

Estudios electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos de óxido de titanio modificado con platino

Por **Francisco Ángel Filippin**

Presentado ante la **Facultad de Matemática, Astronomía y Física** como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

© FaMAF – UNC 2015

Director: **Lucia Avalle**

Co-director: **Elizabeth Santos**



[Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 2.5 Argentina.](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/argentina/)

Resumen

El avance de la tecnología en las celdas de combustible está dirigido al desarrollo de materiales electrocatalizadores con bajo contenido de platino (Pt), dispersándolo en materiales soportes como el carbón y los óxidos metálicos como por ejemplo dióxido de titanio (TiO₂). El titanio (Ti) es un metal resistente a la corrosión debido a la presencia de una película de óxido sobre su superficie formada espontáneamente. El crecimiento del óxido de Ti por anodización tiene las características de un semiconductor tipo n.

En esta tesis se estudió la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre electrodos de óxido de Ti modificado con Pt, en una solución de 0,010M HClO₄ a 25°C. El óxido de Ti fue crecido potenciodinámicamente sobre un sustrato de vidrio/Ti, con un espesor inicial de 1,7 nm a potencial de circuito abierto (electrodo vidrio/Ti/TiO₂). Se empleó la técnica de electrodeposición sobre el sustrato de vidrio/Ti previo al crecimiento del óxido, con el método de potencial constante y a diferentes tiempos de deposición ($1 \leq t_d \leq 10$ segundos). Los electrodos de Ti modificado con Pt fueron estabilizados potenciodinámicamente (electrodos Ti/Pt/TiO₂) y a partir de la integración de la corriente catódica en la región del potencial correspondiente a la desorción del oxígeno se determinó el área de superficie real (AS_r). Para caracterizar los electrodos se usaron técnicas electroquímicas convencionales y de caracterización de superficie, así como microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las imágenes por SEM muestran que a t_d bajos el Pt se encuentra altamente disperso sobre el electrodo Ti/Pt, mientras que el grado de dispersión disminuye a t_d altos. Del análisis por AFM la rugosidad de los electrodos de Ti/Pt con diferentes cantidades de Pt aumenta con el incremento del t_d .

La mejor respuesta electroquímica se obtuvo con el electrodo de Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos), que indicó un potencial de inicio de la RRO de 0,86V vs ENH (electrodo normal de hidrógeno). Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica revelan la estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt, bajo las condiciones experimentales establecidas en la presente tesis.

Palabras claves: titanio, anodización, electrodeposición de platino, reacción de reducción de oxígeno

Abstract

Carbon corrosion is a severe issue limiting the long-term stability of carbon-supported catalysts in fuel cell applications. The titanium dioxide is being discussed as a suitable alternative to replace carbon. The titanium metal is resistant to corrosion because it is covered by a spontaneous oxide film, where anodic oxidation increases the thickness of the oxide, whose main properties correspond to a n-type semiconductor.

This thesis studies the oxygen reduction reaction (ORR) on Ti oxide electrodes modified by Pt in 0.010 M HClO₄ at 25°C. The anodic oxide was potentiodynamically grown from glass/Ti substrates when the open circuit potential reaches a stationary value, and whose initial thickness was 1.7 nm (glass/Ti/TiO₂ electrode).

Pt was electrodeposited on glass/Ti before the anodic oxide growth at constant potential and at deposition times ($1 \leq t_d \leq 10$ seconds). From stabilized current density - potential profiles of Ti/Pt electrodes (Ti/Pt/TiO₂ electrodes) the electrochemical surface area (ASr) was determined by integration of the cathodic current in the potential region assigned to oxygen desorption reaction. The electrode/electrolyte interface was studied by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and conventional electrochemical techniques.

SEM images showed that Pt was highly dispersed at short deposition times, markedly decreasing at longer t_d . AFM results showed that the roughness factor of Ti/Pt samples with different amount of Pt increased as t_d increased.

The highest electrochemical activity was obtained for Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ seconds) electrodes, with an ORR-current onset of 0.86V vs. NHE. The results obtained from cyclic voltamperometry showed Ti oxide remains stable in presence of Pt, under the specific experimental conditions reported in these studies.

Lilia, Sofía y Anna

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis Lucia Avalle y Elizabeth Santos, por su paciencia, dedicación y visión crítica. Por brindarme oportunidades para crecer académica y científicamente y mostrarme siempre el respeto a la ciencia.

A la Dra. Silvina C. Pérez, el Dr. Alberto E. Wolfenson y al Dr. Ramiro Rodríguez, por sus gestiones en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNCo).

A los integrantes del laboratorio 433 y de física de la atmósfera de FaMAF, por facilitar los materiales y las actividades desarrolladas para la ejecución de esta tesis.

A la comisión asesora Dr Carlos Kozameh y el Dr Ezequiel Leiva.

Expreso mi reconocimiento y agradecimiento al departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FaCEyN) de la Universidad Nacional de Catamarca (UNCa), y su plantel docente por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

Al FONCyT, programa de recursos humanos – PRH N°2 y a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNCa por el apoyo financiero del proyecto de tesis.

A mi familia, siempre incondicional, por apoyarme en todo momento a lo largo de mi carrera y comprender mis ausencias.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Índice de tablas	viii
Índice de figuras	ix
Prólogo	1
Capítulo 1: Fundamentos teóricos	4
1.1 Introducción	4
1.2 Reacción de reducción de oxígeno	4
1.2.1 Electroquímica de la reacción de reducción de oxígeno	5
1.2.2 Técnicas electroquímicas usadas para la RRO	8
1.3 Electrocatalizador de Pt para la RRO	9
1.4 Generalidades del óxido de Ti	12
1.4.1 Interfase semiconductor/electrolito	14
1.4.2 Sistema Ti/TiO ₂ para la RRO	17
1.5 Electrodo modificado de Ti	19
1.5.1 Electrodeposición de metales	19
1.5.2 Sistema Ti/Pt/TiO ₂ para la RRO	21
1.6 Objetivos del trabajo	22
Referencias	24
Capítulo 2: Electrodo, celdas e instrumental utilizado	28
2.1 Introducción	28
2.2 Soluciones utilizadas	28
2.3 Celdas electroquímicas	28
2.4 Tipos de electrodos y tratamientos	29
2.5 Técnicas de mediciones electroquímicas	30
2.6 Electrodeposición de Pt	32
2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
2.8 Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)	36
Referencias	41
Capítulo 3: Análisis de superficie de películas de Ti modificadas con Pt. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de fuerza atómica (AFM)	43

3.1 Introducción	43
3.2 Análisis por SEM (Microscopía electrónica de barrido).....	43
3.3 Análisis por AFM (microscopía de fuerza atómica)	48
Referencias	52
Capítulo 4: Caracterización electroquímica del sistema vidrio/Ti/TiO ₂	53
4.1 Introducción	53
4.2 Crecimiento de la película de óxido anódico de Ti	53
4.3 Determinación del espesor del óxido espontáneo de Ti	57
4.4 Estabilización de la película de óxido de Ti.....	61
4.5 Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO ₂	62
Referencias	66
Capítulo 5: Caracterización electroquímica del sistema Ti/Pt/TiO ₂ . Determinación del área de superficie real (<i>ASr</i>)	68
5.1 Introducción	68
5.2 Electrodeposición de Pt sobre electrodos de vidrio/Ti	68
5.3 Comportamiento electroquímico de los electrodos de Ti/Pt/TiO ₂	70
5.4 Método electroquímico para la determinación de <i>ASr</i> de los electrodos de Ti/Pt/TiO ₂	72
5.4.1 Proceso de electroadsorción de hidrógeno sobre Pt policristalino en ácido sulfúrico.....	73
5.4.2 Proceso de electrodesorción de oxígeno sobre Pt policristalino en ácido perclórico.....	75
5.4.3 Proceso de electrodesorción de oxígeno en electrodos de Ti modificado con Pt en ácido perclórico.	77
5.5 Estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt.....	78
Referencias	81
Capítulo 6: Estudio de la reacción de reducción de oxígeno	83
6.1 Introducción	83
6.2 Reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos vidrio/Ti/TiO ₂	83
6.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos Ti/Pt/TiO ₂	87
Referencias	96
Conclusiones y perspectivas para futuras líneas de trabajo.....	98
Conclusiones	98
Líneas de trabajo futuras	99
Apéndice A: voltamperometría cíclica <i>staircase</i> y <i>linear scan</i> sobre electrodo de Pt policristalino en soluciones ácidas.....	100
A.1 Introducción	100

