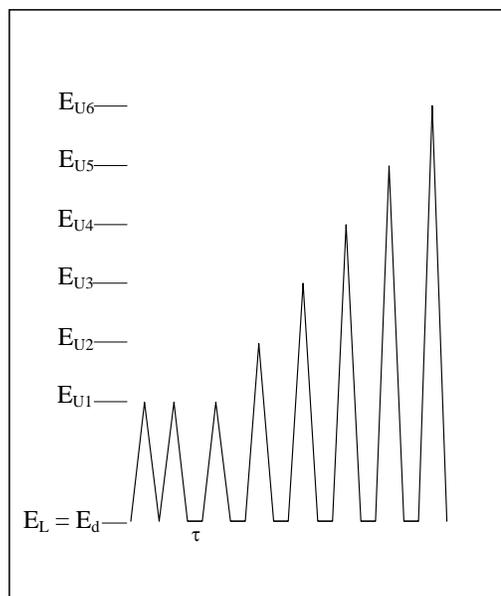


Fig. 63. Programa potencial-tiempo para preparar y caracterizar los óxidos superficiales del electrodo de Rh y subsiguiente depósito de cobre. E_L : límite inferior de potencial, E_d potencial de depósito y E_U : límite superior de potencial.

Posteriormente, los óxidos superficiales del electrodo de Rh y el subsecuente depósito de Cu fueron producidos en una solución H_2SO_4 1 M + $CuSO_4$ 1.9×10^{-3} M, siguiendo el programa potencial tiempo de la Fig. 63. En este caso, el potencial E_L (0.15 V) corresponde al potencial de depósito, E_d y el tiempo de depósito $t_d = \tau$ fue de 1 s.

6.3.2. Grado de oxidación superficial del electrodo de Rh.

La Fig. 64 muestra los perfiles potenciodinámicos i - E del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M en el intervalo de potencial de 0.15 a 1.4 V, registrado a 20 mVs^{-1} y con incrementos de 100 mV en E_U desde 0.94 a 1.4 V. Los perfiles i - E de la Fig. 64 son similares con aquellos que se han descrito en la sección 5.1.3 (Fig. 14 a), aún cuando el límite inferior de potencial es más positivo ($E_L = 0.15$ V) y la velocidad de barrido de potencial fue de 20 mV s^{-1} y no 40 mV s^{-1} . La aplicación de una velocidad de 20 mV s^{-1} en el registro de los voltamperogramas (Fig. 63), se realizó con el propósito de monitorear los procesos de electrodo con un tiempo de ventana más amplio, a fin de promover la relajación de los procesos de adsorción en la superficie del electrodo.

Las curvas i - E en la Fig. 63 (región anódica) muestran un pico en 0.18 V asociado con la desorción de pequeñas cantidades de H_{ads} . La electroadsorción de oxígeno comienza en 0.5 V y es caracterizado por un pico ancho alrededor de 0.8 V (Pico O_a) seguido por un incremento en corriente cuando el potencial alcanza 1.4 V. La reducción de óxidos esta asociada con el pico catódico O_c , el cual muestra una marcada dependencia con E_U , como en los voltamperogramas de la Fig. 14 a. Como se ha indicado en la sección 5.1.3, las especies de Rh-oxígeno formadas a valores más positivos de E_U son más estables que aquéllas formadas a valores de potencial menos positivos.

La carga Q_{ox} y Q_{red} , asociada con la formación y reducción de óxidos superficiales que proviene de la integración del área bajo la curva de los picos O_a y O_c de voltamperogramas de la Fig. 64, fue graficada en función del potencial E_U como se muestra en la Fig. 65, curvas a y b, respectivamente.

Las cargas Q_{ox} y Q_{red} incrementan progresivamente con el incremento en E_U , indicando que la proporción de óxidos formados y reducidos incrementan conforme el valor de E_U es más positivo.

Para el electrodo de Rh usado en estos experimentos, la curva $Q_{ox} = f(E_U)$ (curva a, Fig. 65) muestra dos secciones lineales, una desde 0.9 a 1.25 V y otra desde 1.25 a 1.4 V. El cambio de pendiente en la curva $Q_{ox} = f(E_U)$ alrededor de 1.25 V es asociada con el cambio en la estequiometría de especies Rh-oxígeno, lo que sugiere que al menos dos tipos de óxidos pueden estar involucrados en el proceso de oxidación [109]. Sin embargo, la curva $Q_{red} = f(E_U)$ (curva b, Fig. 65) exhibe una dependencia lineal sobre el intervalo de potencial (E_U) aplicado (0.9 - 1.4 V). La comparación de las curvas a y b en la Fig. 65 muestra un desbalance entre las cargas Q_{ox} y Q_{red} para todo valor de E_U (Q_{red} siempre resulta menor que Q_{ox}), y la diferencia entre Q_{ox} y Q_{red} incrementa con valores mas positivos de E_U . Se ha sugerido que la disolución de Rh en soluciones de ácido sulfúrico es el factor principal, responsable del desbalance de carga, así como posibles reacciones químicas entre especies de Rh-oxígeno presentes en la superficie del electrodo [108,109].

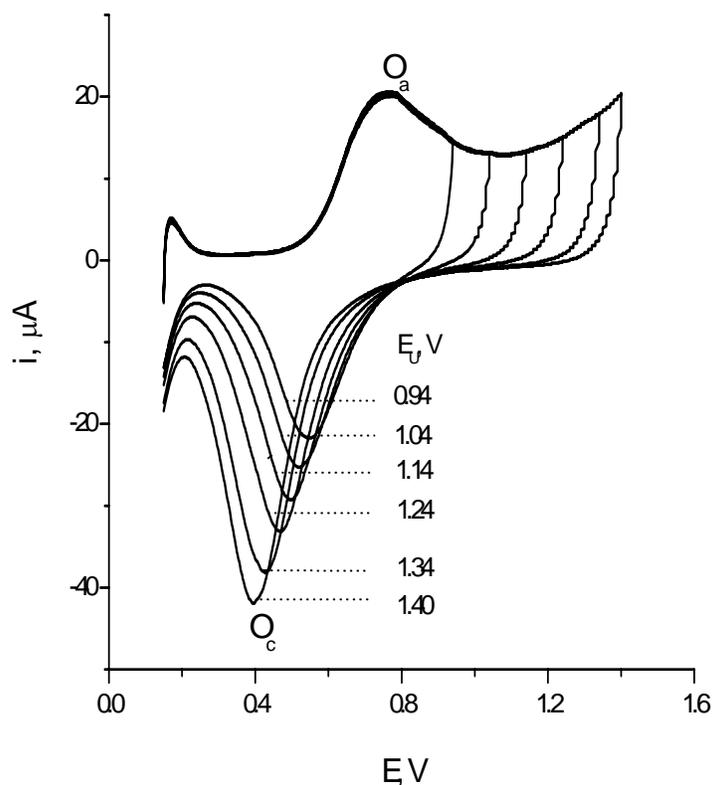


Fig. 64. Perfiles potenciodinámicos i - E del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M entre los límites de potencial E_L (0.15 V y E_U (límite superior): $0.94 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$. 20 mV s^{-1} .

El comportamiento de las curvas Q (ox y red) en función de E_U de la Fig. 65, muestran una mayor diferencia entre los valores de Q_{ox} y Q_{red} para cada valor de potencial E_U , con respecto a las mismas curvas que se muestran en la Fig. 15. El origen de esta diferencia puede estar asociado con los siguientes aspectos: a) en ambas series de experimentos utilizamos electrodos diferentes y b) el límite inferior de potencial de los voltamperogramas de la Fig. 64 es más positivo que el valor impuesto a los voltamperogramas de la Fig. 14 a. Consecuentemente, la respuesta catódica i - E o bien, el procedimiento de integración aplicado en esas condiciones puede provocar la marcada diferencia entre los valores de Q_{red} y Q_{ox} .

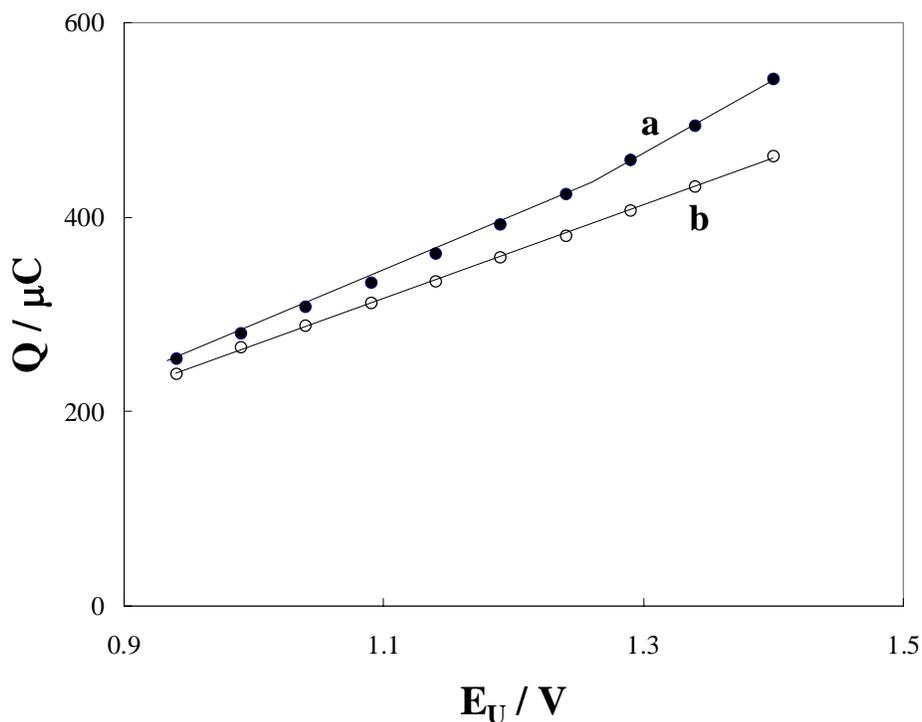


Fig. 65. Carga de oxidación superficial (Q_{ox}) y carga de reducción superficial (Q_{red}) del electrodo de Rh como una función de E_U que resultan de los perfiles i-E en Fig. 64. a) Q_{ox} , b) Q_{red} .

El recubrimiento superficial del electrodo de Rh por oxígeno, para diferentes valores de E_U , fue evaluado de la equivalencia entre Q_{ox} y $2Q_{H_s}$ [104], como se describe en la sección de caracterización de electrodos de Rh sección 5.1.3. La tabla 12 muestra los valores del grado de recubrimiento superficial por oxígeno en el intervalo de potencial de $0.94 V \leq E_U \leq 1.4 V$. Los valores obtenidos indican que la monocapa de oxígeno es formada alrededor de 1.14 V y alcanza hasta 1.5 monocapas en el límite superior máximo de potencial de 1.4 V.

Tabla 12. Recubrimiento superficial del electrodo de Rh por oxígeno en el intervalo de potencial de $0.94 \leq E_U \leq 1.4$ V, a partir de $Q_{ox}/2Q_{H,s}$ [104].

E_U / V	$Q_{ox} / 2 Q_{H,s}$
0.94	0.72
0.99	0.80
1.04	0.87
1.09	0.94
1.14	1.01
1.19	1.11
1.24	1.20
1.29	1.30
1.34	1.4
1.4	1.53

Los valores de recubrimiento superficial de oxígeno de la tabla 12, muestran una diferencia con aquellos que se reportan en la tabla 2. Esta diferencia, como se ha indicado anteriormente puede estar asociada con los diferentes tipos de electrodos que se utilizaron en ambas experiencias y la diferencia en el programa potenciodinámico aplicado a cada electrodo. No obstante, en ambos electrodos al incrementar el límite superior de potencial, E_U , se producen diferentes grados de oxidación superficial del electrodo de Rh [104,109], y las especies de Rh-oxígeno incrementan su estabilidad con valores más positivos de E_U . Consecuentemente, a cada valor de potencial E_U se establece una condición distinta de la superficie oxidada, la cual difiere en el grado de recubrimiento superficial por oxígeno y en la estabilidad de las especies oxigenadas. El proceso de electrodeposición de Cu es analizado bajo estas condiciones de superficie base.

6.3.3. Depósito de Cu sobre Rh en función del grado de oxidación superficial.

La figura 66, muestra los perfiles potenciodinámicos I-E del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 1.9×10^{-3} M para diferentes valores de E_U en el intervalo de $0.94 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$. El potencial y tiempo de depósito fue constante en todos los experimentos ($E_d = 0.15 \text{ V}$, $t_d = 1 \text{ s}$), como se indica en el diagrama potencial-tiempo de la Fig. 59.

Cuando el límite superior de potencial fue 1.04 V, la región anódica del perfil potenciodinámico (Fig. 66) exhibe tres picos anódicos, localizados en 0.41 V (pico III), 0.47 V (pico II) y 0.59 V (pico I). En este caso, el pico III predomina sobre los picos II y I. Los picos anódicos I y II coinciden con aquellos reportados para la oxidación de Cu UPD sobre electrodos de Rh [9] y con los picos I y II indicados en la sección precedente, los cuales han sido atribuidos a la desorción de adatomos de Cu enlazados sobre sitios activos de baja y alta energía, respectivamente. El pico III en la figura 66, es localizado en la región de subpotencial y no corresponde a la oxidación de Cu masivo. Cuando el tiempo de depósito fue incrementado a $t_d = 5 \text{ s}$ (curva discontinua en la Fig. 66) se observa un pico adicional en 0.23 V (pico m), característico de la oxidación de Cu masivo. Por lo tanto, la presencia del pico III en los perfiles potenciodinámicos i-E (Fig. 66) sugiere la existencia de otro tipo de sitios activos, sobre los cuales el Cu es adsorbido con una energía de enlace más débil que la energía de enlace del Cu que proviene de los picos II y I. Esto representa la primera observación en electrodos de Rh para la adsorción de Cu en sitios activos de menor energía que aquéllos reportados hasta ahora [9].

En el curso de la preparación de este trabajo, Martins y col. [161] han publicado el estudio de los cambios topográficos de electrodos de Rh, inducidos por ataque químico en ácido sulfúrico caliente o aplicando pulsos de potencial de alta frecuencia en el intervalo de potencial de -0.75 y 1.55 V . Ellos caracterizaron los electrodos de Rh policristalino y los electrodos modificados por ataque químico por voltamperometría cíclica, depósito a subpotencial de Cu y difracción de rayos-X. Para superficies electrofacetadas usaron voltamperometría, Cu UPD y microscopia electrónica de barrido (SEM). Sus resultados mostraron que los electrodos de Rh modificados exhiben características voltamperométricas similares con aquéllas encontradas para monocristales de Rh(111) y Rh (110).

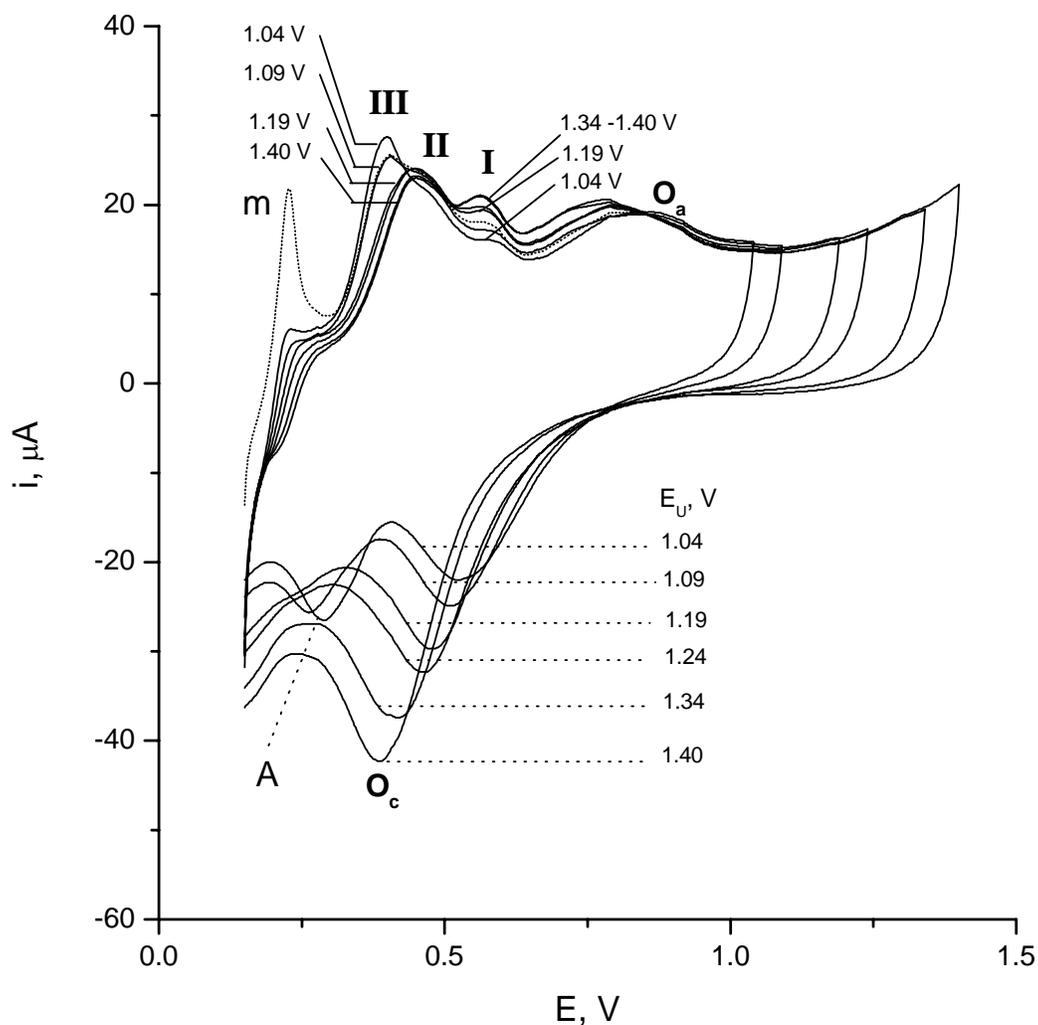


Fig. 66. Voltamperogramas del electrodo de Rh en H_2SO_4 1 M + CuSO_4 1.9×10^{-3} M (20 mV s^{-1}), con incrementos en E_U ($1.04 \text{ V} \leq E_U \leq 1.4 \text{ V}$). $E_d = E_L = 0.15 \text{ V}$ durante el tiempo de depósito $t_d = 1 \text{ s}$.

Martins y col. [161], observan a partir de voltamperogramas de electrodos policristalinos de Rh, que la corriente de electrodisolución de Cu UPD entre 0.45 y 0.7 V, involucra la electrodesorción de Cu UPD a partir de diferentes planos cristalográficos. Ellos llevaron a cabo la deconvolución de la respuesta corriente-potencial asociada con la electrodesorción de Cu UPD y encontraron tres componentes a la corriente, pico III en 0.48 V, el pico II en 0.53 V y el pico I en 0.58 V. Ellos argumentan que el pico II corresponde a la desorción de Cu a partir del

plano (110), mientras que los picos I y III provienen de la desorción de Cu UPD a partir del plano (100).