A.2 Sistema Pt policristalino en 0,5M H ₂ SO ₄	101
A.3 Sistema Pt policristalino en 0,01M HClO ₄	102
Apéndice B: Parámetros topográficos por AFM	103
B.1 Nivelación de imágenes	103
B.2 Rugosidad promedio y perfil de altura	104
Referencias	105
Apéndice C: Difractometría de Rayos X (DRX) del sustrato vidrio/Ti.....	106

Índice de tablas

Tabla	Descripción	página
3.1	Parámetro de rugosidad promedio R_a y perfil de altura R_{max} a partir del análisis de las imágenes mostradas en la figura 3.6.	51
4.1	Parámetros electroquímicos de la interfase vidrio/Ti/TiO ₂ en 0,01M HClO ₄ . Espesor de la película de óxido anódico $\Delta d_{\text{óxido}}$ y carga del óxido anódico $Q_{\text{óxido}}$.	56
4.2	Parámetros electroquímicos de la interfase lámina de Ti ⁽¹⁾ , lámina de Ti ⁽²⁾ y vidrio/Ti/TiO ₂ en 0,01M HClO ₄ [8].	58
5.1	Parámetros característicos de los depósitos obtenidos durante diferentes t_d sobre el electrodo vidrio/Ti.	70
5.2	Cargas de desorción de oxígeno $Q_{des}^0 (Ti-Pt)$ de los electrodos de la figura 5.3, área real (AS_r) y factor de rugosidad ($f_r = AS_r / \text{área geométrica}$) de los electrodos Ti/Pt/TiO ₂ a diferentes t_d . Área geométrica de los electrodos 1cm ² .	77
5.3	Carga total formada durante el crecimiento potenciodinámico (óxido anódico de Ti más óxido de Pt), carga de desorción de oxígeno (reducción del óxido de Pt) y carga del óxido anódico de Ti en presencia del Pt.	79
6.1	Estudios electroquímicos de la RRO sobre los electrodos Ti/TiO ₂ , Ti/Pt/TiO ₂ y Pt policristalino en 0,01M HClO ₄ saturado con O ₂ ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C.	92

Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando los caminos posibles para la reacción.	6
1.2	Modelos de adsorción de la molécula de oxígeno. O: átomo de oxígeno; M: átomo de metal.	7
1.3	Estructura de banda de un semiconductor (a) intrínseco y (b) <i>tipo - n</i>	15
1.4	Interfase semiconductor/electrolito, cuando el semiconductor <i>tipo n</i> está en contacto con la cupla <i>redox</i> que tiene al $\bar{\mu}_{e,redox}$ entre el <i>band gap</i> . Situación antes y después del contacto. La flecha muestra la dirección del flujo de electrones antes de establecer el equilibrio.	17
1.5	Elementos característicos sobre una superficie metálica	20
2.1	Celda electroquímica de tres electrodos. ET, electrodo de trabajo; ER, electrodo de referencia; CE, contra electrodo.	29
2.2	Señal de perturbación en una voltamperometría cíclica.	31
2.3	Variación de la corriente durante la electrólisis potencioestática. (a) Función entrada, a potencial constante. (b) Función respuesta $i = f(t)$.	32
2.4	Esquema del procedimiento experimental empleado en la caracterización de los electrodos.	34
2.5	Equipamiento utilizado para la medición con SEM y microanálisis. FaMAF.	36
2.6	Magnitud de deflexión del cantiléver como una función de la distancia entre la punta y la muestra.	38
2.7	Equipamiento utilizado para la medición con AFM. CEMETRO.	39
3.1	Imágenes obtenidas por SEM del sustrato vidrio/Ti previo al crecimiento del óxido anódico. (a) Escala de 200 nm, (b) Escala de 1 μ m.	44

3.2	Imágenes obtenidas por SEM del espesor de la película de Ti sobre un soporte de vidrio. (a) Escala 1 μm , (b) Escala 200 nm.	44
3.3	(a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) mapa del Pt y Ti.	45
3.4	(a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) mapa del Pt y Ti.	46
3.5	(a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) EDS zona del recuadro rojo.	47
3.6	Imágenes obtenidas por AFM (vista 3D) y perfiles de altura. (a) sustrato vidrio/Ti. (b) Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo). (c) Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos). (d) Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos). Región de barrido 100 μm^2 .	50
4.1	VC del electrodo vidrio/Ti/TiO ₂ en 0,01M HClO ₄ saturado con N ₂ ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. El <i>inset</i> muestra un perfil de J vs t. Área geométrica del electrodo 1cm ² . Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente.	54
4.2	Relación lineal del espesor del TiO ₂ con E _f del electrodo de lámina de Ti ⁽²⁾ . Técnica de elipsometría <i>ex situ</i> [8].	58
4.3	Relación masa - espesor del TiO ₂ obtenida desde la carga anódica a diferentes E _f del electrodo de lámina de Ti ⁽²⁾ [8].	59
4.4	VC del electrodo vidrio/Ti/TiO ₂ en 0,01M HClO ₄ saturado con N ₂ ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm ² . Crecimiento del óxido anódico de Ti (primer barrido de potencial, línea negra) y VC registrado luego de la estabilización durante 15 minutos (línea roja) un E _f = 1,85 V vs ENH.	61
4.5	VC del electrodo vidrio/Ti/TiO ₂ en 0,01M HClO ₄ saturado con N ₂ ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm ² . Estado inicial y estado final.	62
4.6	Gráfico de <i>Mott-Schottky</i> de la capa de óxido formada a E _f = 1,85 V vs ENH.	63
5.1	Electrodeposición de Pt sobre sustrato vidrio/Ti a $t_d = 5$ segundos. Cronoamperograma de J vs t. El <i>inset</i> muestra un perfil de J vs t al inicio del experimento. Área geométrica 1,5 cm ² .	69

- 5.2 VC estabilizado en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². Curva (A) electrodo vidrio/Ti/TiO₂ y curva (B) electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos). 71
- 5.3 VC estabilizado de electrodos de Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica de los electrodos 1cm². 72
- 5.4 VC del electrodo de Pt policristalino en 0,5M H₂SO₄ saturado con N₂; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C 74
- 5.5 VC del electrodo de Pt policristalino en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. 76
- 6.1 VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². El óxido de Ti fue previamente crecido potenciodinámicamente. 84
- 6.2 VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². Crecido por oxidación térmica a 450°C durante 60 minutos. 85
- 6.3 Curva catódica J-E de electrodos de vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². Tratados potenciodinámica (línea sólida) y térmicamente (línea discontinua). La línea vertical a rayas ($J_{\text{geo } 0,65\text{V}}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie geométrica. 86
- 6.4 VC de electrodos Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². (a) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo); (b) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos) y (c) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos). 88
- 6.5 Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². (1) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos); (2) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos); (3) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo); (4) vidrio/Ti/TiO₂ potenciodinámico. La línea vertical a rayas ($J_{\text{geo } 0,65\text{V}}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie geométrica. 89

- 6.6 Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; 91
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. (1) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos); (2) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos); (3) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo). Corriente normalizada por el área de superficie real. La línea vertical a rayas ($J_{ASr 0,65V}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie real.
- 6.7 Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; 94
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. (1) Pt policristalino; (2) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos). Corriente normalizada por el área de superficie real. La línea vertical a rayas ($J_{ASr 0,65V}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie real.
- 6.8 Dependencia de la actividad específica en función del t_d . (f_r) factor de rugosidad determinado electroquímicamente, tabla 5.2. (R_a) parámetro calculado a partir del análisis de imágenes por AFM, tabla 3.1. 95

Prólogo

La búsqueda de soluciones sustentables a la crisis energética, tanto a pequeña como a gran escala, se ha convertido en uno de los problemas más urgentes en la forma de reducir nuestra dependencia de las fuentes de energía convencional basada en combustibles fósiles. Los aspirantes más promisorios a reemplazar parcialmente la tecnología basada en la quema de combustibles fósiles son las llamadas fuentes electroquímicas de energía, como las celdas de combustible y las baterías.

De acuerdo con numerosas investigaciones realizadas, una de las tecnologías más prometedoras, es la celda de combustible con membrana de intercambio protónico PEMFC (por sus siglas en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Este tipo de dispositivo electroquímico es considerado una fuente de electricidad alternativa para vehículos eléctricos y aplicación portátil de baja potencia, debida a su elevada densidad de potencia y baja temperatura de operación.