Para el mismo valor de $E_U = 1.04$ V, la región catódica del voltamperograma (Fig. 66) muestra dos picos en corriente, uno en 0.51 V (Pico O_c) correspondiente a la electroreducción de especies Rh-oxígeno, y otro en 0.27 V (Pico A), asociado con la reducción de iones Cu^{2+} . Debido a que el potencial del pico anódico (m) para la oxidación de Cu/Cu (0.23 V) es menos positivo que el pico catódico A (0.27 V), nosotros concluimos que el pico A está relacionado al depósito a subpotencial de Cu sobre rodio. Este resultado es consistente con el trabajo de Canullo et al. [162] para el sistema de Cu sobre rodio polifacetado. Ellos observaron, sobre el perfil potenciodinámico i-E, el pico catódico del UPD de Cu, pero no el pico de oxidación para el Cu más débilmente enlazado, como es el pico III en la figura. 66. En nuestros resultados, las corrientes de los picos O_c y A (Fig. 66) son de magnitud comparables cuando el límite superior de potencial es inferior a 1.09 V. Esto indica que ambas contribuciones; la desorción de oxígeno y el depósito a subpotencial de Cu, tienen una participación importante en el proceso catódico.

El incremento en el límite superior de potencial, E_U , produce cambios significativos en la estructura de los perfiles potenciodinámicos i-E en la Fig. 66. En la región anódica, los picos I, II y III de la oxidación de Cu UPD muestra una redistribución con el incremento en E_U . Conforme E_U es más positivo, la corriente del pico III disminuye y este pico ya no es observado a valores de E_U mayor o igual a 1.19 V, mientras que el pico I incrementa su altura y es desplazado hacia potenciales menos positivos. Para valores de E_U más positivos que 1.19 V, el pico II se define perfectamente y domina sobre el pico I. El subsiguiente incremento en E_U provoca un ligero decremento en la altura del pico II, mientras que el pico I incrementa en altura nuevamente y es desplazado a valores de potencial menos positivos. Para valores de E_U mayores que o iguales a 1.34 V, los picos II y I no modifican su altura y posición. Adicionalmente, cuando $E_U \leq 1.19$ V el potencial del pico O_a es localizado en 0.84 V, por ejemplo, 60 mV más positivos que el valor obtenido, para el mismo pico, en una solución de H_2SO_4 1M, libre de iones Cu^{2+} y de Cu adsorbido (Fig. 64). En este caso (en solución libre de iones cobre, Fig. 64), es importante notar que el potencial del pico O_a es independiente del incremento en el límite superior de potencial, E_U , (ca. 0.78 V). A partir de los perfiles potenciodinámicos i-E de la Fig. 66, se observa que para $E_U > 1.19$ V, el potencial de pico O_a es desplazado hacia potenciales menos positivos y tiende a alcanzar el valor de 0.78 V, que corresponde al potencial de pico O_a en la Fig. 64. Esto sugiere

que el Cu adsorbido sobre la superficie del electrodo afecta el proceso de oxidación y recíprocamente, las especies de Rh-oxígeno en la superficie del electrodo afectan el proceso de formación de la ad-capa de Cu.

En la región catódica de los perfiles potenciodinámicos (Fig. 66), los picos O_c y A se definen perfectamente cuando $E_U \leq 1.09$ V. Sin embargo, cuando E_U se incrementa (> 1.09 V) solo el pico O_c es observado. La contribución dominante de la corriente del pico O_c y el desplazamiento de este pico hacia potenciales menos positivos, obscurece la presencia del pico A.

Estos resultados muestran que el proceso de depósito de Cu sobre electrodos de Rh es influenciado por la condición de oxidación superficial del electrodo, producida a diferentes límites de E_U . Para $E_U \leq 1.09$ V, la superficie del electrodo de Rh con bajos recubrimientos de oxígeno ($\theta_O < 1$) favorece la adsorción de Cu UPD sobre tres tipos de sitios activos con energías diferentes (Picos I, II y III en la Fig. 57), mientras que para $E_U > 1.09$ V, donde la superficie de Rh tiene alto recubrimiento de oxígeno ($\theta_O > 1$), sólo dos tipos de sitios activos están disponibles para la adsorción de adátomos de Cu (Picos II y I en la Fig. 66), lo que implica que los óxidos superficiales generados a potenciales más positivos de 1.09 V bloquean, de manera preferencial, los sitios activos de más baja energía (Pico III en la Fig. 66). Este comportamiento puede ser explicado razonablemente, tomando en cuenta que la reducción de óxidos superficiales, total o parcial, procede simultáneamente con la electroreducción de iones Cu^{2+} . La reducción total de especies Rh-oxígeno durante la reducción de iones Cu^{2+} es posible con valores bajos de recubrimiento superficial por oxígeno ($\theta_O < 1$) y baja estabilidad de especies Rh-oxígeno. La superficie del electrodo de Rh libre de óxidos superficiales, permite la adsorción de Cu sobre los diferentes sitios activos de energía diferente y caracterizados por los tres picos anódicos de la desorción de adátomos de Cu (pico I, II y III en la Fig. 66). Por lo tanto, el pico III (Fig. 66) es observado, dado que no permanece óxido superficial que provoque el bloqueo de los sitios activos de más baja energía.

Por otra parte, la reducción parcial de óxidos superficiales durante el depósito de Cu, se produce cuando los óxidos superficiales fueron generados con potenciales suficientemente positivos (> 1.09 V), esto es, cuando la superficie de Rh es enriquecida de óxidos superficiales y su estabilidad de esas especies (Rh-oxígeno) es mayor que aquéllos producidos a valores menos positivos del potencial E_U . Consecuentemente, los óxidos remanentes en la superficie del

electrodo bloquean los sitios activos de más baja energía y la adsorción de Cu sólo ocurre en sitios activos de mayor energía, como es evidente a través de los picos II y I de la desorción de Cu sobre Rh en la Fig. 66. En este caso, es necesario conocer el efecto de los óxidos que permanecen sobre la superficie del electrodo. Como punto de partida debemos considerar dos posibilidades: i) que los óxidos superficiales permanecen sobre la superficie del electrodo y bloquean sitios activos de baja energía, lo cual conduce a la observación de dos picos de oxidación de Cu UPD (pico II y I en la Fig. 66), y/o ii) que el incremento en la proporción de óxidos superficiales provoca un rearrreglo superficial que favorece la formación de sitios activos de alta energía, lo cual podría justificar el incremento de la corriente del pico I con el incremento en E_U . Para probar esas hipótesis, la cantidad de Cu que recubre la superficie del electrodo de Rh fue calculada como una función del potencial de depósito.

La carga eléctrica debida al proceso de desorción de adátomos de Cu (Q_{Cu}) fue calculada a partir de la integral bajo los picos de oxidación de Cu UPD en la Fig. 66, después de corregir por oxidación superficial. El recubrimiento por Cu fue evaluado de la relación ($Q_{Cu}/2Q_{H,s}$), asumiendo que la reducción de Cu^{2+} ocurre a través de un proceso de transferencia de dos electrones como se indica en la reacción (59): ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{ads}$). El gráfico de $Q_{Cu}/2Q_{H,s}$ vs E_U (Fig. 67) muestra que el grado de recubrimiento superficial por Cu es influenciado por la magnitud del potencial E_U . Cuando $E_U = 0.94$ V el recubrimiento superficial por Cu, θ_{Cu} , es del orden de uno, lo que implica que la monocapa de Cu sobre Rh ha sido formada. Sin embargo, el incremento en E_U provoca el decremento progresivo en θ_{Cu} , hasta un valor de 0.8 en $E_U = 1.4$ V (Fig. 67). La formación de la monocapa de Cu sobre la superficie de Rh sugiere que las especies de Rh-oxígeno han sido completamente reducidas durante el proceso de electrodeposición de Cu, mientras que el decremento en θ_{Cu} para valores más positivos de E_U (Fig. 67) indica que una fracción de sitios activos para la adsorción de Cu ha sido bloqueada. En esas condiciones, el Cu y oxígeno adsorbido coexisten sobre la superficie del electrodo, como ha sido corroborado por medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. Consecuentemente, el comportamiento del pico O_a mostrado en la Fig. 66, puede ser razonablemente justificado, considerando que la formación de la monocapa de Cu sobre Rh desplaza la oxidación superficial hacia valores más positivos de potencial. Sin embargo, cuando la cantidad de Cu adsorbido disminuye con E_U , la oxidación de la superficie de Rh tiende a desarrollarse a valores menos positivos de potencial, como en el caso de la interfase Rh/ H_2SO_4 1 M libre de Cu adsorbido (Fig. 64).

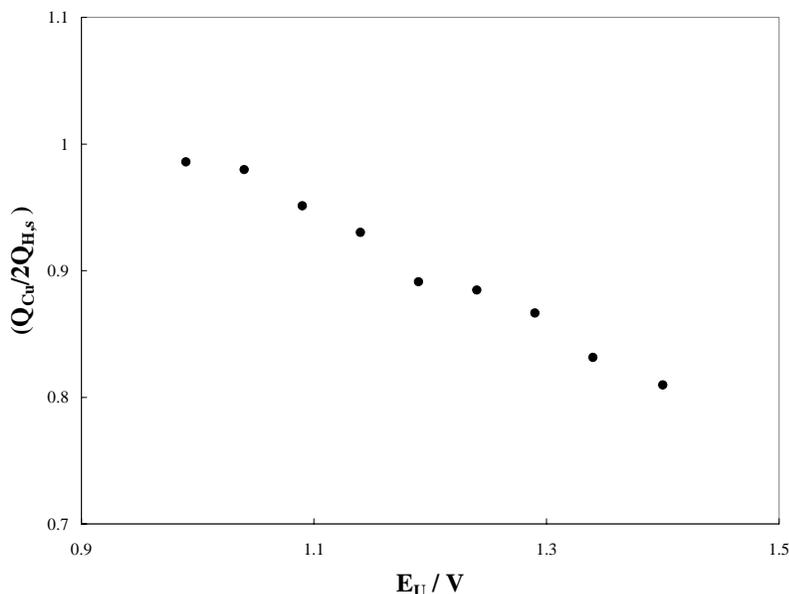


Fig. 67. Variación en el grado de recubrimiento por Cu ($Q_{Cu}/2Q_{H,s}$) en el electrodo de rodio en función del potencial E_U .

Adicionalmente, al bloqueo de sitios activos de baja energía, la presencia de oxígeno adsorbido en la superficie de Rh podría ser promotor de sitios activos de alta energía. Las especies de Rh-oxígeno sobre la superficie del electrodo podrían modificar las propiedades electrónicas de los sitios de Rh metálicos adyacentes, favoreciendo la interacción de esos sitios con adátomos de Cu metálico. De acuerdo con Kolb y col. [45], la diferencia de potencial entre el pico de oxidación del depósito masivo y el pico de oxidación más positivo del depósito a subpotencial en el voltamperograma es una medida de la fuerza de enlace de los átomos superficiales del sustrato y las especies UPD. Ellos correlacionaron el desplazamiento a subpotencial (ΔE_p) con la diferencia de la función trabajo, $\Delta\phi$, entre el sustrato y el adsorbato, y demostraron que existe una relación simple entre esos parámetros en diversos sistemas sustrato-adsorbato por reacciones UPD sobre sustratos policristalinos:

$$\Delta E_p = 0.5(\phi_{\text{sustrato}} - \phi_{\text{adsorbato}}) \quad (12)$$

Tomando en cuenta lo anterior, los perfiles potenciodinámicos i - E (Fig. 66) muestran que conforme E_u toma valores más positivos, el pico anódico I incrementa en altura y su potencial de pico ($E_{pa(I)}$) es desplazado a valores menos positivos. De acuerdo con el desplazamiento del potencial de pico I con E_U , es posible establecer que la fuerza de enlace entre adátomos de Cu

(fuertemente adsorbido) y Rh es una función directa del grado de recubrimiento superficial por oxígeno. Es claro que cuando la superficie de Rh tiene bajo recubrimiento por oxígeno o en ausencia ($\theta_{Cu} = 1$), el desplazamiento a subpotencial (ΔE_p) del sistema Cu/Rh exhibe los valores mas altos ($\Delta E_p = 0.36V$) que en el caso de superficies de Rh con mayor recubrimiento por oxígeno ($\Delta E_p = 0.33 V$). Esto sugiere que la energía de enlace Cu-Rh disminuye conforme incrementa la cantidad de oxígeno sobre la superficie de Rh. Esto es razonable si consideramos que los adsorbatos del tipo O y OH son atraídos hacia el interior de la superficie del sustrato y donan carga eléctrica hacia la superficie cuando el campo eléctrico aplicado es positivo [163]. Consecuentemente, los sitios de Rh metálico adyacentes a las especies que contienen oxígeno pueden modificar su función trabajo y es probable que la función trabajo de esos sitios metálicos disminuye y por tanto disminuye la energía de enlace Cu-Rh como se observa en el desplazamiento del pico de oxidación III en la Fig. 66.

El resultado obtenido es interesante desde un punto de vista fenomenológico, ya que nos permite considerar la influencia de oxígeno adsorbido sobre los primeros estados de formación de la monocapa de Cu sobre Rh.

De la discusión anterior surge una pregunta inmediata: ¿Por qué el pico de oxidación III de la disolución de adátomos de Cu no es observado en el voltamperograma de la Fig. 36?; donde el depósito de Cu fue realizado en $E_d = 0.04 V$ durante 50 s a partir de una solución de $H_2SO_4 1 M + CuSO_4 4 \times 10^{-3} M$. En principio, tenemos condiciones experimentales diferentes. En esa experiencia (Fig. 36), el electrodo fue estabilizado inicialmente, entre 0.04 y 1.4 V, después de estabilizar el electrodo se adiciona la solución de iones Cu^{2+} y se procede a depositar el Cu. Por otra parte, en las experiencias sucesivas de depósito de Cu con variación en el límite superior de potencial, el electrodo fue estabilizado inicialmente entre 0.15 y 0.94 V y posteriormente, el límite superior de potencial se incremento gradualmente. Los resultados obtenidos muestran que el pico III es observado cuando el límite superior de potencial es menor o igual que 1.19 V. Para valores de potencial E_U más positivos que 1.19 V sólo son observados los picos I y II, pero no el pico III. Consecuentemente, la presencia del pico I sobre el voltamperograma parece ser inducido por la presencia de óxidos superficiales que se producen en la etapa inicial de oxidación, así como del programa potenciodinámico aplicado al electrodo.

Adicionalmente, en las experiencias del depósito de Cu sobre las superficies PORha y PORhb, no fue evidente la presencia del pico de oxidación III en los voltamperogramas de la disolución oxidativa de Cu, debido a que el límite inferior de potencial no fue suficientemente negativo.

6.3.4. Resumen de resultados del UPD de Cu sobre electrodos de Rh parcialmente oxidados.

Los resultados obtenidos del depósito a subpotencial de cobre sobre electrodos de rodio parcialmente oxidados fue analizada en una primera etapa, en función del método de preparación de óxidos superficiales: a) barrido de potencial y b) polarización potencioestática. En una segunda etapa, el UPD de Cu se analiza en función del grado de oxidación superficial producido con diferentes amplitudes del potencial E_U .

En el primer caso, después de preparar las superficies de rodio parcialmente oxidadas se llevó a cabo el depósito de Cu a potencial constante (0.42 V y 0.32 V) y en función del tiempo de depósito. La disolución oxidativa de Cu a partir de rodio exhibe un solo pico anódico cuando el depósito de Cu se realiza en 0.42 V y se observan dos picos de oxidación cuando el depósito de Cu se realiza con 0.32 V. El pico de oxidación más positivo corresponde a la disolución de adátomos de Cu fuertemente enlazados y el segundo pico corresponde a la disolución de adátomos de Cu débilmente enlazados.

El proceso de reducción de iones Cu^{2+} que da origen a la formación de adátomos de Cu ocurre, simultáneamente, con la reducción parcial o total de óxidos superficiales. La reducción parcial de óxidos superficiales ocurre durante el depósito de Cu en $E_d = 0.42$ V y es más significativa en el electrodo oxidado por polarización potencioestática. En este caso, con tiempos cortos de depósito, los óxidos superficiales remanentes bloquean sitios activos para la adsorción de Cu. La reducción total de óxidos superficiales se produce con el depósito de Cu en 0.32 V.

Los perfiles de oxidación de Cu depositado con 0.42 y 0.32 V fueron analizados en función del tiempo de depósito. Con tiempos cortos de depósito los perfiles i-E de la oxidación de Cu siguen un patrón de comportamiento normal; los picos incrementan en intensidad

conforme incrementa la cantidad de Cu depositado. Sin embargo, con tiempos de depósito prolongados, las características de los perfiles i-E se apartan del comportamiento normal.

Cuando el depósito de Cu se realiza con $E_d = 0.42$ V y tiempos prolongados, los perfiles i-E de oxidación de Cu muestran un decremento y el desplazamiento positivo del pico de oxidación, asociado con la desorción de especies más estables que aquellas que se obtienen con tiempos cortos de depósito. La formación de especies más estables proviene de la interacción entre especies adsorbidas. Se sugiere que la formación de especies más estables se produce entre adátomos de Cu y oxígeno que proviene de óxidos remanentes en la superficie del electrodo. El análisis XPS de electrodos de rodio parcialmente oxidados con Cu UPD sustenta la coexistencia de Cu y O en la superficie.

Cuando el depósito de Cu se realiza con $E_d = 0.32$ V, los perfiles i-E de la oxidación de Cu muestran comportamientos diferentes que dependen del método de preparación del electrodo. Para el electrodo de rodio oxidado por barrido de potencial, el depósito de Cu ocurre de manera preferente en sitios activos de alta energía para los diferentes tiempos de depósito aplicados. Sin embargo, para el electrodo de rodio oxidado por polarización potencioestática, los picos de oxidación de adátomos de Cu exhiben una relación dinámica de las corrientes de pico en función del tiempo de depósito. Con tiempos cortos de depósito la adsorción de Cu ocurre de forma predominante en sitios activos de alta energía, mientras que con tiempos de depósito prolongados la adsorción de Cu es preferencial sobre sitios activos de baja energía. Esto implica una transición del estado superficial del electrodo durante el proceso de depósito de Cu. El efecto observado es interpretado en términos de un reacomodo superficial, provocado por la reducción simultánea de iones Cu^{2+} y la reducción de óxidos superficiales.

Resultados del depósito y oxidación de Cu (UPD) fueron obtenidos con EQCM durante la perturbación electroquímica del sistema. La comparación de las curvas del cambio de masa con el potencial, Δm -E y de los perfiles j-E, asociada con el proceso simultáneo de oxidación de adátomos de Cu y oxidación superficial del electrodo, muestra una aparente inconsistencia entre los cambios de masa y el flujo de corriente, que podría ser justificada considerando la desorción de iones bisulfato adsorbidos específicamente.