Hay dos tipos de reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de los electrodos de las PEMFCs, la oxidación de hidrógeno en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo. El mejor electrocatalizador para catalizar las reacciones electroquímicas es el platino (Pt). La reacción de oxidación de hidrógeno tiene un sobrepotencial de oxidación bajo y una cinética alta, mientras que, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) presenta una reacción electroquímica muy lenta y conduce a un sobrepotencial más alto en la condición de operación de una PEMFC.

El avance de la tecnología de las celdas de combustible se ha orientado hacia el desarrollo de materiales electrocatalizadores con bajo contenido de Pt, dispersándolo en materiales utilizados como soportes como el carbón (Pt/C) y óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO, SnO_2 , etc). El uso de estos electrocatalizadores como cátodos en las PEMFCs, disminuye los costos que representa el uso del Pt.

El titanio (Ti) es un material termodinámicamente estable ante la corrosión, debido a la presencia de una película de óxido pasiva sobre su superficie formada espontáneamente. La película de óxido pasiva está compuesta de dióxido de titanio (TiO_2) que puede ser formada por oxidación térmica o por anodización; éstas presentan características de un semiconductor tipo-n.

La estabilidad química y las propiedades electroquímicas de películas de TiO_2 son fuertemente dependientes de sus procesos de preparación. Es necesario un estudio minucioso de estas propiedades para proponer al Ti como un sustrato para materiales electrocatalizadores. La deposición de un metal noble como el Pt sobre el sustrato de Ti conduce a un “electrodo de Ti modificado”.

La incorporación de un semiconductor como el TiO_2 en el cátodo presenta mayor estabilidad electroquímica que los catalizadores de Pt/C. Al parecer, el TiO_2 aumenta la dispersión del Pt evitando la aglomeración de las partículas, lo cual se refleja en una mayor estabilidad térmica y una disminución en la corrosión.

Este trabajo de tesis está enfocado en estudios electroquímicos de la RRO sobre electrodos de Ti modificado con Pt. Durante el desarrollo del trabajo se utilizó un sustrato de vidrio recubierto por una lámina delgada de Ti y se realizó su modificación por la electrodeposición de Pt. La película de óxido fue crecida anódicamente y el depósito de Pt se realizó previo al crecimiento del óxido. Los electrodos de vidrio/Ti/ TiO_2 y su modificación con el metal noble Ti/Pt/ TiO_2 , son caracterizados por técnicas electroquímicas convencionales en soluciones ácidas diluidas.

En el primer capítulo de esta tesis, se presentan los fundamentos teóricos de la electroquímica de la RRO, generalidades del óxido de Ti y su modificación por deposición de metales, además, una descripción breve de la interfase semiconductor/electrolito. Asimismo, se muestra una revisión de los antecedentes bibliográficos de los sistemas estudiados y los objetivos de la tesis.

En el capítulo 2 se incluye el desarrollo experimental de los electrodos, celdas e instrumental utilizado. Se describe la metodología desarrollada para la deposición de Pt y los fundamentos de las diversas técnicas de análisis superficial.

En el capítulo 3 se muestra el análisis de superficie de películas de Ti modificadas con Pt, previo al crecimiento del óxido anódico, con la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscopy*) y por microscopía de fuerza atómica AFM (del inglés, *Atomic Force Microscopy*).

En el capítulo 4 se describe la caracterización electroquímica del sistema vidrio/Ti/ TiO_2 . La determinación del espesor del óxido espontáneo y las propiedades electrónicas del óxido anódico, son consideradas en este capítulo.

En el capítulo 5 se realizó la caracterización electroquímica del sistema Ti/Pt/TiO₂ y se determinó el área de superficie real a fin de normalizar la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti modificados con Pt.

En el capítulo 6 se presentan los resultados de la RRO sobre los electrodos de vidrio/Ti/TiO₂ y Ti/Pt/TiO₂. La corriente cinética de la RRO es normalizada por el área geométrica y por el área de superficie real. De esta manera, los resultados se comparan con un catalizador de Pt policristalino evaluado en las mismas condiciones de trabajo.

Finalmente, se enumeran las conclusiones principales de esta tesis, perspectivas para futuras líneas de trabajo y los principales aportes. Finalmente, se incluye en los apéndices ciertos procedimientos utilizados durante el desarrollo del trabajo.

Capítulo 1: Fundamentos teóricos

1.1 Introducción

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de la electroquímica para la RRO, así como una breve introducción sobre los óxidos, óxidos metálicos semiconductores y sus características. Posteriormente, se discute el óxido de Ti y sus propiedades, además, de su modificación por deposición de metales. Conjuntamente, se describe la interfase semiconductor/electrolito, dando un encabezamiento teórico. Al final del capítulo se propone una breve discusión de los antecedentes bibliográficos de los sistemas estudiados.

1.2 Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones electrocatalíticas más estudiadas debido a su papel en la conversión de energía electroquímica, probablemente después de la reacción de oxidación anódica del hidrógeno. La reducción de oxígeno es usada para generar energía en celdas a combustibles, baterías metal-aire y, además, juega un papel importante en la corrosión [1-4].

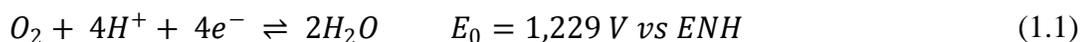
La electroquímica del oxígeno (su reducción a agua y desprendimiento a partir del agua) son procesos lentos. La irreversibilidad de la RRO en el electrodo conduce a pérdidas de tensión en la celda e impone restricciones en las densidades de corriente. Esto hace que cualquier celda de combustible utilice el oxígeno de manera ineficiente. De este modo, las celdas de combustible de oxígeno/hidrógeno entregan un voltaje a circuito abierto del orden de 0,8 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), diferente del valor termodinámico teórico de 1,2 V vs ENH. Este voltaje de celda no ha mejorado en las últimas décadas. Energéticamente el camino más deseable para que se lleve a cabo la RRO es la ruta directa de 4-electrons para formar agua, ya que al no haber reacciones paralelas, todo el potencial se emplea en una sola reacción. Para lograr estos objetivos se ha tenido que recurrir a electrodos de metales preciosos con área superficial grande que, en general, tienen una vida limitada [5,6]. El interés por la RRO para su aplicación en las PEMFCs, se debe a que dicha reacción es aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de

oxidación del hidrógeno. Por tal motivo, se ha investigado un amplio intervalo de materiales y una gran variedad de electrolitos acuosos.

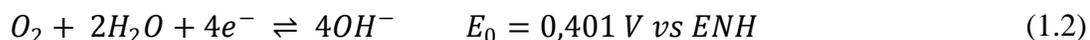
1.2.1 Electroquímica de la reacción de reducción de oxígeno

El mecanismo de la RRO es complicado e involucra varios intermediarios dependiendo del material electrocatalítico, tipo de electrolito y tamaño de partícula entre otros [7,8].

En soluciones ácidas la reacción general es:



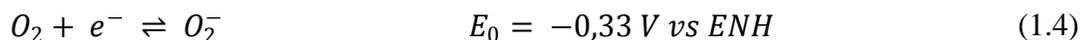
Y en soluciones alcalinas:



Además de la reducción completa, existe un mecanismo de reacción alternativo en el que se forma peróxido de hidrógeno. En soluciones ácidas, la reacción general es:



En soluciones fuertemente alcalinas o en disolventes orgánicos, el oxígeno se reduce vía transferencia de un solo electrón para dar iones superóxido:



De las ecuaciones (1.1) a (1.4), los caminos de reducción con la transferencia de 4, 2 y 1 electrones tienen un significado único, dependiendo de las aplicaciones. En los procesos de celdas de combustibles, la vía directa de 4-electrones es altamente preferida. La reducción a través de 2-electrones se usa en la industria para la producción de peróxido de hidrógeno y

la reducción a través de 1-electrón es de gran importancia en el estudio del mecanismo de la RRO [9,10].

La reacción total puede ser representada por el esquema dado en la figura 1.1 mostrando la reactividad del oxígeno en medio ácido y agua como solvente.

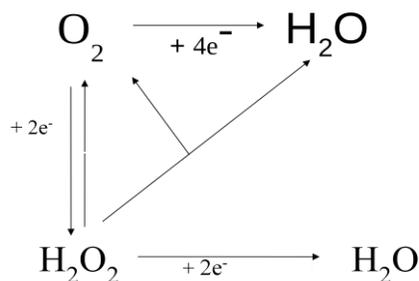


Figura 1.1: Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando los caminos posibles para la reacción.