En la segunda etapa, la influencia de óxidos superficiales de Rh sobre el depósito de Cu fue analizada en función del grado de oxidación. Los resultados de voltamperometría cíclica muestran que el programa potenciodinámico aplicado, promueve la adsorción de Cu sobre tres tipos de sitios activos con diferente energía cuando la superficie del electrodo ésta libre de óxidos superficiales. Además es posible identificar los picos de reducción de iones Cu^{2+} y reducción de óxidos superficiales. En superficies de rodio parcialmente oxidadas o electrodos “frescos de rodio” (no sometidos al programa de variación gradual de E_u) la adsorción de Cu ocurre sólo en dos tipos de sitios activos.

Adicionalmente, el pico de oxidación de la desorción de adátomos de Cu fuertemente enlazados, sufre un desplazamiento negativo con el incremento del grado de oxidación superficial. Esto sugiere que la fuerza de enlace Rh-Cu es una función del grado de recubrimiento de Rh por oxígeno, de tal forma que el incremento en la cantidad de oxígeno adsorbido sobre rodio, provoca el decremento de la energía de enlace Cu-Rh.

7. Conclusiones

7. Conclusiones

El proceso de oxidación superficial de electrodos de Rh en H_2SO_4 1 M es un proceso complejo debido a la histéresis que se produce entre la formación y reducción de óxidos superficiales. El comportamiento electroquímico de óxidos superficiales en electrodos de Rh depende del programa de perturbación aplicado al electrodo. Voltamperometría cíclica y polarización potencioestática generan óxidos superficiales que dependen del potencial aplicado y del tiempo de polarización. Con voltamperometría cíclica los óxidos superficiales se producen entre 0.5 y 1.4 V, durante el barrido de potencial en dirección positiva y el grado de recubrimiento por oxígeno es función de potencial. La polarización potencioestática del electrodo produce óxidos superficiales en función del potencial y tiempo de polarización. Bajo condiciones de polarización potencioestática la cantidad de óxidos superficiales tiende a un valor límite con el t_d para cada potencial de polarización, y el grado de oxidación se incrementa conforme el potencial de polarización es más positivo. La proporción de óxidos superficiales producidos al mismo valor de potencial es mayor en condiciones de polarización potencioestática que en condiciones de barrido de potencial.

La reducción de óxidos superficiales producidos por voltamperometría cíclica y polarización potencioestática fue producida en el barrido de potencial en dirección negativa. El análisis de las curvas i - E de la reducción de óxidos superficiales muestra que la proporción de óxidos superficiales que se reducen incrementa conforme se aplican potenciales más positivos. Esos óxidos que se producen con potenciales más positivos (entre 0.5 y 1.4 V) adquieren una configuración más estable y requieren de mayor energía para ser reducidos. El procedimiento de polarización potencioestática induce una mayor cantidad de óxidos superficiales en comparación con aquellos obtenidos por barrido triangular de potencial. Con la aplicación de potenciales más positivos la reducción de óxidos superficiales tiende a traslapar significativamente la región de adsorción de hidrógeno.

El comportamiento electrogravimétrico de la interfase Rh- H_2SO_4 1 M, es similar con aquél reportado con electrodos de platino en el mismo medio. El registro simultáneo de los cambios de masa y la corriente durante el barrido de potencial positivo muestra un incremento continuo en masa, aun en la región de desorción de hidrógeno. El incremento en masa durante la desorción de hidrógeno fue asociado a la sustitución de H_{ads} por moléculas de agua, como ha sido sugerido por Gloaguen y col. [143] para el sistema de Pt/ H_2SO_4 . A partir de las relaciones del cambio de masa y cambio de carga y la aproximación de Uchida [144,145] fue posible identificar las masas

molares aparentes de las especies adsorbidas en las regiones de potencial de hidrógeno y doble capa. De acuerdo con los resultados obtenidos se sugiere que las moléculas de agua sustituyen al H_{ads} durante el barrido de potencial positivo. La comparación del voltamperograma y masograma permitió evaluar el número de átomos de hidrógeno desorbidos y las moléculas de agua adsorbidas, la relación entre el número de átomos de H desorbidos y moléculas de agua adsorbidas fue del mismo orden de magnitud. En la región de carga de la doble capa los resultados indican que la masa molecular aparente de especies adsorbidas es del orden de 140 g/mol, que puede ser asociada con la adsorción de iones bisulfato hidratado ($HSO_4^- + 2H_2O$; M: 135 g/mol). La aproximación de Shimazu y col. [138] es similar a la aproximación de Uchida, salvo que los cambios de masa son evaluados con respecto a la carga de hidrógeno a la monocapa o su equivalente en átomos de platino superficial. De acuerdo con esta aproximación se sugiere que la etapa inicial del proceso de formación de óxidos superficiales se produce la especie $Rh(OH)$, en acuerdo con Jerkiewicz y col. [67,153]. Sin embargo, en la subsiguiente etapa de oxidación superficial los resultados sugieren la formación de RhO o mezcla de óxidos superficiales de estequiometría diferente.

Los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) demostraron la presencia de oxígeno superficial en electrodos de Rh oxidados por voltamperometría cíclica y polarización potencioestática al mismo potencial. El análisis de los espectros O1s de ambos electrodos mostraron cuatro contribuciones al espectro con distribuciones diferentes, lo que confirma que el procedimiento de oxidación superficial produce óxidos de naturaleza diferente. De acuerdo con las energías de enlace asociadas a los máximos de la deconvolución del espectro se asignaron las especies de Rh_2O_3 , H_2O y OH^- , como especies probables en la superficie de ambos electrodos.

De acuerdo con el estudio electroquímico de electrodos de Rh en H_2SO_4 1 M, fue posible establecer diferentes condiciones de superficie base para el estudio de la influencia de óxidos superficiales sobre el proceso de depósito a subpotencial de Cu. Las diferentes condiciones de superficie base fueron relacionadas con el contenido y estabilidad de los óxidos superficiales. Electrodos de Rh parcialmente oxidados fueron producidos por voltamperometría cíclica y polarización potencioestática. El último método produce superficies más oxidadas que el primero.

La presencia de especies oxidadas sobre la superficie de electrodos, causa efectos importantes sobre el proceso UPD. En este trabajo el proceso UPD fue desarrollado simultáneamente con la reducción de especies oxidadas, y tal reducción fue parcial o total. En el caso de la reducción parcial, las especies oxidadas remanentes provocan un efecto de bloqueo sobre la superficie del electrodo que conduce a bajos valores en el grado de recubrimiento por Cu; además, una reacción

química sobre la superficie del electrodo es posible y responsable de la formación de especies más estables con tiempos de depósito prolongados. Como probable reacción se ha considerado la reacción entre adátomos de Cu y oxígeno asociado con óxidos superficiales remanentes en la superficie del electrodo. Por otra parte, cuando la reducción de especies oxidadas fue completada simultáneamente con el proceso UPD, se produce un proceso de redistribución de sitios activos y se favorece la formación de sitios activos de baja energía.

La influencia de óxidos superficiales sobre el proceso UPD de Cu fue analizada como una función de la amplitud del límite superior de potencial y por tanto, en función del grado de oxidación superficial. En este caso, los óxidos superficiales fueron producidos por voltamperometría cíclica con diferentes amplitudes en el límite superior de potencial (E_U). La caracterización electroquímica de los óxidos superficiales mostró que para cada valor de potencial E_U se produce un estado superficial caracterizado por un grado de recubrimiento por oxígeno y estabilidad de especies Rh-oxígeno. En esos estados superficiales el proceso UPD de Cu se desarrollo con la reducción simultánea, total o parcial, de especies oxidadas. La completa reducción de especies oxidadas durante el proceso UPD de Cu ocurre cuando los óxidos superficiales son producidos a valores de $E_U \leq 1.09$ V. En este caso, una monocapa de Cu es producida y la disolución oxidativa de Cu UPD es caracterizada por tres picos anódicos, localizados en 0.41 V (pico III), 0.47 V (pico II) y 0.59 V (pico I). Hasta ahora no había una evidencia del pico (III). La presencia del pico de oxidación (III) sugiere la existencia de otro tipo de sitio activo, en el cual el Cu es adsorbido con una energía de enlace Rh-Cu más débil que aquélla que proviene de los picos anódicos II y I. La reducción parcial de especies oxidadas ocurre para óxidos superficiales formados a valores más positivos de $E_U > 1.09$ V. En este caso, las especies oxidadas que permanecen sobre la superficie del electrodo bloquean sitios activos de baja energía y favorecen la formación de sitios activos de alta energía (II y I). La presencia de óxidos superficiales, consecuentemente, modifican la energía de enlace Rh-Cu (fuertemente enlazado), como se puede deducir de los valores del desplazamiento del pico anódico I.

Los resultados obtenidos en esta investigación contribuyen al conocimiento del fenómeno de depósito a subpotencial de metales, y dan pauta a nuevas incógnitas que motivan a continuar la investigación.

Referencias bibliográficas

Referencias.

- [1] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition.* Weinheim; New York; Basel; Tokyo: VCH, 1996
- [2] D. M. Kolb, in H. Gerischer and C. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol 11, J. Wiley, New York (1978)
- [3] G. W. Tindall and S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 245
- [4] T. Chierchie, C. Mayer, K. Juttner and W.J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1985) 401
- [5] T. Chierchie and A. Milchev, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1873
- [6] C. Nguyen van Huong and M.J. González-Tejera, *J. Electroanal. Chem.* 244 (1988) 249
- [7] R.R. Adzic and Lj. V. Minevski, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 125
- [8] C. Paul Wilde and Meijie Zhang, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 307
- [9] B. Parajon, C.D. Pallota, N.R. De Tacconi and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* 145 (1983) 189
- [10] A. S. Lapa, V.A. Safanov, G.N. Mansurov, O.A. Petrii, *Sov. Electrochem.* 19 (1983) 502
- [11] G. Horanyi, M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1996) 161
- [12] P.N. Ross, V. Vinoshita, A.J. Scarpellino, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* 59 (1975) 177
- [13] C.K. Rhee, M. Wasberg, G. Horanyi, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 291 (1990) 281
- [14] N.R. De Tacconi, J.M. Leger, B. Beden and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 117
- [15] R.R. Adzic, *Israel J. Chem.* 18 (1979) 166
- [16] G. Lafranconi, F. Mazza, E. Sivieri and S. Torchio, *Corros. Sci.* 18 (1978) 617
- [17] D.M. Drazic and L.Z. Vorkapic, *Corros. Sci.* 18 (1978) 907
- [18] J.D.E. McIntyre and W.F. Peck, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 123 (1979) 1800
- [19] A. Budnick, J. Gala and I. Pluta, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1247
- [20] R. Woods in A.J. Bard (Ed.) *Electroanalytical Chemistry*, Vol 9. New York: Marcel Dekker, 1977, pp. 1-162

- [21] R.R. Adzic, in H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol.13, New York, 1985, p. 159
- [22] A. Aramata in J. O'M Bockris (ed), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 31, Plenum Press, New York, 1997, p. 181
- [23] A. Bewick and B. Thomas, *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 329
- [24] M. Klimmeck and K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 83
- [25] J.C. Farmer and R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 39
- [26] R.R. Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic and D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.* 80 (1977) 81
- [27] I. Bakos, S. Szabo, *Reaction Kinetics & Catalysis Letter* 41 (1990) 53
- [28] B.I. Podlovchenko and E.A. Kolyadko, *Electrokhimiya*, 24 (1988) 1138
- [29] M.A. Quiroz, L. Salgado, I. González, Y. Meas, A. Rojas-Hernández, A. Vela, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 409
- [30] F.G. Will, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 451
- [31] S. Gilman, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1025
- [32] M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.* 8 (1964) 449
- [33] L. Formaro, S. Trassati, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1457
- [34] B.E. Conway and S. Gottesfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 69 (1973) 1090
- [35] W. Bold and M. Breiter, *Electrochim. Acta*, 5 (1961) 145
- [36] A. Frumkin, B. Damaskin and O. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* 53 (1974) 57
- [37] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska and B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 359
- [38] A.E. Bolzán, M.I. Florit, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 40
- [39] M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1125
- [40] B.J. Bowles, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 589
- [41] E. Schmidt and N. Wüthrich, *J. Electroanal. Chem.* 28 (1970) 349
- [42] J.W. Schultze, *Croat. Chem. Acta*, 48 (1976) 643; 53 (1974) 67

- [43] J.W. Schultze, K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 63
- [44] J. W. Schultze, F.D. Koppitz, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 327
- [45] D.M. Kolb, M. Przasnyski and H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* 54 (1974) 25
- [46] H. Gerisher, D.M. Kolb, and M. Przasnyski, *Surf. Sci.* 43 (1974) 662
- [47] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3570
- [48] J.O'M Bockris, M.A.V. Devanathan and K. Muller, *Proc. R. Soc. A*274 (1963) 55
- [49] R.R. Adzic and A.R. Despic, *Z. Phys.Chem. NF* 98 (1975) 95
- [50] E. Schmidt, H. R. Gygax and P. Bohlen, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 733
- [51] J.W. Schultze and K.J.Vetter, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 913
- [52] G. Salie, *Z. Phys. Chem.* 250 (1972) 1
- [53] E. Schmidt, M. Christen and P. Beyeler, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 275
- [54] E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 441
- [55] J.W. Schultze and K.J.Vetter, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 63
- [56] W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wuthrich and F. Hilbert, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1167
- [57] S. Swathirajan and S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 865.
- [58] K. Juttner and W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem. NF* 122 (1980) 163
- [59] S. Swathirajan, H. Mizota, S. Bruckenstein, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2480
- [60] S. Swathirajan, S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1202
- [61] B.E. Conway in S. Trassati (Ed.) *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Elsevier: Amsterdam (1981) pp 433-519
- [62] S. Gilman in A.J. Bard (Ed.) *Electroanalytical Chemistry a Series of Advances, Vol. 2*. New York: Marcel Dekker, 1967, pp.111-19
- [63] G. Belanger and A.K. Vijn in A.K. Vijn (Ed.) *Oxide and Oxide Films, Vol. 5*. New York: Marcel Dekker, 1977, pp. 1-104
- [64] L.D. Burke in S. Trassati (Ed.) *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, Elsevier: Amsterdam (1980) pp 141-181

- [65] L.D. Burke in J.O'M Bockris, B.E. Conway (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Plenum Press, (1986) pp. 169-248
- [66] S. Trassati in J. Lipkowsky, P.N. Ross (Eds.) *The Electrochemistry of Novel Materials*. New York: VCH Publisher (1994)
- [67] G. Jerkiewicz in A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, New York: Marcel Dekker (1999) pp. 559-576
- [68] W. Schmickler and J.W. Schultze, in J.O'M Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 17. New York: Plenum Press, 1986, pp 357-410
- [69] B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.* 49 (1995) 331
- [70] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 9
- [71] P. Stonehart, H.A. Kozłowska and B.E. Conway, *Proc. Royal. Soc. A* 310 (1969) 541
- [72] J.O. Zerbino, N. R. de Tacconi, A.J. Calandra and A.J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 425
- [73] N.R. de Tacconi, J.O. Zerbino, M.E. Folquer and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 213
- [74] M. E. van der Geest, N.J. Dangerfield, D. A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.* 420 (1997) 89
- [75] M. Peuckert, F.P. Coenen and H.P. Bonzel, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1305
- [76] B.E. Conway and H. Angerstein-Kozłowska, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 63
- [77] B.E. Conway, E. Gileadi and H. Dzieciuch, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 143
- [78] S. Trassati, *Z. Phys. Chem. N.F* 98 (1975) 75
- [79] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vukovic and B.E. Conway, *J. Phys. Chem.* 81(1977) 2271
- [80] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Marcel Dekker, Inc. USA (1974)
- [81] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford 1996
- [82] R.R. Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic and D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 587
- [83] M.Z. Hassan, D.F. Untereker and S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 161

- [84] B.I. Podlovchenko and E.A. Kolyadko, *J. Electroanal. Chem.* 224 (1987) 225
- [85] D. P. Sandoz, R. M. Peekema, H. Freund and C. F. Morrison, *J. Electroanal. Chem.* 24 (1970) 165
- [86] S.H. Candle and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1858
- [87] S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.* 80 (1977) 375
- [88] R. G. Barradas, S. Fletcher and S. Szabo, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 2029
- [89] B. Parajon Costa, J. Canullo, D. Vásquez Moll, R.C. Salvarezza, M.C. Giordano and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* 244 (1988) 261
- [90] D. C. Alonzo, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 274 (1989) 167
- [91] P. Ocón, P. Herrasti, C. Palacio, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, L. Vázquez and A. J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* 357 (1993) 339
- [92] A. Vaskevich, M. Rosenblum, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* 383 (1995) 167
- [93] A. Vaskevich, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* 442 (1998) 147
- [94] A.R. Nisbet and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 6 (1963) 332
- [95] E. Schmidt and N. Wuthrich, *J. Electroanal. Chem.* 40 (1972) 399
- [96] M. Shabrang, H. Mizota and S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 306
- [97] G. Horanyi, M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1996) 161
- [98] W.P. Griffith, *The chemistry of the rare platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh)*, Interscience Publisher, New York, 1967
- [99] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York (1994)
- [100] M.L. Wagner, L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 805
- [101] D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 163 (1984) 199
- [102] A. Czerwinski, R. Marassi and J. Sobkowski, *Ann. Chim.*, 74 (1984) 681
- [103] J.F. Llopis and I.M. Tordesillas in A.J. Bard (Ed) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol. 6, Marcel Dekker, New York, 1976, p. 299
- [104] D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 29

- [105] W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, 1958
- [106] A. Capon and R. Pearson, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 275
- [107] W. Bold and M. Breiter, *Electrochim. Acta*, 5 (1961) 169
- [108] D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 35 (1972) 209
- [109] C. Pallota, N. R. De Tacconi and A.J. Arvía, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 261
- [110] M. Wasberg and G. Horanyi, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 213
- [111] N. Furuya and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 159
- [112] B.I. Podlovchenco and E.A. Kolyadko, *Elektrokhimiya*, 24 (1988) 1138
- [113] A.S. Lapa, V.A. Safanov, G.N. Mansurov and O.A. Petrii, *Elektrokhimiya*, 19 (1983) 560
- [114] S.H. Cadle and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1858
- [115] V.A. Safanov, A.S. Lapa, G.N. Mansurov and O.A. Petrii, *Elektrokhimiya*, 16 (1980) 439
- [116] G.W. Tindall and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1051
- [117] G.W. Tindall, S.H. Cadle and S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2119
- [118] A. C. Chialvo, W.E. Triaca and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 237 (1987) 237
- [119] D.J.C. Yates and J.H. Sinfelt, *J. Catal.* 8 (1964) 348
- [120] B. E. Conway and E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 249
- [121] A.K.N. Reddy, M.A. Genshaw, J.O'M Bockris, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 671
- [122] B.E. Conway and D. Gilroy, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 875
- [123] R. Nyholm, N. J. Martensson, *J. Phys. C* 13, L279 (1980)
- [124] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K. D. Bomben in Jill Chastain (Ed) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Corporation U.S.A. (1992)
- [125] K.S. Kim, N. Winograd and R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6296
- [126] National Institute of Standard and Technology (NIST). Base de datos XPS: <http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm>
- [127] P. R. Norton, *J. Catal.* 36 (1975) 211