Una ruta directa implica 4-electrones y compete con un camino indirecto vía peróxido de hidrógeno. El intermediario, H_2O_2 , puede escapar hacia la solución o descomponerse catalíticamente en H_2O y O_2 sobre la superficie del electrodo, de modo que, la eficiencia general es reducida en gran medida [11]. La transferencia simultánea de 4, o incluso de 2-electrones, es poco probable y la reacción total debe contener varias etapas. Hay un desacuerdo sobre los mecanismos propuestos para la RRO en electrolitos acuosos, incluso el Pt en solución ácida que es el caso más investigado, como el valor del coeficiente de transferencia o el orden de la reacción con respecto al oxígeno [6]. La RRO es muy sensible a la estructura de la superficie del electrodo y generalmente no toma lugar en una superficie metálica al descubierto, sino por el contrario, ocurre sobre un electrodo que está al menos parcialmente cubierto con especies de oxígeno.

La presencia de especies de oxígeno tiene un gran efecto sobre la reducción de O_2 . Esto es uno de los aspectos fundamentales para el estudio de la RRO, en donde el estado de la superficie del electrodo es un factor definitivo en el mecanismo de dicha reacción [6]. En la mayoría de los metales la etapa determinante de la velocidad a la que se transfieren los electrones desde el electrodo a las especies reactantes o viceversa es la transferencia del primer electrón, el cual puede ocurrir a través de la ecuación (1.4). El ión superóxido (O_2^-)

puede sólo ser un intermediario adsorbido de corta duración, dado que no es estable en el seno de la solución.

La RRO sobre electrocatalizadores en contacto con electrolitos acuosos, requiere que la molécula de oxígeno interactúe con un centro activo en la superficie del electrodo para que la reacción proceda a velocidades razonables. Estos centros activos poseen mayor actividad que el resto y pueden representar sólo una pequeña fracción del número total de sitios de adsorción en la superficie. Los posibles modelos de reacción, para la RRO, se presentan en la figura 1.2. De acuerdo con este esquema para la interacción de la molécula de oxígeno en la superficie del electrocatalizador (adsorción) se han planteado tres modelos principales: i) de Griffith; ii) de Pauling y iii) de puente de oxígeno.

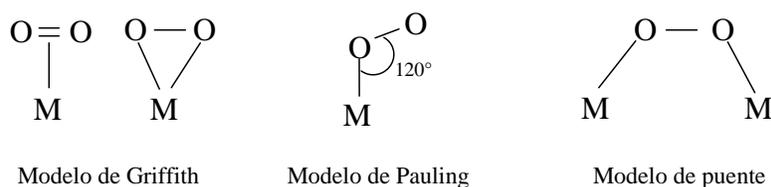


Figura 1.2: Modelos de adsorción de la molécula de oxígeno. O: átomo de oxígeno; M: átomo de metal.

Los modelos de Griffith y de puente de oxígeno siguen preferentemente la ruta directa de 4-electrones, mientras que el modelo de Pauling favorece la trayectoria de 2-electrones dando como producto H_2O_2 [12]. El modelo de Griffith involucra una interacción lateral de la molécula de oxígeno con un centro activo en la superficie del metal. Esta interacción produce un incremento de la longitud O-O, por lo tanto, una disminución en la energía de enlace.

Pauling propuso que la molécula de O_2 interactúa de modo que un átomo de oxígeno queda frente a un átomo de metal, formando un ángulo M-O-O de aproximadamente 120° . A continuación, ocurre una transferencia parcial de carga formando los intermediarios superóxido y peróxido.

En el modelo de puente de oxígeno se produce directamente una apertura de la doble ligadura de la molécula de O_2 . La formación de la estructura puente depende del espacio entre los átomos del metal en la red superficial.

De acuerdo con Arvia et al. [5] es poco probable que exista una interacción tipo Griffith durante la electroreducción del oxígeno sobre un electrodo. Es más probable una estructura tipo Pauling como precursora en la RRO y que la adsorción del oxígeno sobre un sitio activo ocurra con transferencia de densidad electrónica desde el metal al oxígeno, para dar estados semejantes al superóxido o peróxido. En un estudio teórico de mecanismos de la RRO se encontró que para una superficie Au (100), en medio alcalino, la transferencia del primer electrón es la etapa determinante de la velocidad. La interacción electrónica de esta superficie con el oxígeno es débil y los efectos de la banda d, que dominan la catálisis en medio ácido, no tiene efecto en medio alcalino. El camino favorecido conduce directamente al ión O_2^- adsorbido [13].

1.2.2 Técnicas electroquímicas usadas para la RRO

Las técnicas que se utilizan con más frecuencia para los estudios de la RRO son la voltamperometría cíclica y el electrodo de disco rotatorio (RDE, del inglés *Rotating Disk Electrode*).

La voltamperometría cíclica es la técnica más usada en electroquímica. Con esta técnica se realiza un barrido en potencial desde un valor inicial hasta un valor predeterminado donde se invierte el sentido del barrido. Puede proporcionar rápidamente información cualitativa sobre los catalizadores y las reacciones electroquímicas. El potencial de inicio (*onset*) de la RRO y la corriente máxima demuestran la actividad catalítica de un catalizador [14]. El voltamograma cíclico (VC) es la curva corriente – potencial obtenida mediante la técnica por voltamperometría cíclica. Generalmente la voltamperometría cíclica se utiliza para activar la superficie de los catalizadores y estimar el área activa de materiales a base de Pt, determinando el área bajo la curva de un VC en la región de adsorción – desorción de hidrógeno.

El RDE es una técnica electroquímica utilizada para estudiar el mecanismo y la cinética de las reacciones electroquímicas, se basa en un diseño experimental que provee al sistema un régimen de transporte de masa, donde el flujo de las especies desde y hacia la superficie del electrodo es conocido y controlado de una forma muy precisa. La velocidad de transporte de masa es uniforme y a medida que el electrodo rota, se establece un flujo convectivo en la solución. La rotación del electrodo produce un efecto de transporte de masa en dirección

perpendicular al disco. Un proceso electroquímico controlado por un régimen de difusión estacionaria se describe por medio de la ecuación de Koutecky-Levich [15]. Esta ecuación representa una relación lineal entre la densidad de corriente total (aporte por transferencia de carga más el aporte por transferencia de masa) y la velocidad angular de rotación del electrodo. La transferencia de carga y el transporte de masa son procesos sucesivos y el más lento de ellos determina la velocidad global de reacción. Las ecuaciones electroquímicas de transferencia de carga usadas para la RRO son las ecuaciones de Butler-Volmer y la ecuación de Tafel. Estas ecuaciones muestran una relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial y permiten determinar los parámetros cinéticos como, la densidad de corriente de intercambio (medida del flujo de electrones entre el electrodo y las especies reactantes) y las pendientes de Tafel (velocidad del proceso) [16].

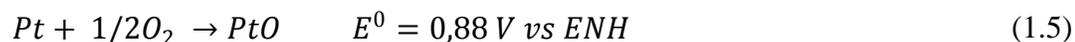
1.3 Electrocatalizador de Pt para la RRO

El estudio electroquímico de la RRO depende de los parámetros geométricos y electrónicos del material electrocatalizador y un aspecto importante es la interacción con los sitios activos o sitios de adsorción del catalizador. Varios sistemas se han investigado para la RRO sobre metales. Desde este punto de vista, los metales se dividen en dos grandes grupos. La clasificación está relacionada con la actividad del metal para reducir el oxígeno a H_2O o a H_2O_2 [17]. En el primer grupo se incluye al Pt [18], Rh [19] y Pd [20], donde el proceso de la RRO da preferentemente agua como producto final. Las curvas de polarización catódicas de estos metales se caracterizan por una sola onda con la corriente límite de difusión cercana a la de un proceso de 4-electrones. En el segundo grupo se encuentran los metales que reducen el oxígeno para dar como producto peróxido de hidrógeno (por ejemplo el Hg [21] y el Au [22]).