- [128] G. Brodén, G. Pirug and H.P. Bonzel, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 506
- [129] M. Peuckert, F.P. Coenen and H.P. Bonzel, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1305
- [130] G.Z. Sauerbrey, *Z. Physik* 155 (1959) 206
- [131] D.A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355
- [132] M. Hepel in A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, New York: Marcel Dekker (1999) pp. 599-630
- [133] C. Lu in C. Lu, A.W. Czaanderna (Eds), *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance*, vol7, Elsevier, Amsterdam, 1984, p.19
- [134] J. F. Llopis and I.M. Tordesillas in A.J. Bard (Ed) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol. IV UMI, Marcel Dekker, Inc. Ny and Basel (1978)
- [135] Y. Ratieuville, P. Viers, J. Alexandre, G. Durand, *Electrochem. Comm.*, 2 (2000) 839
- [136] M.D. Ward in I. Rubenstein (ed) *Physical Electrochemistry*, New York, Marcel Dekker p. 293 (1995)
- [137] S. Bruckenstein and S. Swathirajan, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 851
- [138] K. Shimazu and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992) 361
- [139] C.P. Wilde and Meijie Zhang, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 320
- [140] V.I. Birss, M. Chang and J. Segal, *J. Electroanal. Chem.* 355 (1993) 181
- [141] M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 255
- [142] W. Visscher, J.F.E. Gootzen, A.P. Cox, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 533
- [143] F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 186
- [144] H. Uchida, N. Ikeda, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 5
- [145] H. Uchida, M. Hiei, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 97
- [146] M. C. Santos, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 692
- [147] S. J. Xia, V.I. Birss, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3659
- [148] P. Zelenay, G. Horanyi, C.K. Rhee and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 499

- [149] M. Wasberg, G. Horanyi, *J. Electroanal. Chem.* 385 (1995) 63
- [150] G. Horanyi, M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 291
- [151] G. A. Snook, A. M. Bond, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 526 (2002) 1
- [152] M.R. Deakin and O. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 321
- [153] Gregory Jerkiewicz and Janusz J. Borodzinski, *Langmuir* 9 (1993) 2203
- [154] N. Furuya and S. Motto, *J. Electroanal. Chem.* 98 (1979) 195
- [155] T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, vol 1. American Society for Metals, Ohio, (1987) pp 953-954
- [156] J.A. Rodríguez, R.A. Campbell, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2477
- [157] R. Durand, R. Faure, D. Aberdam, C. Salem, G. Tourillon, D. Guay, M. Ladouceur, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1977
- [158] J. S. Hammond and N. Winograd, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 826
- [159] J. Augustynski and L. Balsenc in B.E. Conway, J'O Bockris (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 13, p.251 (19)
- [160] D.A. Buttry in A.J. Bard (Ed.); *Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry, Electroanalytical Chemistry A Series of Advances*, New York, Marcel Dekker, Inc. vol 17, p. 1 (1991)
- [161] E. Méndez, A.M. Castro Luna, F.M. Cerda, A.W. Momburu, C.F. Zinola and M.E. Martins, *J.Sol. State Electrochem.* 7 (2003) 208
- [162] J. Canullo, E. Custidiano, R.C. Salvarezza and A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1649
- [163] M.T.M. Koper, R.A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 12
- [164] S. Srinivasan and G. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 321
- [165] Y. Shingaya, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 299

Anexos

Anexo 1.

Experimental.

Celda electroquímica.

Los experimentos fueron realizados en celdas electroquímicas convencionales construidas en vidrio “pirex”, que permiten adaptar un sistema de tres electrodos y operar en atmósfera inerte. Para los electrodos de trabajo de dimensiones pequeñas se utilizó una celda con capacidad máxima de 50 mL y para el electrodo de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo se utilizó la celda con capacidad de 300 mL.

Electrodos.

Los electrodos de trabajo fueron construidos con de alambres de rodio (Johnson Matthey de 99.99 %) con diámetro de 0.5 y 1.0 mm, los cuales fueron empotrados en barra de teflón. Previamente al estudio electroquímico, los electrodos de Rh “frescos” (nuevos) fueron tratados con mezcla sulfocrómica caliente y posteriormente enjuagados con agua tridestilada. Para electrodos “no frescos”, además del tratamiento con mezcla sulfocrómica se llevo a cabo un pulido mecánico con alumina de 5 μm , posteriormente, fueron introducidos a una mezcla de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ y finalmente enjuagados con agua tridestilada con ultrasonido. Los electrodos de Rh para experimentos con microbalanza electroquímica de cristal cuarzo, fueron preparados por electrodeposición de Rh sobre un cristal de cuarzo corte AT de 5 MHz con recubrimiento de platino (Maxtek, CA). Por lo tanto todos los electrodos de Rh utilizados fueron policristalinos. Una varilla de carbón (PARC grado espectroscópico) fue usada como electrodo auxiliar, el cual fue conectado a la celda en compartimiento separado y en contacto con la solución a través de un vidrio poroso. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo comercial de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat.), de manufactura Tacussel, el cual fue conectado a la celda electroquímica a través de un capilar de Luggin. Sin embargo, en el texto todos los potenciales son referidos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (ESH).

Tratamiento químico preliminar de electrodos de trabajo.

Previamente a los experimentos, los electrodos de alambre de rodio fueron tratados químicamente para limpieza de la superficie de los electrodos. El procedimiento consistió en introducir los electrodos en mezcla sulfocrómica caliente. Posteriormente, los electrodos fueron enjuagados con agua desionizada con ultrasonido. Solo en algunos casos los electrodos fueron

pulidos con alumina de grano fino (5 μm). En este caso, los electrodos fueron enjuagados con agua destilada y después introducidos en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico en proporción 1:1. Finalmente, los electrodos fueron sometidos a enjuagues continuos con agua desionizada en ultrasonido.

Preparación de electrodos de Rh electrodepositado.

Electrodos de Rh electrodepositado fueron utilizados con la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo. El depósito de Rh se realizó sobre un cristal de cuarzo corte AT de 5 MHz con película de platino (Maxtek, Torrance CA), a partir de un baño de rodio como concentrado de sulfato [128], el cual se preparó a partir de $\text{Rh}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99.99 %, RA) y ácido sulfúrico concentrado (Merck RA, 98 % en masa). El depósito electrolítico de Rh sobre superficies limpias de Pt fue desarrollado a potencial controlado (0.15 V) durante 600 segundos. Los electrodos de Rh obtenidos fueron caracterizados por voltamperometría cíclica en una solución de H_2SO_4 1 M.

Condiciones de pureza.

A fin de evitar posibles interferencias ajenas al sistema de estudio, fue necesario tomar el mayor número de precauciones experimentales, particularmente con el grado de pureza de los reactivos utilizados. Todos los reactivos utilizados en los experimentos fueron de grado reactivo.

La celda electroquímica y material de vidrio complementario fue sometido a mezcla sulfocrómica para eliminar impurezas en el material. El agua utilizada para lavado de material, enjuague de electrodos y preparación de soluciones fue destilada y deionizada en un sistema Millipore Continental Water system, modelo Milli-Q (18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$). Gas nitrógeno de alta pureza fue utilizado para eliminar el oxígeno de la solución y mantener atmósfera de inerte. El flujo de nitrógeno antes de ingresar a la solución contenida en la celda pasa a través de una primera trampa de solución de pirogalol a fin de eliminar el contenido de oxígeno en el gas, una segunda trampa con agua desionizada fue utilizada para retener trazas de pirogalol y finalmente el flujo de gas pasa por la tercera trampa que contiene la solución de trabajo.

En todos los experimentos, la solución electrolítica desoxigenada cumplió con el criterio de pureza establecido por la respuesta i-E de la voltamperometría cíclica de la interfase Pt-H₂SO₄ 1 M [155].

Soluciones electrolíticas.

Todos los experimentos reportados en este trabajo fueron realizados a temperatura ambiente en H₂SO₄ 1 M preparado a partir de ácido sulfúrico (Merck AR) y agua destilada y deionizada (18 MΩ cm). Las soluciones de sulfato de cobre fueron preparadas a partir de la sal de CuSO₄·5 H₂O (Merck, RA 99.99%) en soluciones de H₂SO₄ a la concentración de interés.

Técnicas aplicadas en el estudio.

La caracterización electroquímica de los electrodos fue realizada por voltamperometría cíclica. El estudio electroquímico de la formación y reducción de óxidos superficiales, así como del depósito y oxidación de Cu fue realizado mediante programas de perturbación potencial-tiempo que involucran voltamperometría de barrido lineal de potencial, voltamperometría cíclica y polarización potenciostática.

El estudio electrogravimétrico de los procesos de electrodo en la interfase Rh-H₂SO₄ y del depósito y oxidación de Cu fue realizado mediante la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM).

Medidas XPS fueron realizadas para analizar la superficie de electrodos de rodio con diferentes condiciones de oxidación superficial y depósito de Cu.

Instrumentación.

El estudio electroquímico fue desarrollado con un potenciostato –galvanostato (PARC modelo 273 o modelo 263) con interfase a una computadora PC y controlado a través del software M270. El estudio electrogravimétrico fue desarrollado a través de una microbalanza de cristal de cuarzo (Maxtek, Inc. PM 710) acoplada a una computadora PC mediante la interfase R232 y controlada con el software PM-700 data-log.

Medidas XPS fueron realizadas con un PHI 5600 ci, usando como fuente de radiación Mg Kα (15 kV, 400 W), un analizador hemisférico concéntrico operando en el modo de

transmisión fijo y un detector multicanal. La presión de operación del sistema fue mayor que 5×10^{-9} Torr y el ángulo de captura para los fotoelectrones fue 45° . Los espectros que examinan el campo de energías de enlace fueron adquiridos con 93.9 eV. El área de análisis para todas las medidas fue 700 μm . Espectros de alta resolución fueron registrados usando 11.750 eV. Para cada espectro, al menos cinco barridos fueron realizados para cada región de energía. Las energías de enlace fueron referidas a la línea de C(1s) en 284.8 eV. Las muestras fueron analizadas antes y después del proceso “sputtering”. Una carga de iones Ar^+ a una corriente de 25 nA y una presión de 4 mPa fue usada para el proceso “sputtering”. Las medidas XPS fueron realizadas en el laboratorio de Microscopía y Espectroscopia de Superficies de la Universidad de Puerto Rico, Campus Rio Piedras con la colaboración del Dr. Carlos Cabrera.

Anexo 2.

Generalidades de la técnica de voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica efectiva y versátil en el estudio de los procesos de reducción y oxidación de especies electroactivas [1]. La técnica ha sido ampliamente usada en el estudio de todo tipo de procesos interfaciales dependientes del potencial, como son los procesos de adsorción, electrocristalización y procesos de transferencia electrónica en electrodos semiconductores [2]. La voltamperometría cíclica ha sido ampliamente desarrollada. Los fundamentos teóricos de la técnica han sido reportados y diversos libros de texto tratan con la teoría y práctica de voltamperometría cíclica [3-9].

En general, la voltamperometría cíclica es una herramienta útil en el estudio de reacciones electroquímicas. Una compilación de las aplicaciones de la técnica de VC a diferentes sistemas de estudio y de interés en diversos campos de la química puede consultarse en la referencia [10]. La técnica de VC tiene capacidad para observar con rapidez el comportamiento redox de la especie electroactiva en un intervalo de potencial establecido.

Los experimentos voltamperométricos se llevan a cabo potenciodinámicamente. Estos consisten de un barrido cíclico de potencial impuesto al electrodo de interés, conocido como electrodo de trabajo, el cual se encuentra sumergido en una solución en reposo. El potencial del electrodo de trabajo es controlado con respecto a un electrodo de referencia. La perturbación a la interfase electrodo de trabajo-solución consiste de un barrido triangular de potencial (Fig. A2.1), la forma triangular del programa potencial tiempo, indica el barrido de potencial del electrodo entre dos valores de potencial, llamados potenciales de inversión anódico y catódico, representados por: $E_{\lambda,a}$ y $E_{\lambda,c}$, respectivamente. El barrido de potencial se origina desde un valor inicial, E_i , hasta un valor E_{λ} , donde el barrido se invierte para regresar linealmente a su valor inicial.

En la técnica de voltamperometría se distinguen tres casos: a) barrido lineal de potencial, que comprende desde E_i hasta E_{λ} , b) barrido de potencial triangular, el cual puede seguir la secuencia de $E_i \rightarrow E_{\lambda,a} \rightarrow E_{\lambda,c} \rightarrow E_i$, como se indica en la figura A2.1 y c) la voltamperometría cíclica que corresponde a una serie de ciclos de potencial triangular. La

variación del potencial con el tiempo, $v = \left(\frac{dE}{dt} \right)$ en unidades de $V s^{-1}$, define la velocidad de barrido de potencial y es una de las variables más importantes en voltamperometría cíclica, ya

que dicho parámetro permite monitorar el proceso en función de la velocidad y los efectos secundarios que se producen con diferentes velocidades.

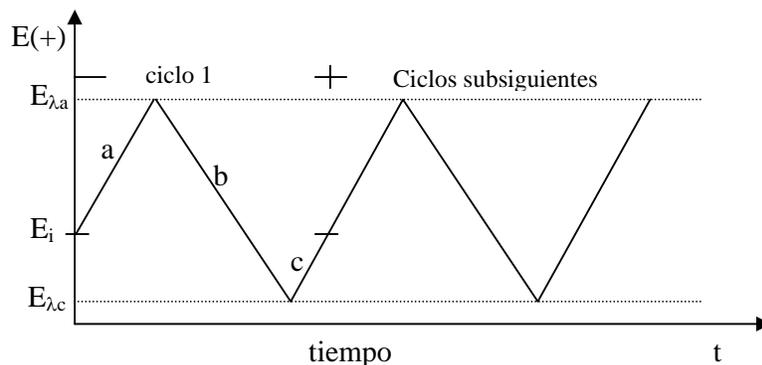


Fig. A2.1. Programa de potencial-tiempo. a) barrido lineal de potencial, a + b) barrido triangular de potencial y a+b+c) ciclo de potencial

En un experimento de voltamperometría cíclica la respuesta es la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo durante el barrido de potencial. La corriente que fluye es la señal respuesta a la señal de excitación, que en este caso es el potencial aplicado. De esta forma, los voltamperogramas son registros gráficos de la corriente en función del potencial. Los parámetros más importantes que resultan del voltamperograma son: Los potenciales de pico (catódico, E_{pc} y anódico, E_{pa}), las corrientes de pico (catódicas, I_{pc} y anódicas, I_{pa}), el potencial de pico medio ($E_{p/2}$), el potencial de media onda ($E_{1/2}$). Estos parámetros son relevantes cuando se determinan en función de la velocidad de barrido de potencial, porque dan información sobre el tipo de control sobre el proceso de electrodo. La integración de las áreas bajo la curva de los voltamperogramas esta asociada con las cargas anódicas o catódicas involucradas en proceso de electrodo.

El análisis matemático preciso de las bases teóricas, así como la interpretación cuantitativa de las variantes importantes de los procesos electroquímicos, incluyendo la aplicación de métodos numéricos, al cálculo de curvas i - E para procesos de electrodo: reversible, cuasi-reversible, irreversible y procesos químicos complejos acoplados a reacciones electroquímicas, han permitido establecer los criterios para determinar la naturaleza de un proceso de electrodo, en términos de variables fácilmente medibles a partir de los voltamperogramas [3-10].

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más frecuentes en estudios del proceso de depósito a subpotencial de (UPD) [10]. Cualquier reacción en la superficie del

electrodo, faradaica o no faradaica, usualmente es detectada en las curvas cíclicas corriente-potencial como una corriente superpuesta a la corriente base debida a la carga de la doble capa. Consecuentemente, la técnica de VC es suficientemente sensible para determinar flujos de corriente asociados al depósito y oxidación de adatomos de metales.

La cantidad de metal depositado a cierto potencial puede ser obtenida como carga equivalente por el barrido de potencial positivo y la integración de la corriente causada por la desorción oxidativa del depósito. Sin embargo, la carga de la doble capa también es incorporada en ese procedimiento y debe ser sustraída. Para adsorción reversible las curvas i - E del barrido de potencial catódico y anódico (desorción y depósito), usualmente son simétricas respecto al eje de potencial, si la velocidad de barrido es suficientemente lenta para evitar polarización por concentración. Esto produce información sobre las isotermas de adsorción, aun a bajos recubrimientos debido a la alta sensibilidad en las medidas de corriente. Los cambios en la velocidad de barrido de potencial, en un amplio intervalo de velocidades, pueden dar información de la cinética de adsorción-desorción. Por lo tanto, la técnica VC permite obtener información termodinámica y en cierto grado datos cinéticos.

Algunos aspectos característicos del depósito a subpotencial pueden ser observados claramente en las curvas cíclicas corriente-potencial como las de la figura A2.2, para el depósito de Tl sobre Ag [11].

Cuando el barrido de potencial empieza en dirección negativa desde un valor de 0 V/SCE, donde la superficie del substrato esta libre de Tl, una corriente de pico es observada alrededor de -0.6 V debida al predeposito de Tl sobre Ag, el cual es oxidado en el mismo potencial en el barrido inverso de potencial. Cuando el potencial se mantiene en la región de subpotencial la corriente inmediatamente decrece hasta cero, indicando el proceso de adsorción reversible depende del potencial. Cuando el barrido de potencial en dirección negativa sobrepasa el potencial reversible del par Tl/Tl^+ , el Tl depositará masivamente con una velocidad limitada por la velocidad de difusión. En el barrido de potencial positivo el depósito masivo de Tl será oxidado alrededor del potencial reversible; la cantidad de Tl y por tanto la altura del pico de oxidación masivo depende del tiempo de depósito y del potencial. El pico de oxidación más positivo alrededor de -0.55 V/SCE es referido como el pico de la monocapa. Este pico de monocapa representa solo una monocapa incompleta (usualmente menor que el 50% de una monocapa compacta) y una fracción considerable será depositada a subpotencial muy cerca del potencial reversible. La máxima cantidad de Tl depositada a subpotencial será proporcional al área superficial del substrato. Para este sistema se ha

determinado $2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [11], es la cantidad esperada para una monocapa de acuerdo con el número de átomos del metal sustrato por cm^2 . Generalmente, la cantidad máxima de metal depositado a subpotencial en diferentes sistemas es del mismo orden y por tanto, la carga requerida para depositar o remover esa cantidad máxima de depósito a subpotencial es alrededor de $z \times 200 \mu\text{C cm}^{-2}$, de acuerdo con la reacción : $\text{Me}^{z+} + ze \rightarrow \text{Me}_{\text{ads}}$.