Un proceso decisivo para determinar el rendimiento del catalizador es la formación de especies oxigenadas adsorbidas O_{ads} (oxígeno adsorbido) y OH_{ads}^- (hidróxido adsorbido), originadas en el electrolito acuoso y/o en la reacción en sí [23]. En el proceso de adsorción de las especies oxigenadas con el metal, una interacción fuerte dificulta la salida de las especies y, por lo tanto, disminuye el número de sitios activos reduciendo la actividad catalítica. La máxima actividad electrocatalítica se observa en metales con adsorción no demasiado fuerte, como el Pt y Pd. Menor actividad catalítica presentan aquellos metales

que muestran una adsorción fuerte como el Ir, Cu, Rh, Ni, Ru y Co o una adsorción débil con las especies oxigenadas, en el caso de la Ag y Au [24].

Como ya mencionamos, el potencial termodinámico de la RRO (1,23 V vs ENH) es tan alto que no hay materiales de electrodo que puedan permanecer puros. A este potencial los materiales de electrodo experimentan la oxidación, cambiando sus propiedades de superficie. En Pt y a potencial alto, se produce la siguiente reacción [12]:



Por lo tanto, la superficie del platino, en presencia de O₂ es una mezcla de Pt y de PtO. De esta manera, un potencial a circuito abierto (OCP, del inglés *open circuit potential*) de 1,23 V vs ENH es raramente observado debido a la formación del PtO. El potencial de electrodo puede desempeñar un papel significativo en el cambio de estructura superficial de platino en presencia del O₂. A potenciales más altos (> 0,8 V vs ENH) la superficie del electrodo es una mezcla de Pt y PtO, mientras que, a potenciales más bajos, la superficie de platino es pura. Por lo tanto, no se espera que la cinética de la RRO sobre Pt sea la misma en diversos intervalos de potencial. En general, dos pendientes de Tafel son observadas para la RRO en una superficie del electrodo de Pt. Una pendiente baja de Tafel corresponde a la superficie de Pt cubierta con un óxido, y una pendiente alta se relaciona a una superficie limpia de Pt [25]. La diferencia en las pendientes de Tafel indica que el mecanismo, en una superficie de Pt/PtO es diferente que en una superficie de Pt puro. En una superficie de Pt/PtO, la etapa determinante de la velocidad es el procedimiento de 2-electrones (potencial alto y densidad de corriente baja). Sin embargo, en una superficie de Pt puro, la transferencia del primer electrón es la etapa determinante de la velocidad (potencial bajo y densidad de corriente alta).

El Pt, no soportado, es termodinámicamente inestable y debido a su alta energía superficial tiende a aglomerarse disminuyendo la energía superficial. No obstante, cuando el Pt se soporta sobre carbón activado se logra la separación de estas partículas. En la actualidad, el Pt soportado en carbón es el electrocatalizador que presenta mayor actividad electrocatalítica y eficiencia para la RRO en las PEMFCs en comparación con otros metales puros.

Ave Sarapuu et al. [26] estudiaron la reducción electroquímica del oxígeno sobre electrodos de película delgada de Pt en soluciones ácidas, usando los métodos de RDE y VC. Las películas delgadas de Pt (0,25 a 0,20 nm de espesor) fueron preparadas por evaporación al vacío sobre un sustrato de carbón vítreo. La actividad específica para la RRO fue mayor en ácido perclórico (0,1M HClO₄) y disminuyó con la reducción del espesor de la película. En ácido sulfúrico (0,05M H₂SO₄), la actividad específica de la RRO fue independiente de la carga del Pt. Estos autores observaron cambios en la pendiente de Tafel a diferentes intervalos de densidad de corriente, para todos los electrodos en ambas soluciones ácidas, lo que indica que el mecanismo de reducción de oxígeno es el mismo para los electrodos de película delgada como para el Pt en el seno de la solución.

La influencia del tamaño de partícula y de la naturaleza del electrolito para la actividad de la RRO sobre electrodos de Pt fue estudiada por Markus Nesselberger et al [27]. Los autores utilizaron tres electrolitos diferentes: dos soluciones ácidas (HClO₄ y H₂SO₄) y una solución alcalina (KOH, hidróxido de potasio). Encontraron que la relación entre la actividad catalítica de la RRO y el tamaño de partícula es independiente de la naturaleza y composición del electrolito, disminuyendo desde el material catalizador de Pt policristalino, a partículas de Pt sin utilizar soporte y a nanopartículas de Pt de alta área superficial utilizando carbono como soporte.

La oxidación superficial electroquímica del carbón Vulcan XC-72, comúnmente usado en una PEMFC, fue estudiada por Kangasniemi et al [28]. Los experimentos fueron realizados siguiendo un tratamiento potencioestático a potenciales entre 0,8 y 1,2 V vs ENH, en una solución de 1M H₂SO₄ a 65°C. Estos autores informaron la degradación y corrosión del carbón Vulcan XC-72 bajo las condiciones de una PEMFC simulada. En tales situaciones, la corrosión del carbono puede presentarse disminuyendo el rendimiento del cátodo y es un factor importante en la determinación de la inestabilidad en una PEMFC a largo plazo.

Una alternativa para obtener soportes más estables térmica y electroquímicamente para el Pt son los óxidos semiconductores (TiO₂, ZrO₂, WO₃, CeO₂, SnO₂, etc.), los cuales teóricamente tienen una baja energía libre de Gibbs de oxidación, lo que los hace materiales resistentes a la corrosión en medio ácido. Específicamente, el TiO₂ (dióxido de titanio) es uno de los óxidos semiconductores más utilizados para su aplicación como nuevo soporte, altamente resistente a la oxidación, en las PEMFCs.

1.4 Generalidades del óxido de Ti

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a semiconductores, metales y superconductores. En una estructura aislante típica un *band gap* de energía se encuentra entre la banda de valencia (ocupada), formada principalmente por estados de oxígeno y la banda de conducción (vacía), compuesta por estados metálicos. Un *band gap* grande indica una estabilización alta de los niveles de oxígeno y una desestabilización de los niveles metálicos que corresponde a materiales inertes, tradicionalmente, (MgO, SiO₂, Al₂O₃). Por el contrario, el *band gap* pequeño está asociado con una reactividad alta, los niveles de oxígeno en la banda de valencia se encuentran desestabilizados y los niveles metálicos están estabilizados (TiO₂, SnO₂, V₂O₅).

Los sistemas más reactivos como TiO₂ y SnO₂ (dióxido de estaño) son óxidos semiconductores, con un *band gap* aproximadamente de 3 eV, que pueden ganar o perder oxígeno. En otras palabras, tienen una deficiencia de oxígeno ajustable debido a las vacantes del mismo [29-31].

El Ti es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47,88 gmol⁻¹ y una configuración electrónica de 3d²4s². La capa *d* incompleta hace del Ti un elemento reactivo que puede adoptar las valencias +2,+3 y +4. Además, se destaca la gran solubilidad que presenta el oxígeno en Ti, dando lugar a una formación de óxidos muy extensa [32-34]. Por lo tanto, el Ti es un metal intrínsecamente activo y exhibe considerable afinidad hacia el oxígeno por lo que, cada vez que la superficie del metal se expone al aire, o a cualquier ambiente que contiene oxígeno disponible, se forma una delgada película superficial de óxido. El óxido formado espontáneamente es amorfo a temperatura ambiente y tiene un espesor de 1 a 6 nm [35].

La reactividad de los óxidos metálicos es diferente a la de los metales puros por su naturaleza. La presencia de dos iones con diferente electronegatividad suministra propiedades ácido-base. Los cationes (metales) son desprovistos de electrones y presentan un carácter ácido de Lewis (ión aceptor de pares electrónicos), mientras que, los aniones (oxígeno) con exceso de electrones tienen un carácter básico de Lewis (ión dador de pares electrónicos). Tales propiedades, ácido-base, no están presentes en los sistemas metálicos puros. Sin embargo, el comportamiento químico de los óxidos metálicos, no es solo

gobernado por su carácter ácido-base sino que, además, depende de la habilidad para intercambiar electrones con un *par* químico [29].

Un mecanismo *redox* implica el intercambio de electrones entre sustrato y adsorbato. Para que este proceso se produzca, la transferencia de electrones debe ser posible, de modo que el adsorbato y la superficie se comporten como una cupla oxidación/reducción (cupla *redox*). Si la transferencia del electrón ocurre desde el sustrato hacia el adsorbato, para un solo grupo electronegativo, la superficie puede ser oxidada. Cuando la transferencia del electrón ocurre desde el adsorbato a la superficie, la superficie se reduce. Un ejemplo, es la adsorción de hidrógeno (adsorbato) sobre el óxido de Ti (sustrato), donde grupos OH⁻ son formados en la superficie con la reducción del sitio Ti⁴⁺ a Ti³⁺.