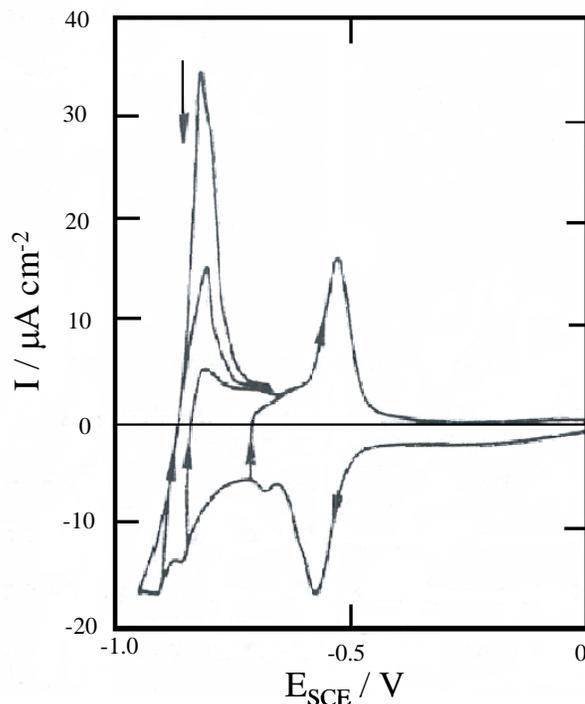


Fig. A2.2. Curvas cíclicas corriente-potencial para un electrodo de Ag en 0.5 M Na_2SO_4 (pH 3) + TlNO_3 2×10^{-4} M. Velocidad de barrido, 20 mV s^{-1} [Ref. 11]

El análisis del pico o picos de oxidación asociados con la desorción de adátomos metálicos, en función de la velocidad de barrido de potencial permite, a través del comportamiento de la anchura de pico medio, $\Delta E_{p1/2}$, corriente de pico, i_p y posición del pico, obtener información del sistema sobre el tipo de isoterma que rige la adsorción del adsorbato (Me) sobre el sustrato (S). Una discusión detallada de las características voltamperométricas de especies adsorbidas puede ser consultada en las referencias: [3, 12, 13].

Referencias

1. P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702
2. J.J. van Benschoten, J.Y. Lewis, W.R. Heineman, D.A. Roston and P.T. Kissinger, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 772
3. A.J. Bard and L.R. Faulkner, “*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*”. John Wiley & Sons (1980)
4. E.R. Brown and R.F. Large in Weissberggerand, B.W. Rossiter (eds). *Techniques of chemistry vol. 1. Physical Methods of Chemistry Part II A. Electrochemical Methods*, Wiley Interscience U.S:A. (1971)
5. Z. Galus, “*Fundamentals of Electrochemical Analysis*” Ellis Harwood, Ltd., Chichester (1976)
6. P. Delahay, “*New Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Intersciencie, New York (1954)
7. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, “*Interfacial Electrochemistry. An Experimental Approach*”, Addison-Wesley (1975)
8. D.D. Macdonald, “*Transient Techniques in Electrochemistry*” Plenum Press, new York (1977)
9. J.O’M Bockris and A.K.N. Reddy, “*Modern Electrochemistry*” Plenum Press New York (1970)
10. V.K. Venkatesan in in J.O’M Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. . New York: Plenum Press, 19*
11. D. M. Kolb, in H. Gerischer and C. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol 11, J. Wiley, New York (1978)*
12. S. Swathirajan and S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta*, 28 (1983) 865.
13. M. Noel, S. Chandrasekaran, C. Ahmed Basha, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1987) 93

Anexo 3.

Generalidades sobre la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

La microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC) es una técnica relativamente nueva en electroquímica, que permite medir cambios mínimos de masa en la superficie del electrodo durante los procesos electroquímicos y por lo tanto, hace posible el estudio de los fenómenos interfaciales asociados con los cambios de masa. La combinación de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo con otras técnicas electroquímicas puede reforzar el alcance de las medidas mediante la correlación de cambios de masa y medidas de corriente – potencial.

Una gran variedad de aplicaciones de MECC al estudio de procesos de electrodo han sido publicadas, tales como mecanismos de reacción sobre electrodos de metal, adsorción de iones y moléculas orgánicas, depósito a subpotencial de metales, monitoreo de los cambios y estructura de la doble capa en electrodos, etc.

La técnica EQCM fue creada como resultado del descubrimiento de que el cristal de cuarzo puede oscilar cuando esta inmerso en una fase líquida y exhibe un comportamiento de la frecuencia de resonancia similar con aquel en fase gas [1]. Los resonadores de cristal de cuarzo han sido usados previamente como microbalanza de cristal de cuarzo (MCC), los cuales introducidos por Sauerbray en 1959 [2], para monitorear la velocidad de depósito en películas delgadas en sistemas de ultra vacío.

Nomura y col. [1] fueron los primeros en demostrar el uso de la MCC para medidas de masa en un líquido durante experimentos electroquímicos. Cuando la MECC es usada in situ en experimentos electroquímicos, permite monitorear simultáneamente los parámetros electroquímicos del sistema y la masa efectiva del electrodo, por lo cual los términos de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC) o nanobalanza electroquímica de cristal de cuarzo (NECC) son usados.

El efecto piezoeléctrico de los cristales de cuarzo fue descubierto por Jacques y Pierre Curie en 1880. Ellos encontraron que cuando una fuerza mecánica es aplicada a la superficie del cuarzo, un potencial eléctrico cruza el cristal, el cual es proporcional a la fuerza aplicada. Poco

después de su descubrimiento, ellos encontraron el efecto piezoeléctrico inverso en el cual la aplicación de un voltaje que cruza el cristal, induce una fuerza mecánica proporcional al voltaje aplicado. El efecto piezoeléctrico inverso es la base de operación de la MCC.

El efecto piezoeléctrico es una propiedad que solo existe en materiales que son acéntricos, esto es, en aquellos que cristalizan con grupos espaciales nocentrosimetricos. Un monocristal de un material acéntrico debe poseer un eje polar debido a los dipolos asociados con la orientación de átomos en la red cristalina. Las cargas generadas en un cristal de cuarzo bajo una fuerza mecánica son debidas al desplazamiento de átomos en el cristal acéntrico. Si una fuerza es aplicada a través de una dirección apropiada, el desplazamiento atómico resultante debe conducir al correspondiente cambio en el momento dipolar neto. Esta acción debe producir un cambio neto en la carga eléctrica sobre las caras del cristal y el grado y dirección de este cambio dependerán de la orientación relativa de los dipolos y las caras del cristal [3].

En el efecto piezoeléctrico inverso, la fuerza inducida sobre el material por el potencial aplicado será igual y opuesta en dirección a la polaridad aplicada. Esto ha sido representado en el esquema de la Fig. A3-1 para el movimiento “shear” de un resonador de cuarzo corte AT, el cual consiste de una oblea de cuarzo preparada por un corte a través de una varilla de cuarzo en un ángulo de aproximadamente 35° con respecto al eje x.

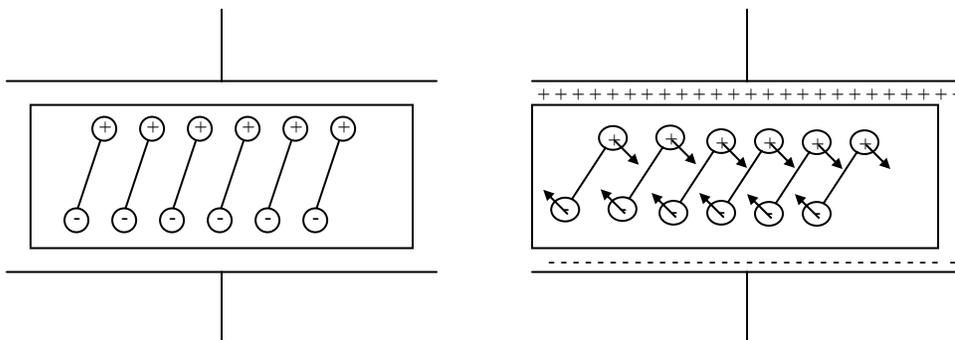


Fig. A3-1. Esquema del efecto piezoeléctrico inverso para el movimiento “shear”. El campo eléctrico induce la reorientación de los dipolos del material acéntrico, que da lugar a la tensión de la red y deformación “shear” del material. La dirección del movimiento “shear” es dependiente del potencial aplicado mientras que la extensión de la tensión “shear” depende de la magnitud del potencial aplicado [Ref. 3].

La aplicación de un campo eléctrico a través del cristal produce una fuerza “shear” proporcional al potencial aplicado. En cuarzo esta deformación es elástica. La polaridad opuesta produce una fuerza idéntica, pero en dirección opuesta. Por consiguiente, la aplicación de un potencial alterno a través del cristal de cuarzo produce un movimiento vibracional con amplitud paralela a la superficie del cristal. El acoplamiento electromecánico y la tensión resultante depende, por tanto, del cristal, la configuración y orientación del campo eléctrico y el ángulo de corte del cristal con respecto a los ejes cristalográficos. Por lo tanto, solo cristales de cuarzo cortados con ángulos apropiados respecto a los ejes del cristal exhiben desplazamiento “shears”.

El resultado del movimiento vibracional del cristal de cuarzo establece la onda acústica transversal que se propaga a través del espesor del cristal, (t_q), reflejándose desde el interior a la superficie del cristal. Una condición de una onda estacionario puede ser establecida cuando la longitud de la onda acústica es igual a $2t_q$. La frecuencia de la onda acústica en esta condición resonante es dada por la ecuación:

$$f_o = (v_{tr} / 2t_q) = (\mu_q^{1/2} / \mu_q^{1/2}) / 2t_q \quad \text{A3-1}$$

donde v_{tr} es la velocidad transversal del sonido en cuarzo con corte AT ($3.34 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$) [3]. La superficie de cuarzo tiene un antinodo de la onda acústica. La frecuencia de la onda acústica en esta condición resonante es dada por la ecuación A3-1. En consecuencia cuando una capa uniforme de un material extraño es adicionada a la superficie del cristal de cuarzo la onda acústica deberá viajar a través de la interfase entre el cuarzo y la capa, y deberá propagarse a través de la capa de material extraño, como se indica en la Fig. A3-2. Esto implícitamente asume que la partícula se desplaza y la tensión “shear” es continua a través de la interfase.

Si la suposición que se hace de que las propiedades acústicas de la capa adherida son idénticas con aquellas de cuarzo, entonces este sistema puede ser tratado como un “resonador compuesto” en el cual el cambio en el espesor debido a la capa extraña es tratado como un equivalente a un cambio en el espesor del cristal de cuarzo. Una fracción de cambio en el espesor (Δt) conduce por tanto, a una fracción de cambio en la frecuencia, y la substitución apropiada usando las ecuaciones (1) y (2) conducen a la ecuación de Sauerbray (3):

$$\frac{\Delta f}{f_o} = \frac{-\Delta t}{t_q} = \frac{-2f_o \Delta t}{v_{tr}} \quad \text{A3.2}$$

$$\Delta f = \frac{-2f_o \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad \text{A3.3}$$

donde, Δf es la medida del desplazamiento de la frecuencia, f_o es la frecuencia del cristal de cuarzo antes del cambio de masa, Δm el cambio de masa, A el área activa del piezoeléctrico, ρ_q la densidad de cuarzo y μ_q el modulo “shear”. Δt es expresado como una densidad de área, ($\Delta m/A$), lo cual se obtiene de la relación $\Delta t = (\Delta m/\rho_q A)$. La suposición implícita en este tratamiento, es que la densidad y la velocidad transversal asociadas con este material son idénticas con aquellas del cuarzo. Esto es equivalente a establecer que la impedancia acústica, definida como $z = \rho v_{tr} = (\rho \mu)^{1/2}$, asumiendo que son idénticas en los dos materiales.

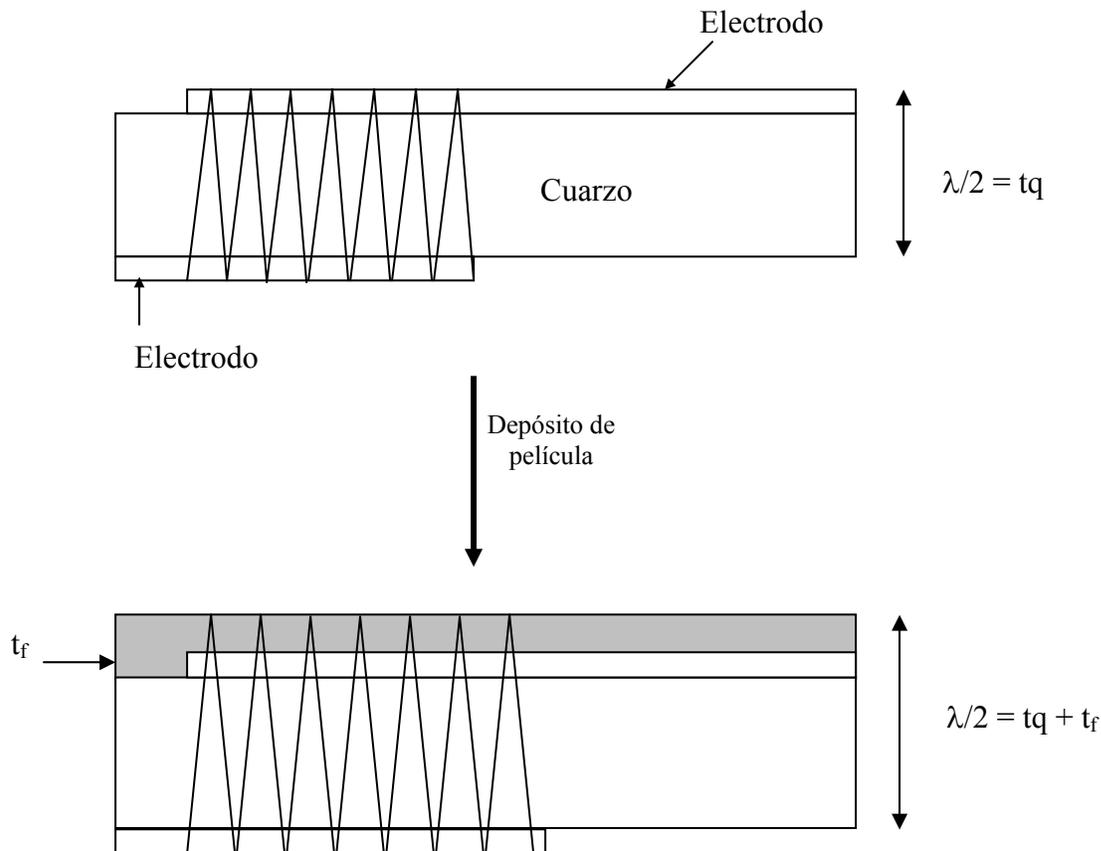


Fig. A3.2. Esquema de la onda “shear” transversa en un cristal de cuarzo y un resonador compuesto que comprende el cristal de cuarzo y una capa de un material extraño. La longitud de la onda acústica es mayor en el resonador compuesto debido al mayor espesor, lo que conduce a una baja frecuencia resonante comparada con la del cristal de cuarzo [3].

La ecuación de Saurbrey también asume que el desplazamiento de la frecuencia resulta de un depósito de masa a la misma distancia radial desde el centro del cristal será la misma respecto de la distancia radial. Sin embargo, la respuesta de la frecuencia respecto a la masa es gobernada por la constante de sensibilidad diferencial, c_f , la cual representa el desplazamiento de la frecuencia diferencial para un cambio de masa correspondiente sobre la MCC (ec. A3.4).

$$c_f = \frac{df}{dm} = S \quad \text{A3.4}$$

La integración de c_i sobre el área de superficie total de la MCC conduce a la constante de sensibilidad integral, C_f (ec. A3.5) la cual corresponde al término $2f_0/(\mu_q \rho_q)^{1/2}$ en la ecuación (3). Φ y r son el ángulo de distancia y la distancia para un sistema de coordenadas polares respecto al centro del disco de la MCC.

$$C_f = \int_0^{2\pi} \int_0^r S(r, \Phi) r dr d\Phi \quad \text{A3.5}$$

La relación de Sauerbray requiere que el depósito de la película tenga un espesor uniforme a través de la región activa del resonador ya que c_f no es uniforme a través del resonador.

El corte de cuarzo más común es el corte AT, el cual es preparado por un corte del cristal de cuarzo con ángulo de $35^\circ 15'$ con respecto al eje cristalográfico. Otros cortes de cuarzo son: corte X, Y, BT, CT, DT, NT y GT. De los diferentes cortes, el corte AT es el más común debido a su capacidad para frecuencias relativamente altas, exhibe una excelente estabilidad de frecuencia-temperatura y comercialmente tiene un costo razonable.

Para un cristal corte AT, la frecuencia fundamental de vibración es inversamente proporcional al espesor de la oblea, esto es, 0.130 mm a 10 MHz. Para frecuencias más altas los

cristales son más delgados y frágiles al manipular. Por lo tanto, un incremento en la frecuencia es producido por el incremento del orden del armónico ya que un cristal de cuarzo puede resonar en múltiplos enteros impares de la frecuencia fundamental. este modo de operación se denomina sobretodo, por ejemplo, tercer sobretodo, quinto sobretodo, etc. La aplicación de un campo eléctrico a través del cristal produce una tensión “shear” proporcional al potencial aplicado. Esta deformación es elástica para cuarzo y el cuarzo cubierto con una película rígida muy delgada, considerando que las propiedades acústicas de la película son idénticas con aquellas de cuarzo.

La ecuación de Sauerbray puede ser expresada como:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad A3.6$$

donde,:

$$C_f = \frac{-2f_o}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad A3.7$$

es el factor de sensibilidad de la MCC. Esta ecuación muestra la relación de proporcionalidad entre el cambio de frecuencia y el cambio de masa que se produce en la superficie del cristal. El signo negativo en la ecuación A3.6 indica que la adición de masa en el resonador corresponde con un decremento en la frecuencia resonante y viceversa. C_f es una constante que puede ser determinada por calibración.

Cuando la masa es removida, esta relación lineal muy precisa describe el cambio el cambio de frecuencia para cargas de masa muy pequeñas. Cuando las sobrecapas son gruesas la ecuación A3.6 no es completamente lineal. En este caso las correcciones al modelo han sido desarrolladas [4-6].

Cuando el cristal de la MCC es transferido de aire al interior de una solución ocurre una modificación en la onda “shear”, causado por grandes cambios en la frecuencia resonante. Kanazawa y Gordon [7,8] propusieron una ecuación que muestra que el cambio de frecuencia inducido por inmersión en una solución esta relacionado a la densidad ρ_L y viscosidad η_L de la solución:

$$\Delta f = -f_o^{3/2} \left(\frac{\eta_L \rho_L}{\mu_q \rho_q} \right)^{1/2} \quad A3.8$$

Un estudio similar ha sido reportado por Hager [9]. Bruckenstein y Shain [10] investigaron el efecto de la temperatura y viscosidad del solvente y altura del líquido alrededor del cristal y correlacionaron sus resultados con la teoría.

Para películas viscoelásticas, Reed y col. [11] derivaron la ecuación A3.9 para el caso cuando el modulo “shear” y la viscosidad de la película son tomados en cuenta:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{1/2} \left[(\Delta m / A) + \{ \Delta(\eta_L \rho_L) \}^{1/2} / (4\pi f_0)^{1/2} \right]} \quad \text{A3.9}$$

El cambio de la frecuencia resonante de la vibración “shear” de un cristal de cuarzo con el área activa del piezoelectrico A, es caracterizado por un modulo “shear” μ_q , una densidad ρ_q , y la frecuencia resonante f_0 en contacto con un líquido de densidad ρ_1 y viscosidad η_1 no solo es afectado por los cambios de masa rígida Δm [2] sino también por los cambios de viscosidad $\Delta(\eta_1 \rho_1)$ en la interfase [7].

Diferentes autores han reportado sobre las propiedades viscoelásticas de películas delgadas probados con resonadores de cristal de cuarzo [12-20]. En el caso de películas viscoelásticas, las medidas del desplazamiento de frecuencia no serán debidas solo a cambios de masa y la ecuación A3.6 no es valida. Una solución a esta dificultad ha sido el uso de analizadores de impedancia y caracterizar la admitancia [12, 21, 22]. La resonancia puede ser caracterizada por una serie de parámetros que hacen posible las medidas de observables adicionales. Se ha indicado que esta aproximación aunque resulta cara para uso de rutina en el monitoreo de espesores, es ideal para estudios de efectos de carga en resonadores de cuarzo con capas viscoelásticas, donde la existencia de más de un material propiamente, requiere que más de un observable sea determinado.

Adicionalmente a los efectos viscoelásticos, las medidas del desplazamiento de la frecuencia de la MECC puede ser el resultado de otros efectos [23-25]. La interacción de un electrodo piezoelectrico con un medio viscoso deberá contribuir a una carga adicional del electrodo y la frecuencia disminuye. Cuando la viscosidad de la solución es constante durante el experimento electroquímico, su contribución, usualmente es despreciable [26].

La rugosidad superficial puede afectar drásticamente las medidas de frecuencia [24]. De acuerdo con estudios reportados se ha sugerido que cuando la rugosidad superficial no es mayor que la longitud de onda acústica el comportamiento que describe la ecuación de Sauerbray es el esperado. Asimismo, cuando la rugosidad superficial es constante durante los experimentos electroquímicos, su contribución puede ser eliminada o al menos minimizada por calibración del sistema [26].

Se ha observado que la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo depende de la energía elástica almacenada en el cuarzo. Este efecto ha sido considerado como posibilidad para medir simultáneamente cambios de masa y tensión de la superficie en el electrodo [27].

Susse[28] ha estudiado los efectos de compresión. Cuando la presión del fluido incrementa hasta 10^4 atm, la frecuencia del cristal de cuarzo cambia linealmente. Se ha reportado que el efecto de temperatura sobre la frecuencia es minimizado cuando se utilizan cristales de cuarzo corte AT y celdas electroquímicas termostatazadas. Se ha indicado [26] que la determinación precisa de masa a través de la ecuación de Sauerbray es posible si el área activa de vibración es conocida con precisión y si la masa se distribuye de forma uniforme.

Ward y Delawski [29] demostraron la sensibilidad de masa radial por medio de medidas simultaneas in-situ de frecuencia y carga durante el electrodeposición de Cu. Sus resultados indican que la sensibilidad de masa sigue una distribución Gaussiana con la mayor sensibilidad diferencial en el centro del resonador y disminuye monótonicamente con el incremento del radio.

Al tomar en cuenta los efectos que contribuyen al desplazamiento global de la frecuencia en la MECC, el cambio de frecuencia se ha expresado por la siguiente relación:

$$\Delta f = \Delta f_{masa} + \Delta f_{viscosidad} + \Delta f_{porosidad} + \Delta f_{tension} + \Delta f_{presion} + \Delta f_{temperatura} \quad A3.10$$

De acuerdo con Hepel [26], las aplicaciones de MECC como un sensor de masa para películas delgadas sobre el electrodo, el factor más importante es el efecto de masa, Δf_{masa} , cual puede ser separado de los otros efectos indicados antes. Cuando electroquímicamente se induce un cambio en la oscilación de masa, Δm , se produce un cambio en la frecuencia resonante, Δf , por lo tanto,

este cambio en masa está relacionado a una cantidad de carga, ΔQ , que se describe por las leyes de Faraday:

$$\Delta Q = \frac{(nF / M_w)}{\Delta m} \quad \text{A3.11}$$

donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones, Δm el cambio de masa de la reacción y M_w la masa molar de especies depositadas sobre o disueltas a partir del electrodo [g/mol]. M_w es la masa molar de especies involucradas en el proceso electroquímico donde toda la transferencia de carga involucra solo acumulación de masa (o disolución) sobre el electrodo y no hay ningún proceso secundario posterior tal como una reacción química. En el caso de sistemas más complejos, $M_w = M^*$, donde M^* es el cambio neto de la masa molar, determinado sobre la base de la estequiometría de la ecuación de reacción y podría incluir también la esfera de solvatación total o parcial de los iones involucrados del solvente y el electrolito. Para cualquier proceso electroquímico que cambia la masa del electrodo de trabajo, existe una proporcionalidad específica entre cambios de frecuencia y carga:

$$\frac{\Delta f}{\Delta Q} = C_Q (M_w / n) \quad \text{A3.12}$$

La pendiente del gráfico de frecuencia vs carga podrían dar la masa molar aparente de especies depositadas. Esto permite la identificación de diferentes especies formadas en diferentes estados en experimentos de voltametría cíclica, cronoamperometría o cronopotenciometría. También en medidas in situ de frecuencia y corriente es posible distinguir entre mecanismos de reacción competitiva por evaluación de la pendiente de un gráfico de frecuencia-carga.

Para la MECC los cristales de cuarzo son fabricados con películas de metálicas en ambas caras de las obleas del cristal (Fig. A3.3). Comercialmente los cristales de cuarzo son fabricados con películas metálicas de Au, Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pt y Zn. Las películas metálicas son formadas por depósito al vapor sobre una subcapa que favorece la adhesión, usualmente de Cr, Si o Ti. El material más usado como película metálica ha sido el Au.

Una cara del cristal con la película metálica es expuesta a la solución y constituye el electrodo de trabajo. La cara opuesta del cristal con película metálica permite el contacto eléctrico al potencióstato y al monitor de frecuencia.

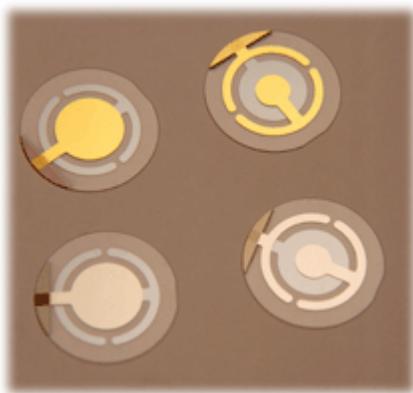


Fig. A3.3. Cristales de cuarzo con películas metálicas (Maxtek).

El cristal de cuarzo es soportado en un contenedor de teflón como se indica en la Fig. A3. 4.

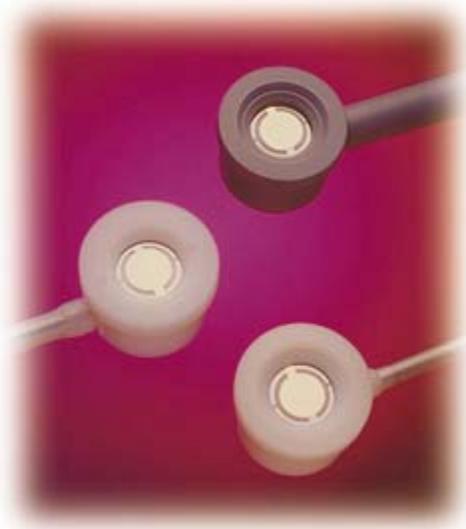


Fig. A3.4. Electrodo comerciales (Maxtek) de cristal de cuarzo con película metálica montados en el contenedor de teflón.

En los experimentos desarrollados en este trabajo se utilizó un monitor de frecuencia de marca Maxtek modelo PM-710 (Fig. A3.5), el cual fue acoplado a una computadora PC mediante una interfase RS-232 y controlado a través del software PMDATA.



Fig. A3.5. Monitor de frecuencia marca Maxtek, modelo PM-710.

El control electroquímico fue desarrollado con un potencióstato galvanostato PARC 273 o 263 A, acoplado a la computadora PC y controlado a través del software M270.

Referencias.

1. T. Nomura, M. Iijima, *Anal. Chim. Acta* 131 (1981) 97
2. G. Sauerbray, *Z. Phys* 155 (1959) 206
3. D. A. Buttry and M.D. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355
4. J.G. Miller, D.I. Bolef, *J. Appl. Phys.* 39 (1968)
5. C.Lu, O. Lewis, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4385
6. C. Lu in C. Lu, A.W. Czanderna, (eds) *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance*. Vol. 7, Amsterdam, Elsevier, 1984, p. 19
7. K.K. Kanazawa, J.G. Gordon, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1770
8. K.K. Kanazawa, J.G. Gordon, *Anal. Chim. Acta*, 175 (1985) 99
9. H. Hager. *Chem. Eng. Commun* 43 (1986) 25
10. S. Bruckenstein, M. Shayn, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 99
11. C.E. reed, K.K. Kanazawa, J.H. Kaufman, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1993
12. S.J. Martin, V. Edwards Granstaff, G.C. Frye, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272
13. S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2201
14. R. Borjas, D.A. Buttry, *Chem. Mater* 3 (1991) 872
15. H. Muramatsu, A. Egawa, T. Ataka. *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 89
16. J. Johannsmann, K. Matheauer, G. Wegner, W. Knoll, *Phys. Rev.* B46 (1992) 7808

17. Z.A. Shana, H. Zong, F. Josse, D.C. Jeutter, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 21
18. Z. Tiaan, N. Liehua, K. Shozhuo, *J. Electroanal. Chem.* 293 (1990) 1
19. M. Yang, M. Thompson, *Langmuir* 9 (1993) 802
20. A. Glidle, A.R. Hillman, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.* 316 (1991) 79
21. H.A.M. Noël, P.A. Topart, *Anal. Chem.* 66 (1994)
22. A.Katz, M.D. Ward, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4153
23. Z. Lin, C.M. Yip, I.S. Joseph, M.D. Ward, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1546
24. R. Schumacher, G. Borges, K.K. Kanazawa, *Surface Sci.* 163 (1985) L621
25. C. Gabrielli, M. Kedam, R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2657
26. M. Hepel in A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, New York: Marcel Dekker (1999) pp. 599-630
27. E.P. EerNisse, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 1330
28. C. Susse, *J. Phys. Rad.* 16 (1995) 348
29. M.D. Ward, E.J. Delawski, *Anal. Chem.* 63 (1991) 886

Anexo 4.

Generalidades de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos -X (PS) fue desarrollada a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala, Suiza. XPS fue conocida primeramente con el acrónimo ESCA (Electrón Spectroscopy for Chemical Análisis). La técnica XPS utiliza fotoionización y análisis de energía dispersa de fotoelectrones emitidos para el estudio de la composición y estado electrónico de la superficie de la muestra. Con el advenimiento de la manufactura comercial de equipos de análisis superficial a principios de 1970, diferentes laboratorios en el mundo lograron aplicar la técnica. En 1981 Siegbahn recibió el premio Nobel para Física por sus trabajos con XPS.

La espectroscopia fotoelectrónica esta basada en un proceso simple que implica la entrada de un foton y salida de un electrón en el átomo. La energía del fotón esta dada por la relación de Einstein:

$$E = h\nu \quad \text{A4.1}$$

donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J s) y ν es la frecuencia en (Hz) de la radiación. En la técnica XPS el fotón es absorbido por un átomo en una molécula o sólido, lo que conduce a la ionización y la emisión de un electrón interno. La distribución de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos puede ser medida usando un analizador de energía electrónica apropiado y consecuentemente, el espectro fotoelectrónico puede ser registrado.

El proceso global de fotoionización puede ser representado por la ecuación siguiente:



donde A representa el átomo en su estado basal y A^+ es el ión correspondiente.

La conservación de energía debe satisfacer la ecuación siguiente:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad \text{A4.3}$$

que implica que la energía del átomo basal más la energía incidente debe ser igual a la energía del átomo ionizado más la energía del electrón. Ya que la energía de los electrones es solamente energía cinética (KE), la ecuación A4.3 puede ser re-arreglada para dar la expresión de la energía cinética, KE, del fotoelectrón:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad A4.4$$

El término $(E(A^+) - E(A))$ en la ecuación A4.4, representa la diferencia en energía entre los átomos ionizados y neutros, la cual es denominada como energía de enlace (BE) del electrón y la ecuación A4.4, puede ser expresada como:

$$KE = h\nu - BE \quad A4.5$$

El proceso fotoelectrónico se ilustra en la Fig. A4.1 considerando un modelo simplificado.

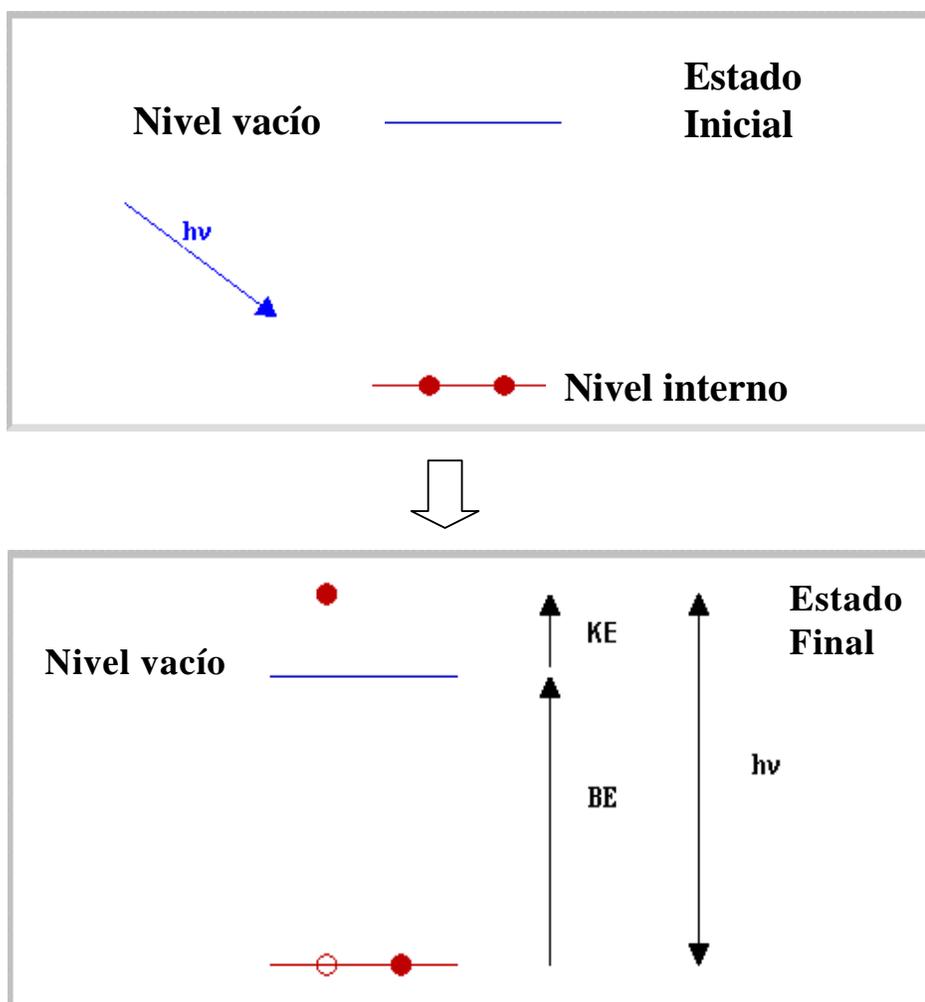


Fig. A4.1. Esquema del proceso fotoelectrónico.

La energía de enlace (BE) es una medida directa de la energía requerida para remover el correspondiente electrón desde un nivel inicial hasta el nivel vacío, y la energía cinética (KE) del fotoelectrón es expresada por la ecuación A4.5.

Las energías de enlace (BE) de los niveles de energía en sólidos son convencionalmente medidos con respecto al nivel de Fermi del sólido, más que al nivel vacío. Esto involucra una pequeña corrección a la ecuación A4.5 que toma en cuenta la función trabajo (ϕ) del sólido. De forma que la ecuación A4.5 es expresada como:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad A4.6$$

Cada uno de los elementos de la tabla periódica tiene una energía de enlace característica asociada con cada orbital atómico interno, por lo tanto, cada elemento deberá producir una serie característica de picos en el espectro fotoelectrónico con energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las respectivas energías de enlace.

La presencia de picos asociados con energías de enlace particulares, indican, por tanto, la presencia de un elemento específico en la muestra de estudio, además, la intensidad de los picos esta relacionada a la concentración de un elemento dentro de la región de muestreo. Por lo tanto, la técnica XPS es capaz de producir un análisis cuantitativo.

La muestra a analizar es bombardeada con rayos-X de energía bien definida, comúnmente radiación $K\alpha$ de aluminio (1486.6 eV) o radiación $K\alpha$ de magnesio Mg(1253.6 eV). Los fotoelectrones emitidos deben tener energías cinéticas comprendidas en el intervalo de 0-1250 eV o de 0-1480 eV. Por ejemplo, la figura A4.2 muestra el diagrama de niveles de energía para sodio. Cuando se usa la radiación Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) las energías cinéticas de los fotoelectrones satisfacen la ecuación A4.5, por lo tanto, substituyendo para $h\nu = 1253.6$ eV y la energía de enlace BE en los correspondientes niveles de energía se obtiene; para el nivel 1s: $KE(1s) = (1253.6-1072)$ eV = 182 eV; de forma similar, las energías cinéticas de los fotoelectrones en los subsiguientes niveles son: $KE(2s) = 1190$ eV y $KE(2p) = 1223$ eV. Estas energías cinéticas están asociadas con los correspondientes picos en el espectro fotoelectrónico.

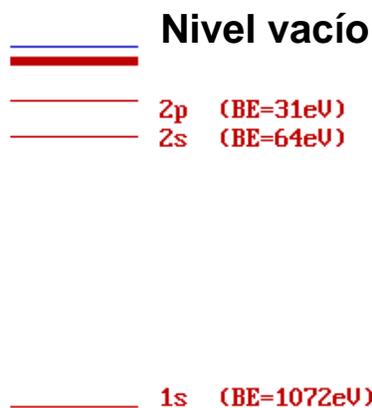


Fig. A4.2. Diagrama de niveles de energía para Na.