Una amplia variedad de métodos han sido utilizados para el crecimiento de las películas de TiO₂. Éstos incluyen deposición de capa atómica [36], pulverización catódica [37], técnica sol-gel [38], evaporación térmica [39], oxidación térmica y anodización [40].

El crecimiento de las películas de óxido por anodización [35,41] se realiza esencialmente de tres formas, i) modo de crecimiento galvanostático, según el cual una corriente constante fluye a través de la celda electroquímica; ii) modo de crecimiento potencioestático, un potencial constante se aplica al ánodo y iii) modo de crecimiento combinado. En este punto, una corriente constante fluye desde la celda hasta que el potencial del ánodo llega a un valor predefinido, luego, el potencial se mantiene por un período de tiempo determinado.

Asimismo, una perturbación potenciodinámica puede ser usada para formar películas de óxido sobre el Ti. Este modo de crecimiento se basa en ciclos de potencial repetitivos dentro de una ventana de potencial [42,43].

El Ti tiene las características de los metales válvula donde la película de óxido no es fácilmente reducible sobre su superficie. El crecimiento de las películas anódicas, generalmente irreversible, ocurre con una estequiometría fija bajo una intensidad de campo eléctrico y una densidad de corriente descrita por el modelo físico de conducción de campo alto [44]. En este modelo la intensidad del campo eléctrico depende de la caída del potencial a través de la película del óxido y del espesor del óxido. La naturaleza de la solución (solute + solvente) y su pH afectan la estabilidad, composición y espesor de las películas de óxido crecidas anódicamente. La oxidación electroquímica de Ti ha sido examinada en diferentes medios electrolíticos, utilizando diferentes técnicas, tales como la

anodización y voltamperometría cíclica. Durante la oxidación anódica diferentes tipos de óxidos de Ti (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 y Ti_3O_5) se forman sobre la superficie del Ti, donde el TiO_2 es la película de óxido más estable y se encuentra con mayor frecuencia. Las propiedades del óxido dependen del método de preparación y la técnica de voltamperometría se utiliza para formar películas de óxido en metales válvula [45].

1.4.1 Interfase semiconductor/electrolito

Los estados electrónicos en un semiconductor perfecto están deslocalizados como en los metales y hay bandas de energías electrónicas permitidas. En los semiconductores las bandas que llevan corriente no se superponen como lo hacen en los metales. Estos son separados por el *band gap* y el nivel de Fermi se encuentra justo en este *gap*, ver figura 1.3a.

El nivel de Fermi, en un semiconductor puro o intrínseco, se encuentra cerca del centro de la banda prohibida. A temperatura ambiente unos pocos electrones son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando vacantes de electrones o huecos (denotado por h^+). La corriente eléctrica es transportada por los electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.

La energía E_g del *band gap* de los semiconductores están en el orden de 0,5 a 2 eV (por ejemplo 1,12 eV para el Si y 0,67 eV para el Ge, a temperatura ambiente) y, consecuentemente, la conductividad de los semiconductores intrínsecos es baja. Esto puede ser mejorado por dopaje, que es la introducción controlada de impurezas adecuadas. Hay dos tipos de dopantes: *donantes* y *aceptores*. Los primeros tienen estados electrónicos localizados con energías inmediatamente por debajo de la banda de conducción y pueden donar sus electrones elevando el nivel de Fermi hacia el borde inferior, figura 1.3b. Los semiconductores con un exceso de *donantes* son de *tipo - n*, los electrones constituyen los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios. Por el contrario, los segundos tienen estados vacíos justo por encima de la banda de valencia, pueden aceptar un electrón desde esta banda y, por lo tanto, inducir huecos. En consecuencia, el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia, constituyéndose en un semiconductor de *tipo p*, donde los huecos son los portadores mayoritarios [46].

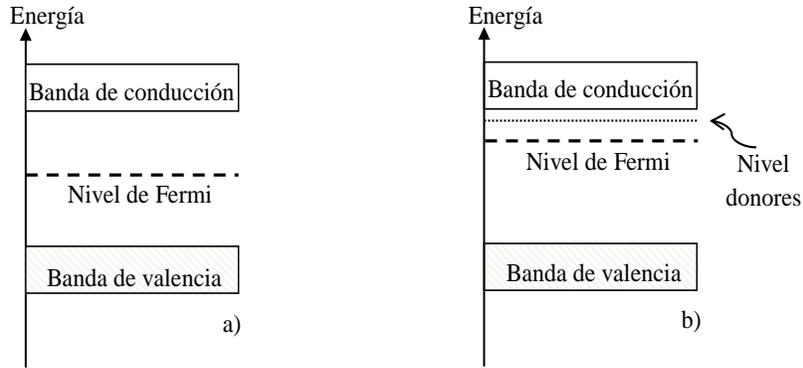


Figura 1.3: Estructura de banda de un semiconductor (a) intrínseco y (b) *tipo - n*

En termodinámica el potencial químico de una especie i es definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T} \quad (1.6)$$

Donde G es la energía de Gibbs de la fase en consideración, P es la presión, T la temperatura y N_i el número de partículas de las especies i . Por lo tanto el potencial químico es el trabajo necesario para agregar una partícula al sistema a temperatura y presión constante.

Si las partículas de las especies i en la ecuación (1.6) se cargan, se habla de un potencial electroquímico y se escribe $\bar{\mu}_i$. Las condiciones de equilibrio termodinámico habituales están en términos de $\bar{\mu}_i$. Por ejemplo, si una especie i se encuentra presente tanto en una fase α y en una fase β , y la interfase entre α y β es permeable a i , entonces $\bar{\mu}_{i\alpha} = \bar{\mu}_{i\beta}$ en el equilibrio. El potencial electroquímico tiene dos contribuciones, de allí su nombre, una contribución eléctrica y una química:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T} = \mu_i + z_i q_e \Phi \quad (1.7)$$

Donde z_i es el número de cargas de la especie i , q_e la carga del electrón y Φ el potencial eléctrico. A temperatura cero los electrones en un sólido ocupan los niveles de energía más bajos compatibles con el principio de exclusión de Pauli y, el nivel de energía más alto ocupado es el nivel de Fermi, E_f .

Para los metales el E_f y el $\bar{\mu}_i$ son idénticos a $T = 0$, dado que cualquier electrón que se agrega al sistema debe ocupar el E_f . A temperatura finita el E_f y el $\bar{\mu}_i$ difieren por un término de $(kT)^2$, que es generalmente una fracción porcentual y, por lo tanto, insignificante para la mayoría de los casos.

En electroquímica el semiconductor (fase I) está conectado a un electrolito (fase II). En el equilibrio el potencial electroquímico de los electrones ($\bar{\mu}_e$) de las dos fases, debe ser igual.

$$\bar{\mu}_e(I) = \bar{\mu}_e(II) \quad (1.8)$$

$$\bar{\mu}_e(I) = E_f(I) \quad (1.9)$$

Para un metal, el negativo de la función de trabajo permite la posición del E_f respecto al vacío fuera del metal. Del mismo modo, el negativo de la función de trabajo en una reacción electroquímica se refiere como el nivel de Fermi E_f (*redox*) de esta reacción, medido respecto al vacío; en este contexto el E_f se emplea como sinónimo del $\bar{\mu}_e$. Si este punto de referencia se usa para el metal y la cupla redox, la condición de equilibrio para la reacción redox es: $E_f(\text{metal}) = E_f(\text{redox})$.

Cuando el semiconductor y la solución *redox* se ponen en contacto, sus niveles de Fermi deben coincidir en el equilibrio. Si difieren inicialmente, la transferencia de carga debe tener lugar entre estas fases para eliminar la disparidad en los niveles de Fermi. Por ejemplo, en un semiconductor tipo n, el E_f se encuentra por encima del $\bar{\mu}_{e,\text{redox}}$ de la solución, como se muestra en la figura 1.4. Para eliminar la diferencia en las energías de Fermi, los electrones fluirán desde el semiconductor hasta la solución. Por lo tanto, el semiconductor adquirirá una carga positiva y la solución será cargada negativamente.

En el caso de los semiconductores dopados moderadamente, la densidad de estados disponibles en la superficie no es suficiente para dar lugar a cargas excedentes. Por lo tanto,

las cargas serán distribuidas dentro de la región del semiconductor, a una distancia aproximadamente del orden de 20 a 30 Å. Esta región es llamada *región de carga espacial*.