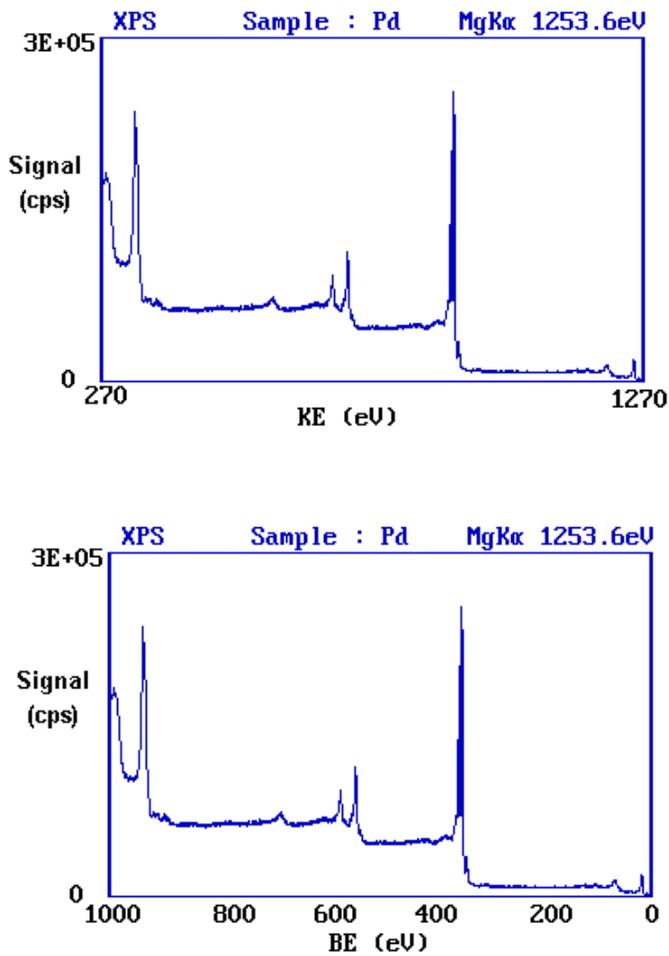


Fig. A4.3. Espectro fotoelectrónico de Pd en términos de a) KE y b) BE

En el diagrama de la figura A4.3a, se muestra el espectro XPS de Pd usando la radiación Mg K α , en el cual los picos principales ocurren en regiones cinéticas alrededor de 330, 690, 720, 910 y 920 eV. Debido a que la energía de radiación es conocida, resulta trivial transformar el espectro a un gráfico respecto de BE, como se muestra en la figura A4.3b.

Las señales del espectro en la Fig. A4.3b, muestran que la emisión de la banda de valencia (4d, 5s) ocurre con una energía de enlace alrededor de 0 – 8 eV, medidas con respecto del nivel de Fermi (o alternativamente de 4 – 12 eV con respecto al nivel vacío). La emisión a partir de los niveles 4p y 4s producen picos muy débiles en 54 y 88 eV, respectivamente. El pico más intenso alrededor de 335 eV es debido a la emisión desde los niveles 3d de los átomos de pd, mientras que los niveles 3p y 3s producen picos entre 534 – 561 eV y 673 eV, respectivamente. El pico alrededor de 330 eV no es un pico XPS, es un pico Auger que surge a partir de la emisión Auger inducida por los rayos-X. El espectro en la figura A4.4 resume la asignación de los picos.

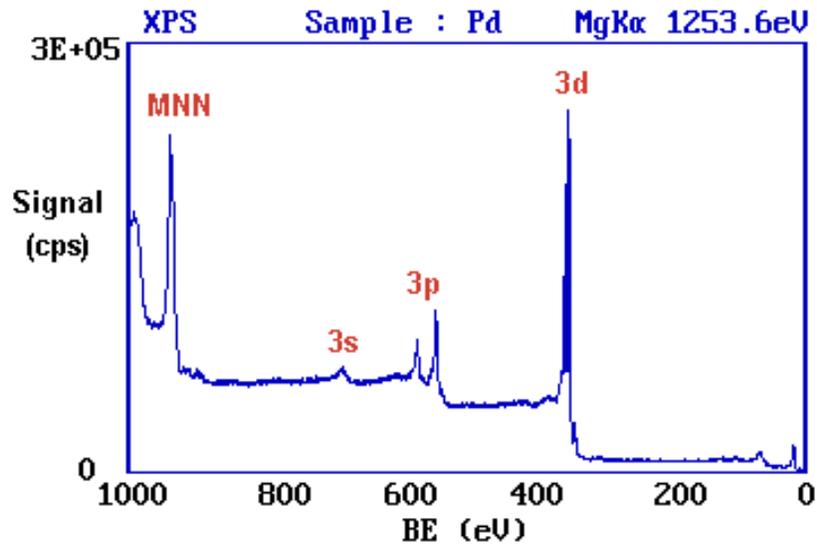


Fig. A4.4. Espectro fotoelectrónico XPS de una muestra de Pd con asignación de las señales.

Una inspección cercana del espectro muestra que la emisión a partir de algunos niveles (3p y 3d, principalmente) no producen un simple pico de emisión, sino un doblete estrechamente espaciado. Por ejemplo, la expansión del espectro en la región de emisión 3d se muestra en la figura A4.5.

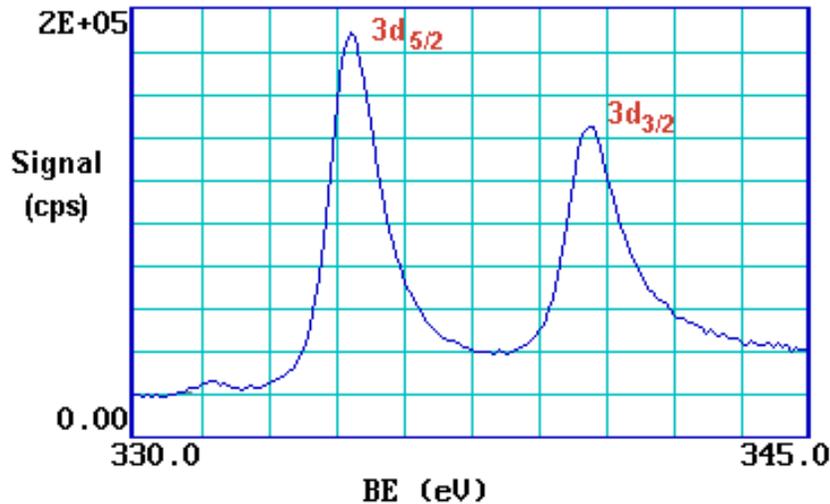


Fig. A4.5. Espectro XPS de Pd. Mg K α , en la región de emisión 3d

La fotoemisión 3d se desdobra en dos picos, uno en 334.9 eV y el otro en 340.2 eV de energía de enlace BE, con una relación en intensidad de 3:2. Esto surge a partir de los efectos del acoplamiento spin-orbita en el estado final. La configuración electrónica del estado inicial de Pd es: (1s)² (2s)² (2p)⁶ (3s)² (3p)⁶ (3d)¹⁰.....con todos los subniveles completamente llenos. La remoción de un electrón desde la subcapa 3d por fotoionización conduce a una configuración (3d)⁹ para el estado final, ya que los orbitales d ($l = 2$) tienen un momento angular diferente de cero, por lo tanto, se tendrá un acoplamiento entre el spin desapareado y el momento angular. El acoplamiento spin-orbita, generalmente se trata usando uno de los dos modelos que corresponde a los límites en los cuales el acoplamiento puede ocurrir; la aproximación de acoplamiento LS o Russell-Sanders y la aproximación de acoplamiento j-j.

Al considerar el estado final de ionización de Pd con la aproximación del acoplamiento de Russell-Sanders, la configuración (3d)⁹ produce dos estados (ignorando cualquier acoplamiento con los niveles de valencia) los cuales difieren ligeramente en energía y su degeneración es representada por:

$${}^2D_{5/2} \qquad g_J = 2 \times \{5/2\} + 1 = 6$$

$${}^2D_{3/2}$$

$$g_J = 2x\{3/2\} + 1 = 4$$

Esos dos estados surgen a partir del acoplamiento de los vectores $L = 2$ y $S = 1/2$ para dar los valores permitidos J de $3/2$ y $5/2$. El estado final de menor energía es aquel con máximo valor de J . Por ejemplo, $J = 5/2$ que produce el pico de más baja energía de enlace. La intensidad relativa de los dos picos refleja la degeneración de los estados finales ($g_J = 2J+1$), lo cual determina la probabilidad de transición de un estado durante la fotoionización.

La aproximación del acoplamiento de Russell-Sanders resulta de mejor aplicación en átomos ligeros y el desdoblamiento puede ser descrito, alternativamente, usando el acoplamiento individual del electrón. En este caso, el momento angular resultante surge a partir del hueco en la capa d; un electrón de la capa d tiene $l = 2$ y $s = 1/2$, el cual produce los valores permitidos de J con $3/2$ y $5/2$, siendo éste último el de menor energía. Consecuentemente, los picos del espectro llevan la anotación convencional como se muestra en la Fig. A4.5. El desdoblamiento spin-orbita no es evidente con los niveles s ($l = 0$), pero es observado con los niveles internos p,d, y f, los cuales muestran características de dobletes.

La energía de enlace exacta de un electrón, depende no solo del nivel a partir del cual ocurre la fotoemisión, sino también del estado de oxidación formal del átomo y del ambiente local físico y químico. Los cambios en estos factores provocan pequeños desplazamientos en la posición de los picos en el espectro, los cuales son denominados como desplazamientos químicos. Tales desplazamientos son fáciles de observar en los espectros XPS, debido a que la técnica es de alta resolución. Los átomos con estados de oxidación altamente positivos, exhiben una energía de enlace alta debido a la interacción extra coulombica entre los electrones fotoemitidos y el ión. Esta capacidad para discriminar entre los diferentes estados de oxidación y el ambiente químico es una de las principales características de la técnica XPS. En la práctica, la capacidad para resolver entre átomos que exhiben pequeños desplazamientos químicos es limitada por la anchura del pico que es gobernada por: i) la anchura intrínseca del nivel inicial y el tiempo de vida del estado final, ii) la anchura de la línea de la radiación incidente, la cual solo puede ser mejorada usando monocromadores de rayos-X y iii) el poder de resolución del analizador de energía electrónica. Como ejemplo, el titanio exhibe un amplio desplazamiento químico entre diferentes estados de oxidación, como se ilustra en el espectro de Ti 2p del metal puro en comparación con el espectro del dióxido de titanio (Ti^{4+}) en la figura A4.6.

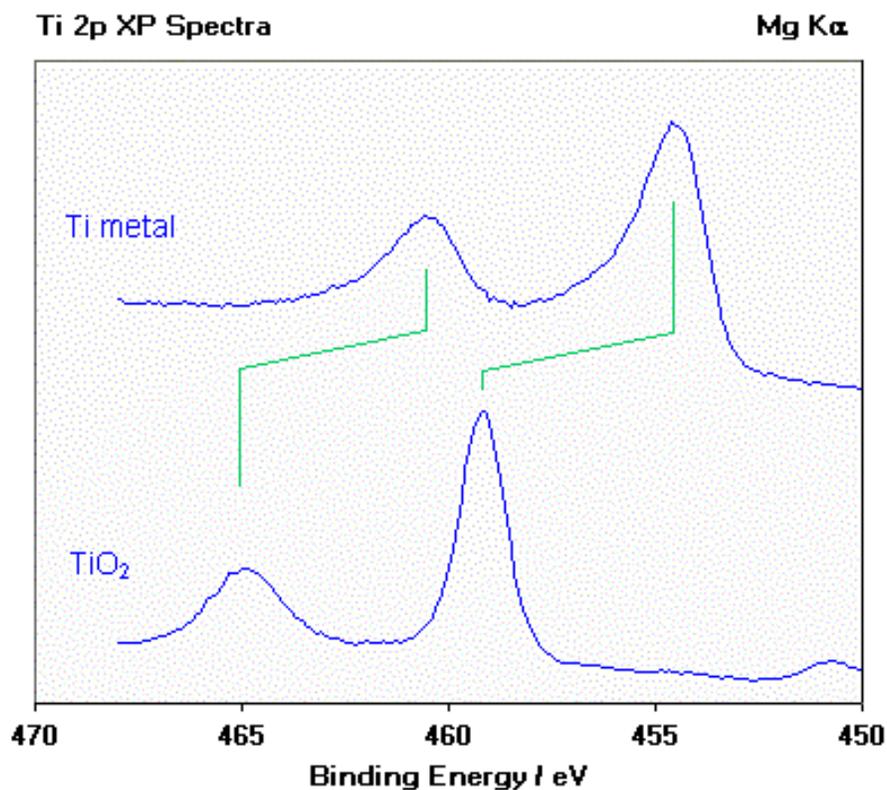


Fig. A4.6. Espectros fotoelectrónicos XPS de Ti 2p del metal puro y TiO_2

De acuerdo con los espectros fotoelectrónicos de la figura A4.6, los dos componentes spin-orbita exhiben el mismo desplazamiento químico (~ 4.6 eV). Los metales frecuentemente son caracterizados por la forma de la señal asimétrica; el pie del pico es más corto a energías de enlace más altas, mientras que los óxidos producen perfiles de pico más simétricos. El pico más débil cerca de 450.7 eV surge debido a las fuentes típicas de rayos X que también emiten algunos rayos X con energías del fotón ligeramente mayor que la línea principal de Mg $K\alpha$; este pico satélite está asociado con el pico principal $2p_{3/2}$ que surge a partir de la ionización por esos rayos X adicionales.

Las señales adicionales debidas a distintos niveles de energía de una simple configuración electrónica o configuración adyacente (picos satélites) son observados frecuentemente. La identificación de la naturaleza y origen de esas señales secundarias son esenciales para comprender e interpretar apropiadamente las propiedades de superficies. Para este propósito se ha desarrollado una base teórica para tratar la intensidad de las líneas satélites y facilitar la interpretación de los espectros fotoelectrónicos.

Un gran número de series de compilación de desplazamientos químicos, medidos para varios compuestos con la mayoría de los elementos han sido publicados. Los estudios de Jorgensen y Berthou incluyen datos para más de 600 compuestos de 77 elementos. Más recientemente se encuentran bases de datos con listas extensas que dan información sobre las energías de enlace y desplazamientos químicos de una gran variedad de compuestos (NIST XPS data base: <http://xps/spectrum.htm>).

Los instrumentos XPS comúnmente en uso pueden ser agrupados dentro de tres categorías basadas sobre el tipo de analizador, el cual es el componente principal de los espectrómetros, ya que su resolución afecta crucialmente la calidad del espectro. Los tres grupos de instrumentos son los analizadores de campo retardado (sistema no disperso), el espectrómetro electrostático y el instrumento magnético (ambos dispersivos); las ventajas y desventajas de tales sistemas han sido revisadas por varios autores.

Durante los últimos años se han reportado modificaciones en la construcción de los espectrómetros para mejorar el desarrollo de los analizadores, tanto en resolución como en sensibilidad. Aunque los analizadores electrostáticos han sido comúnmente empleados, los instrumentos magnéticos han recibido una importante atención y nuevos analizadores de campo retardado han sido desarrollados. La resolución ha sido mejorada en instrumentos modernos por el uso de monocromadores.

Las medidas XPS que se reportan en éste trabajo fueron realizadas usando un sistema multicanal PHI modelo 5600 con un analizador de energía electrónica modelo 10-360 incorporado en el modelo 5600. Las fuentes de excitación consistieron de una fuente de rayos X modelo 10-550 con un monocromador modelo 10-410 y una fuente de ánodo dual modelo 04-548 la cual fue usada con un ánodo de magnesio.

Referencias.

1. J. Augustynski and L. Balsenc in B.E. Conway and J.O'M Bockris (Eds), *Modern Aspect of Electrochemical*. Vol 13 (197)
2. T.A. Carlson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 30
3. B.G. Baker in B.E. Conway and J.O'M Bockris (Eds), *Modern Aspect of Electrochemical*, vol 10, Plenum Press, New York, 1975
4. R. Prins, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 355

5. J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8 (1976) 129
6. <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/>
7. K. Asami, J. Electron Spectrosc. 9 (1976) 469
8. NIST XPS data base: <http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.hym>
9. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben in Jill Chastain (Ed) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation U.S.A. (1992)

Anexo 5.

Bibliografía con relación a electrocatálisis de electrodos de rodio y depósito a subpotencial de metales.

Se ha indicado que los metales más importantes para la electrocatálisis son aquellos del grupo VIII-IB de la tabla periódica. Estos metales son de alta actividad catalítica debido a sus propiedades geométricas y estructura electrónica.

El proceso electrocatalítico depende de la capacidad de adsorción de especies intermediarias sobre la superficie del electrodo. Las especies adsorbidas aumentan o retardan la velocidad de la reacción, e incluso pueden modificar la ruta de reacción. Por ésta razón, la adsorción es de fundamental importancia en electrocatalisis, y en otros procesos como la inhibición a la corrosión, el control de electrodepositos por la presencia de aditivos y en electrosíntesis.

Muchas reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, que son de gran interés desde el punto de vista electroquímico, ocurren en electrodos donde se producen películas de oxígeno (electroadsorbido) a nivel de monocapa o submonocapa, o bien en electrodos donde se produce la formación masiva de óxidos. Son metales susceptibles de formar óxidos superficiales Pt, Pd, Rh, Ir, Ru y Au, mientras que en Ni, Co y Ag se producen óxidos masivos con propiedades bien definidas [1].

Conway [1] ha señalado que en los mecanismos electrocatalíticos de oxidación de moléculas orgánicas en metales nobles, es importante considerar la formación de especies OH o O electroadsorbidas sobre la superficie del electrodo; el estado de oxidación superficial; el intervalo de potencial de formación y reducción de esas especies reactivas; la formación de superficies inactivas con altos grados de oxidación superficial, así como la histéresis entre el proceso de formación y reducción de óxidos superficiales.

Algunas reacciones de interés tecnológico que requieren de materiales de electrodo con actividad catalítica son: La reacción de evolución de hidrógeno, la reacción de evolución de cloro, la reacción de evolución de oxígeno, reducción de oxígeno y reacciones de oxidación de

moléculas orgánicas, entre otras. En esas reacciones, los electrodos de metales nobles han desempeñado un papel importante, ya sea en estudios fundamentales o de aplicación. Sin embargo, debido al costo elevado de metales nobles y la escasa abundancia relativa en la corteza terrestre de esos metales, el desarrollo de nuevos materiales de electrodo con alta actividad catalítica es hoy uno de los retos del siglo.

Una gran cantidad de información sobre las propiedades electrocatalíticas de metales nobles ha sido acumulada en la literatura, sin embargo, en esta sección nos interesa puntualizar sobre estudios reportados con electrodos de rodio y el depósito a subpotencial de metales, a fin de remarcar el interés de éstos sistemas en electroquímica y que a la vez justifican la investigación de esta tesis. La tabla A5-1, muestra un listado de estudios reportados en los últimos años sobre electrodos de rodio.