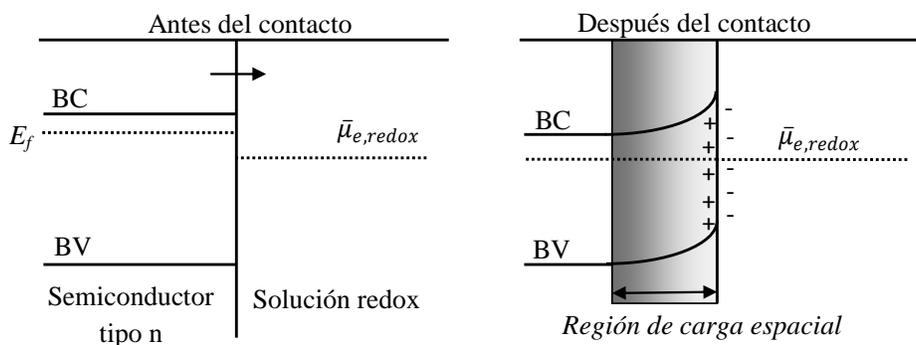


Figura 1.4: Interfase semiconductor/electrolito, cuando el semiconductor *tipo n* está en contacto con la cupla *redox* que tiene al $\bar{\mu}_{e,redox}$ entre el *band gap*. Situación antes y después del contacto. La flecha muestra la dirección del flujo de electrones antes de establecer el equilibrio.

El campo eléctrico resultante en la *región de carga espacial* afecta la energía local de los electrones. En el semiconductor, el $\bar{\mu}_e$ difiere en la *región de carga espacial* y en el seno del semiconductor. Este fenómeno se conoce como doblamiento de bandas, porque las mismas se curvan. En la figura 1.4, las bandas se doblan hacia arriba cuando la superficie del sólido es enriquecida con huecos y despoblada de electrones. El grado de doblamiento de las bandas es directamente afectado por la aplicación de un potencial externo, por tanto las cargas se moverán de acuerdo con dicho campo [47,48].

1.4.2 Sistema Ti/TiO₂ para la RRO

La RRO sobre el óxido de Ti formado anódicamente en soluciones ácidas, neutras y alcalinas fue estudiado por S.V. Mentus [49] en un electrodo de Ti/TiO₂ a temperatura ambiente. Mediante el uso de la voltamperometría cíclica observó, en soluciones oxigenada, que la RRO se lleva a cabo en el Ti/TiO₂ en todas las soluciones estudiadas. También afirmó que para cada valor de pH, la reducción de oxígeno precede al desprendimiento del hidrógeno y el potencial en el cual inicia la RRO cambia hacia valores

más negativo con el aumento del pH. Sin embargo, en este trabajo no considera el espesor del óxido espontáneo del Ti previo al crecimiento del mismo potenciodinámicamente.

Jim-Hwan Kim et al. [50] investigaron catalizadores de óxido de Ti para la RRO en láminas de Ti, preparada por el tratamiento térmico en el intervalo de temperatura entre 600 y 1000°C. Se percibieron de los voltamogramas cíclicos diferentes actividades catalíticas para la RRO del óxido de Ti, bajo las condiciones del tratamiento térmico. Los resultados mostraron que los catalizadores tratados térmicamente, alrededor de 900°C, expusieron una mayor actividad catalítica que los efectuados a otras temperaturas, alcanzando una densidad de corriente y un potencial de inicio de la RRO mayor que el resto de los electrodos. Estos autores encontraron que la condición de tratamiento térmico cambia el estado de oxidación, la estructura cristalina y la función trabajo de los catalizadores. Han establecido que los catalizadores de óxido de Ti fueron química y electroquímicamente estables en medio ácido.

En la búsqueda de catalizadores catódicos de bajo costo Yoshio Takasu et al. [51] utilizaron electrodos óxidos de metal válvula (Ti/TiO_x, Ti/ZrO_x y Ti/TaO_x), preparados sobre una placa de Ti a 450°C y medidos en una solución de 0,1M HClO₄ a 60°C. Por medio de la técnica de voltamperometría cíclica observaron la actividad catalítica para la RRO en todos los electrodos, donde el electrodo Ti/TiO_x mostró mayor potencial de inicio de la RRO que el resto de los electrodos.

Tammeveski et al. [52] discutieron la caracterización electroquímica de electrodos de Ti y TiO₂ (preparado por descomposición térmica) en una solución alcalina. Por tanto, informaron que el comportamiento electroquímico del electrodo de Ti recién pulido para la RRO difiere marcadamente del electrodo de Ti cubierto por el TiO₂, con un cambio en el potencial de inicio de la RRO, hacia valores más negativos. Clechet et al. [53] atribuyen que la RRO procede en la superficie del TiO₂ a sobrepotenciales muy pronunciados en solución ácida y alcalina. Por otro lado, Baez et al. [54] discutieron que los electrodos de Ti/TiO₂ formados térmica y anódicamente no son considerados buenos catalizadores para la RRO. Sin embargo, Trasatti [55] considera al TiO₂ como un compuesto útil en electrocatalisis, considerando que se usa como un soporte de electrocatalizador, puede mejorar su actividad catalítica en función del efecto de interacción soporte/metal.

1.5 Electrodo modificado de Ti

La deposición de metales extraños sobre sustratos M/MO_x (donde M es un metal válvula y MO_x es el óxido metálico), dan lugar a electrodos modificados. Una comparación de varias modificaciones de Ti y otros electrodos de metales válvula, han sido previamente descritos por Schultze et al. [56,57]. Estas modificaciones producen cambios tanto en las propiedades eléctricas como en las catalíticas sobre los sustratos M .

Un tipo interesante de modificaciones consiste en el dopado de óxidos de metales válvula con metales nobles. Esto puede obtenerse utilizando diferentes procedimientos ya sea, por implantación de iones de una película de óxido formada electroquímicamente, evaporación al vacío, deposición no electrolítica (autocatalítica) o por electrodeposición.

Estos dos procesos, electrodeposición y deposición no electrolítica, constituyen la deposición electroquímica. En cualquiera de los dos casos nuestro interés es un electrodo de metal en contacto con una solución iónica acuosa. La morfología de los electrodos modificados puede ser caracterizada por microscopía electrónica de barrido o por microscopía de fuerza atómica.

1.5.1 Electrodeposición de metales

En la electrodeposición de metales un ion metal M^{n+} es transferido desde la solución hasta la red del metal iónico [58]. Una representación simplificada atomista de este proceso es:



Esta reacción es acompañada por la transferencia de n electrones desde la fuente de electrones externo (fuente de alimentación) por el gas de electrones del metal M .

Mediante la presentación de la estructura inicial $M^{n+}(\text{solución})$, y el estado final, $M^{n+}(\text{red})$, pueden observarse procesos atómicos que constituyen la electrodeposición, ecuación (1.10). Dado que los iones metálicos en la solución acuosa se hidratan, la estructura del estado inicial en la ecuación (1.10) es representada por $[M(H_2O)_x]^{n+}$. La estructura del estado final es el átomo (ión) adsorbido M en el sitio *rincón* del cristal. Por lo

tanto la etapa final de la reacción general (ecuación 1.10) es la incorporación del ion adsorbido M^{n+} en el sitio *rincón*.

La superficie de un metal sólido ofrece varios sitios para la deposición del metal. La figura 1.5 muestra un diagrama esquemático para una superficie cristalina con una estructura de red cuadrática. Un solo átomo sobre una superficie plana se denota como un *átomo adsorbido*; varios de estos átomos pueden formar un conglomerado (clúster) de *átomos adsorbidos*. Una *vacancia* es formada por un átomo ausente; varias vacancias pueden ser agrupadas en conglomerados de *vacancia*. Los *escalones* son particularmente importantes para el crecimiento del cristal, con átomos ubicados en sitios *rincón*, o átomos en la posición media del cristal.

Cuando un metal se deposita sobre una superficie, las *vacancias* son rápidamente llenadas. Sin embargo, la adición de un átomo en la posición *rincón* crea un nuevo sitio *rincón*; así, al menos, en un plano infinito el número de estos sitios no cambia. En el límite de un cristal infinitamente grande, la contribución de otros sitios puede ser insignificante. Por esta razón el equilibrio se establece entre los iones en la solución y átomos en la posición media del cristal [59].