Tabla A5-1. Investigaciones en electroquímica con electrodo de rodio

Tema	Referencia
Oxidación electroquímica de moléculas orgánicas	2, 6, 14, 18,19, 28, 31, 35, 37, 42, 46, 47, 53, 54, 59, 60
Reducción electrocatalítica de compuestos de nitrógeno	3, 7, 8, 11, 24
Reacción de evolución de oxígeno	4, 10, 15, 29, 36, 48, 58, 62,
Reacción de evolución de hidrógeno	5, 17, 20, 22, 23, 26, 27, 30, 36, 51, 52,
Evolución de cloro	40
Electrosíntesis	16,25

Reducción electrocatalítica de ácidos orgánicos insaturados	13, 21, 24, 36, 38, 39, 41, 43, 44, 45, 49, 50, 52, 53, 55, 56, 57, 61, 63, 64,
Reducción de iones perclorato	31
Reducción de peróxido de hidrógeno	53
Aplicaciones en biosensores	9,12,32,33,

Por otro lado, diversas investigaciones fundamentales han sido reportadas sobre la catálisis de varias reacciones electroquímicas, sobre sustratos de metálicos, usualmente del grupo del platino, modificados por adátomos de metales pesados depositados a subpotencial. Kokkinidis [65], ha indicado que debido a la naturaleza atómica de las especies adsorbidas, esos electrodos modificados proporcionan sistemas modelo útil para estudiar la influencia de la estructura geométrica y estructura electrónica sobre la catálisis por metales. Ha puntualizado que los adátomos de metales pueden incrementar la actividad catalítica de los sustratos por diferentes vías, tales como: i) formación de un catalizador bifuncional, que proporciona diferentes sitios activos para la adsorción de moléculas o radicales que participan en la reacción de electrodo; ii) actuando como intermediarios redox; iii) modificando las propiedades electrónicas de la superficie (estado de densidad electrónica local y funciones trabajo) y iv) envenenando la superficie del electrodo por intermediarios fuertemente adsorbidos.

Los recubrimientos por adátomos metálicos a nivel de sub y monocapa sobre el electrodo, puede permitir que el proceso de transferencia electrónica ocurra a sobrepotenciales mucho menores, que mejore la selectividad de la superficie del electrocatalizador y en algunos casos puede mejorar la reversibilidad de electrodos redox.

Kokkinidis [65], ha publicado una reseña de depósito a subpotencial y electrocatalisis. En esa revisión resume las investigaciones más relevantes que constituyen los ejemplos característicos en electrocatalisis y de interés tecnológico, por ejemplo:

La reacción de reducción de oxígeno.

En el estudio de la reacción de reducción de oxígeno se ha encontrado que ésta es fuertemente influenciada por capas depositadas a subpotencial. Adcapas de Pb, Bi y Tl provocan efectos catalíticos positivos y negativos, dependiendo, principalmente, del sustrato. El efecto catalítico positivo ha sido encontrado en soluciones acidas sobre Au, Au(hkl)/Pb_{ads}, Bi_{ads} [66-68], Cu/Pb_{ads}, Tl_{ads} [69], Carbon vitreo/Pb_{ads} [70], Pb/Cd_{ads}[71], y en soluciones alcalinas sobre Au, Pt, carbon vitreo/ Pb_{ads}, Tl_{ads} y Bi_{ads}[72, 73-78]. Efectos negativos han sido encontrados en soluciones acidas sobre Ag(hkl)/Pb_{ads}, Tl_{ads} [79] y Pt/Pb_{ads}, Tl_{ads}, Bi_{ads}, Cu_{ads} [80,81,82].

La reacción de evolución de hidrógeno.

El efecto UPD sobre la velocidad de reducción de H⁺ ha sido estudiado sobre los sistemas de Pt/Pb_{ads}, Tl_{ads}, Sn_{ads}, Ge_{ads}, As_{ads} [83] y Ag(hkl)/Tl_{ads}, Pb_{ads} [84]. La actividad de electrodos de Pt y Ag para evolución de Hidrógeno disminuye con el incremento en el recubrimiento de adátomos de metales pesados. El efecto de inhibición ha sido atribuido a la supresión de adsorción de hidrógeno con los adátomos de la monocapa UPD.

La oxidación de combustibles orgánicos.

Efectos catalíticos de Pb, Tl, Bi, Ge y Sn han sido observados sobre la oxidación de HCOOH (85,86), HCOH (87), CH₃CHO (55), CO (88), glucosa otros monosacáridos (91), CH₃OH (89), CH₂OHCH₂OH (90) y otros alcoholes alifáticos (89). Se ha observado que a pesar de que el platino es buen catalizador para esos procesos de oxidación, las superficies de platino modificadas por UPD mejoran en la actividad catalítica del sustrato.

Catálisis selectiva de reacciones de electrosíntesis

Las reacciones de electrosíntesis sobre electrodos modificados por monocapa de metales pesados UPD han recibido menos atención que las reacciones de interés en conversión de energía. En esta línea de investigación las reacciones de nitro y nitroso compuestos e hidrogenación catalítica de algunos compuestos orgánicos insaturados han sido reportadas.

Estos ejemplos muestran la importancia del depósito a subpotencial de metales en la electrocatálisis. Uno de los retos en electrocatálisis del UPD es obtener sistemas estables para aplicaciones de interés tecnológico.

Referencias

1. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part. B, p 433, Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands (1981).
2. F. Hahn, C. A. Melendres, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3525.
3. J. W. Peel, K. J. Reddy, B. P. Sullivan, J. M. Bowen, *Water Research* (2003), 37(10), 2512-2519
4. Isabel Pereira, Fernando Nunes, Helena Mendonca, Fernanda Costa, *Proceedings - Electrochemical Society* (2001), 2001-23 (Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment), 414-427.
5. Mario Campari, Ana C Tavares, Sergio Trasatti, *Hemijaska Industrija* 56, (2002), 231.
6. Liu, Guo-kun; Yao, Jian-lin; Ren, Bin; Gu, Ren-ao; Tian, Zhong-Qun. *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 392.
7. F. J Gutierrez de Dios, Roberto Gomez, Juan M. Feliu, *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 659.
8. M. C. P. M Da Cunha, F. C. Nart, *Physica Status Solidi A: Applied Research* 187 (2001) 25.
9. M. C Rodriguez, G. A. Rivas, *Analytical Letters* 34 (2001) 1829.
10. M. Vukovic, D. Marijan, D. Cukman, P. Pervan, M. Milun, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 869.
11. A. C. A. de Vooyo, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 387.
12. J. M Pingarron, I. Ortiz Hernandez, A. Gonzalez-Cortes, P. Yanez-Sedeno, *Analytica Chimica Acta* 439 (2001) 281.
13. Nagahiro Hoshi, Hiroki Ito, Toshitake Suzuki, Yoshio Hori. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 395 (1995) 309.
14. N. R. de Tacconi, R. O Lezna, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) 329
15. Marijan Vukovic, Dunja. Cukman, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333 (1992) 195
16. A. A. Yakovleva, E. A. Nazhivin, *Nauchno-Issled. Fiz.-Khim. Elektrokimiya* 27 (1991) 1279
17. Milan M. Jaksic, Bjoerg Johansen, Milena Ristic, Reidar Tunold, *Advances in Hydrogen Energy* (1990), 8 (Hydrogen Energy Prog. 8, Vol. 1), 461-72.
18. G. E. Dima, A. C. A. de Vooyo, M. T. M. Koper, Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003) 15
19. Guo-kun Liu, Bin Ren, Ren-ao Gu, Zhong-qun Tian,. *Chemical Physics Letters* 364 (2002) 593.
20. P. P. Andonoglou, A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1455.
21. Anna Martel, Behzad Mahdavi, Jean Lessard, Louis Brossard, Hugues Menard. *Canadian Journal of Chemistry* 75 (1997) 1862.
22. Yu. M. Maksimov, B. I. Podlovchenko. *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokimiya)* 33 (1997) 757.
23. P. Dabo, H.;Menard, L. Brossard. *International Journal of Hydrogen Energy* 22(8) (1997) 763.
24. Ken-ichi Tanaka, Masahiro Taniguchi. *Topics in Catalysis* 1 (1994) 95.

25. O. L. Shcheka, O. O. Klimenko, A. V. Shchukarev, T. B. Emelina, N. B. Kondrikov, Nauchno-Issled. Zhurnal Fizicheskoi Khimii 70 (1996) 120.
26. I. G. Medvedev, Gos. Nauchno-Proizvod. Elektrokimiya 29 (1993) 1107.
27. E. Horozova, Z. Jordanova, G. Shterev, Electrochimica Acta 38 (1993) 1591.
28. E. Horozova, Z. Jordanova, G. Shterev, Electrochimica Acta 38 (1993) 1591.
29. Marijan Vukovic, Dunja Cukman. Croatica Chemica Acta (1993), Volume Date 1992, 65(4), 871.
30. Piotr K. Wrona, Andrzej Lasia, Martin Lessard, Hugues Menard, Electrochimica Acta 37 (1992) 1283.
31. C. K. Rhee, M. Wasberg, P. Zelenay, A. Wieckowski, Catalysis Letters 10 (1991) 149.
32. Joseph Wang, Lucio Angnes, Analytical Chemistry 64 (1992) 456.
33. A. A. Yakovleva, E. A. Nazhivin, Elektrokimiya 27 (1991) 1279.
34. Zoulin Xue, Ju. Chou, Yingyong Huaxue 8 (1991) 18.
35. L. D. Burke, K. J. O'Dwyer, Electrochimica Acta 35 (1990) 1821.
36. T. M. Grishina, O. K. Khimiya 31 (1990) 160.
37. T. Solomun, Surface Science 176 (1986) 593.
38. T. M. Grishina, E. V. Meshcheryakova, Zhurnal Fizicheskoi Khimii 59 (1985) 2875.
39. T. M. Grishina, Zhurnal Fizicheskoi Khimii 59 (1985) 477.
40. M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, Electrochimica Acta 28 (1983) 1073.
41. G. Shterev, S. Vetrenska, Bulg. Khimiya i Industriya (1922-1988) (1982), (10), 455-7.
42. Veronica Arancibia, Ricardo Cordova, An. Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., 3rd (1982), 1 237-41.
43. S. Khristoskova, Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1980), 18(3, Khim.), 113-20.
44. Khristoskova, S. Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1980), 18(3, Khim.), 85-90.
45. G. Shterev, S. Vetrenska, Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1980), 18(3, Khim.), 75-83.
46. N. R. De Tacconi, J. M. Leger, B. Beden, C. Lamy, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 134 (1982) 117.
47. V. E. Kazarinov, V. S. Bagotskii, Yu. B. Vasil'ev, V. N. Andreev, S. A. Kuliev, Elektrokimiya 18 (1982) 185.
48. C. Pallotta, N. R. De Tacconi, A. J. Arvia, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 122 (1981) 367.
49. V. B. Bogdanovich, Yu. B. Vasil'ev, Elektrokimiya 17 (1981) 629.
50. R. Konstantinova, G. Shterev, Bulg. Khimiya i Industriya (1922-1988) (1978), 50(5), 209-11.
51. G. Shterev, R. Konstantinova, Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1975), 13(3), 253-64.
52. G. Shterev, R. Konstantinova, Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1975), 13(3), 265-76.
53. Shterev, G.; Konstantinova, R. Bulg. Nauchni Trudove - Plovdivski Universitet Paisii Khilendarski (1975), 13(3), 149-60.

54. J. F. Van der Plas, E. Barendrecht, Lab. Electrochem., Univ. Technol., Eindhoven, Neth. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (1978), 97(3), 65-9.
55. T. M. Grishina, O. K. Os'kina, G. D. Vovchenko, Mosk. Gos. Univ. Moscow, USSR. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya (1977), 18(6), 746.
56. G. A. Martinyuk, G. S. Manankova, N. D. Aboimova, N. M. Samozvan, USSR. Doklady TSKhA (1976), 218 188-94.
57. A. A. Sutyagina, N. P. Matveiko, G. D. Vovchenko, Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya (1976), 17(4), 428-32.
58. A. J. Appleby, C. J. Van Drunen, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 60 (1975), 101.
59. Andrew Capon, Roger Parsons, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 44 (1973) 239.
60. B. I. Podlovchenko, L. Aliua, Elektrokimiya 7 (1971) 1031.
61. I. V. Kudryashov, A. V. Izmailov, D. G. Naryshkin, USSR. Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva (1970), No. 67 260-2.
62. K. A. Radyushkina, M. R. Tarasevich, R. Kh. Elektrokimiya 6 (1970) 1352.
63. G. S. Manankova, T. M. Grishina, G. P. Khomchenko, G. D. Vovchenko, USSR. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya (1971), 12(1), 115-17.
64. T. M. Grishina, N. I. Lapshina, G. S. Manankova, G. P. Khomchenko, USSR. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya (1970), 11(4), 486-8.
65. G. Kokkinidis, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 201 (1986) 217.
66. M. Alvarez-Rizzati and K. Juttner, J. Electroanal. Chem., 144 (1983) 351
67. S.M. Sayed and K. Juttner, Electrochim. Acta 28 (1983) 1635
68. K. Juttner, Electrochim. Acta 29 (1984) 1597
69. G. Kokkinidis and D. Jannakoudakis, J. Electroanal. Chem., 162 (1984) 163
70. C. Mayer and K. Juttner, Electrochim. Acta 27 (1982) 1609
71. P. Chartier, A. Sehili and H. Nguyen Cong. Electrochim. Acta 28 (1983) 853
72. J.D. McIntyre and W.F. Peck, Jr in S. Bruckenstein, B. miller, J.D.E. McIntyre and E. Yeager (Eds), Proc. 3rd Symp. Electrode Processes, Vol. 80-3, The Electrochem. Soc. Princeton, N.J. 1979.
73. R.R. Adzic, A.V. Tripkovic and R.T. Atanasoski, J. Electroanal. Chem. 94 (1978) 231
74. R.R. Adzic, N.M. Markovic, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 443
75. R.R. Adzic, A.V. Tripkovic and N.M. Markovic, J. Electroanal. Chem. 114 (1980) 37
76. R. Amadelli, N.M. Markovic, R.R. Adzic, E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 159 (1983) 391
77. R. Amadelli, J. Molla, P. Brinda and E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 2706
78. R. Amadelli, J. Molla, and E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 126 (1981) 265
79. A. Zwetanova and K. Juttner, J. Electroanal. Chem. 119 (1981) 149
80. G. Kokkinidis and D. Jannakoudakis, J. Electroanal. Chem. 162 (1984) 163
81. R.R. Adzic, and A.R. Despic, Z. Phys. Chem. N.F., 98 (1975) 95
82. G. W. Tindall, S.H. Cadle and S. Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 2119

83. N. Furuya and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 19
84. A.M. Abd El-Halim, K. Juttner and W.J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.* 106 (1980) 193
85. R.R. Adzic, M.I. Hofman and D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 361
86. I. Fonseca, J. LinCai and D. Pletcher, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2187
87. S. Motoo and M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1982) 119
88. M. Watanabe, M. Shibata and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 1187 (1985) 161
89. G. Kokkinidis and D. Jannakoudakis, *J. Electroanal. Chem.* 153 (1983) 185
90. F. Kadirgam B. Beden and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 143 (1983) 135
91. N. Xonoglou and Kokkinidis, *Bioelectrochem, Bioenerg.* 12 (1984)

Lista de Símbolos.

a_{Me}^{z+}	actividad del ión metal en el electrolito
a_{Me}	actividad de la fase masiva del metal puro
a	distancia entre los cationes del metal de la película
AES	espectroscopia electrónica Auger
A_r	área real del electrodo
A_g	área geométrica
C_f	factor de sensibilidad de la microbalanza de cristal de cuarzo
d_{ox}	espesor del óxido
$d_{o,Me}$	Distancia interatómica en el metal Me
$d_{o,S}$	Distancia interatómica en el metal sustrato
ρ	Densidad del cristal de cuarzo
ρ'	Factor de acoplamiento
E_{pol}	potencial de polarización
E_L	límite inferior de potencial
E_U	límite superior de potencial
E_{dep}	potencial de depósito
$E_{\text{Me/Me}}^{z+}$	potencial de equilibrio del electrodo-ión metal
$E_{\text{Me/Me}}^{\circ z+}$	potencial estándar del electrodo-ión metal
ENH	electrodo Normal de Hidrógeno
EQCM	microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo
ΔE_p	desplazamiento a subpotencial
f_o	frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo descargado
Δf	cambio de frecuencia
f	parámetro de Temkin
F	constante de Faraday
f_r	factor de rugosidad
$\Delta\phi$	Diferencia de funciones trabajo
ϕ_{Me}	Función trabajo del metal Me
ϕ_S	Función trabajo del sustrato
$\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-S}$	Energía de enlace de Me_{ads} sobre el sustrato [J /átomo]
$\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$	Energía de enlace de Me_{ads} sobre Me_{ads}
$\Delta\Psi$	Diferencia de energía de enlace
g	parámetro Frumkin
Γ_{ads}	concentración superficial de la sustancia adsorbida específicamente
γ	Valencia de electrosorción
$\gamma_{S,mix}$	Valencia de electrosorción mixta
H_{ads}	hidrógeno adsorbido
k	constante de Boltzman
κ	Constante dieléctrica
λ	coeficiente de transferencia de carga

Me	Metal
Me _{ads}	Metal adsorbido
Me ^{z+}	iones metálicos
Me ^{z+} _{solv}	ión metal solvatado
Δm	cambio de masa por unidad de superficie
μ	Modulo “shear” del cristal de cuarzo
μ _s	potencial químico de la especie S ^z
n'	número de iones de metal por unidad de volumen de óxido
η	Sobrepotencial
v	velocidad de barrido de potencial
q _m	carga del metal
Q _{ox}	carga de oxidación
Q _{red}	carga de reducción
Q _H	carga asociada con el hidrógeno adsorbido o desorbido
Q _{H,s}	carga de hidrógeno a la monocapa
R	constante universal de los gases
S	substrato
A ^z	Especie química con carga z
T	Temperatura
θ	Grado de recubrimiento superficial
t _{pol}	tiempo de polarización
t _{dep}	tiempo de depósito
VC	voltamperometría cíclica
UPD	depósito a subpotencial
Δχ	Diferencia de electronegatividad
χ	Electronegatividad
X _o y X ₁	Parámetros relacionados con el espesor de óxidos
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X
z _{ads}	carga del adsorbato
z	Número de carga de la especie A ^z

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DENOMINACION DE LA TESIS

ESTUDIO DE OXIDOS SUPERFICIALES DE ELECTRODOS DE RODIO EN EL PROCESO DE DEPOSITO SUBPOTENCIAL DE COBRE

En México, D.F. se presentaron a las 13:00 horas del día 11 del mes de MARZO del año 2004 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ;
DR. OMAR SOLORZA FERIA;
DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE Y
DR. YUNNY MEAS VONG

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron para proceder a la Disertación Pública para obtener el Grado de Doctor en:

CIENCIAS

RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ

quien presentó una tesis producto de una investigación original cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, IV y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

- APROBAR -

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ
FIRMA DEL INTERESADO

REVISOR



LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

VISTO BUENO



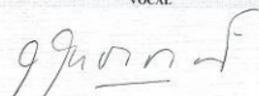
DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTE



DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL



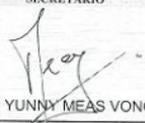
DR. OMAR SOLORZA FERIA

VOCAL



DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR
PARDAVE

SECRETARIO



DR. YUNNY MEAS VONG