Debido a la inhomogeneidad de la superficie, la transición desde el estado inicial $[M(H_2O)_x]^{n+}$ (solución) al estado final M^{n+} (*rincón*) puede proceder a través de uno de los dos mecanismos: (a) mecanismo de transferencia del ion *escalón – rincón* ó (b) mecanismo de transferencia del ión al sitio *terrazza*, difusión en la superficie e incorporación al sitio *rincón*.

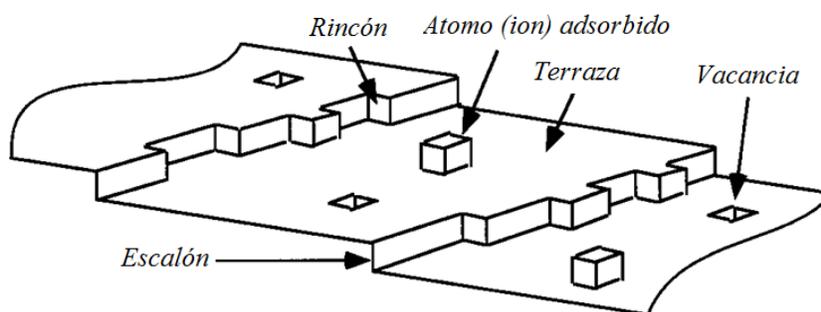


Figura 1.5: Elementos característicos sobre una superficie metálica

E. Mahé et al. [60] investigaron la deposición de Pt sobre electrodos de Ti/TiO₂ mediante un procedimiento potencioestático a 70°C, donde el TiO₂ fue formado por oxidación anódica usando un control galvanostático. Por otro lado, Gueneau de Mussy et al. [61] caracterizaron electrodos de Ti/TiO₂/Pt por anodización galvanostático del Ti, seguido por la deposición galvanostática de Pt. Además, Avelle et al. [62] prepararon películas de Ti/Pt a través de una deposición de Pt galvanostática seguido por el crecimiento potenciodinámico del TiO₂. La estabilidad y las propiedades electroquímicas de la capa de óxido de Ti dependen de su modo de preparación, además, del sustrato mismo. Sin embargo, aún no está clara la estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt.

La electrodeposición desde un complejo platínico es probablemente la técnica más eficiente para la deposición de Pt sobre un sustrato de Ti/TiO₂. Puede ser realizada sobre la superficie del Ti, previo al crecimiento del óxido, y en una segunda etapa la formación de la capa de TiO₂ [62]. En otros autores, la capa de Ti/TiO₂ es formada primero y la deposición del metal noble ocurre en la segunda etapa [60,61].

1.5.2 Sistema Ti/Pt/TiO₂ para la RRO

Uno de los parámetros más importante en electrocatálisis es el área de superficie real del catalizador o del electrodo. En general, la densidad de corriente normalmente está referida a la superficie geométrica del electrodo y no a la superficie electroquímica activa real. Esto imposibilita la comparación de la actividad catalítica intrínseca con otros catalizadores. Por tanto, la determinación de un factor de rugosidad superficial (área real/área geométrica), referida a la superficie real del electrodo activo para la RRO, es de gran importancia para los catalizadores.

La actividad catalítica de la RRO de Pt sobre una lámina de Ti pulido fue estudiado por Kokkinidis et al. [63] en soluciones acuosas 0,1M HClO₄ y 0,2M NaOH, por el método de deposición no electrolítica a diferentes tiempos de deposición. Mediante esta técnica observaron que la cinética de la RRO está afectada por el tiempo de deposición y la variación en la actividad catalítica se correlaciona con el tamaño de los cristales de Pt en ambas soluciones. Estos autores calcularon el área de superficie activa real desde las cargas de adsorción de hidrógeno, sin embargo, en la interpretación de los datos presentados por la técnica del RDE para la RRO, solo tiene en cuenta el área geométrica de la placa de Ti. Los

resultados presentados por estos autores hacen referencia al trabajo realizado por Markoric et al. [64], donde la actividad específica de partículas de Pt para la RRO en solución ácida y alcalina aumenta con la disminución del tamaño de la misma.

Tammeveski et al. [52] investigaron Electroodos de Pt/TiO₂ sobre un disco de Ti pulido formados por descomposición térmica de una mezcla de ácido Ti-isopropoxide y hexacloroplatínico. Observaron que la actividad electrocatalítica para la RRO es dependiente del recubrimiento de Pt, advirtiendo una disminución notable en la actividad para los electrodos que contienen menos del 35% en peso de Pt.

S.V. Mentus [65] estudió la respuesta electroquímica de un electrodo de Pt/TiO₂ formado potenciodinámicamente sobre una barra de Ti pulido en una solución de 0,1M HClO₄, en el cual se disolvió ácido hexacloroplatínico. El autor informó que el electrodo en estudio resultó ser catalíticamente activo para la RRO. Por otra parte, Ave Sarapu et al [26] mostró un factor de rugosidad de 0,5 y 3 para películas delgadas de 0,25 nm y 5 nm de espesor respectivamente de los electrodos de Pt/C en solución ácida.

1.6 Objetivos del trabajo

Actualmente está en discusión la estabilidad y la cantidad de óxido de Ti formado anódicamente, como así también, la actividad catalítica para la RRO en función del área real del electrodo de Ti modificado con Pt. No se ha estudiado el espesor del óxido espontáneo en muestras de Ti como soporte para los estudios electroquímicos de la RRO y no se encuentran estudios relacionados con la estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt depositado. Además a la fecha, no se ha investigado la RRO en un sustrato de película delgada de Ti sobre un determinado soporte, en soluciones ácidas de baja concentración.

Durante el desarrollo de esta tesis se trabajó con sustratos de vidrio recubiertos por una lámina delgada de Ti modificada por la electrodeposición de Pt, en el modo electroquímico potencioestático. El depósito de Pt se realizó por la reducción de un complejo platínico en solución sobre el sustrato vidrio/Ti. Luego, la película de óxido fue formada potenciodinámicamente en 0,01M HClO₄. El estudio de la RRO por medio de la técnica de voltamperometría cíclica se realizó en la misma solución en la cual se formó el óxido anódico. Los electrodos de Ti modificado con Pt para el estudio de la RRO se comparan con un catalizador de Pt policristalino, evaluados en las mismas condiciones de trabajo y

normalizados en función del área real. Para el análisis morfológico de los sustratos se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

En este trabajo se logró determinar el espesor del óxido espontáneo del Ti sobre el soporte de vidrio, previo a los estudios electroquímicos de la RRO. Además, se abordó la problemática de la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti modificado con Pt en función del área real, calculada a partir de las cargas del oxígeno desorbido. Por último, se estudiaron las condiciones bajo las cuales estos óxidos son estables en presencia de Pt, previo al estudio de la RRO.

Referencias

- 1- R. Adzic in *Electrocatalysis*, (edited by J. Lipkowski and P.N. Ross), Wiley- VCH, ch. 5, p. 197, New York (1998).
- 2- K. Kinoshita in *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York (1992).
- 3- J.P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, New York (1968).
- 4- *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575 (2004).
- 5- A.J. Arvia, M.C. Giordano, *Eletrocatalisis. Aspectos básicos y sus aplicaciones*. La Plata, diciembre (1981).
- 6- W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, 2^{do} Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010) p 145.
- 7- A. Damjanovic, *Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reactions*, in *Moder aspects of Electrochemistry* (J.O.M. Bockris and B.E. Conway, eds), P369. Plenum. New York, (1969).
- 8- H. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney, «Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 69, n° 2, pp. 195 - 201, (1976).
- 9- E. Yeager, *Journal of Molecular Catalysis*, 38 (1986) 5 – 25.
- 10- M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, *Oxygen Electrochemistry. Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (1983) pp 301 – 398.
- 11- E.B. Yeager , *Electrochim Acta* 29 (1984) 1527.
- 12- H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R González, “Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario”. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p.146.
- 13- P. Quaino, N.B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos and Wolfgang Schmickler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12997 – 13000.
- 14- C. Song y J. Zhang, *Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*, Springer, (2008), pp. 89 - 134.
- 15- Levich V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, (1962).

- 16- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, New York: Wiley, (1980).
- 17- A. Damjanovic, M. Genshaw y J.O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1107
- 18- J.C. Huang, R.K. Sen y E. Yeager, *J. electrochem. Soc.* 126 (1979) 786.
- 19- K.A. Radyushkina, M.R. Tarasevich y R. Kh. Burshtein, *Elektrokhimiya*, 6 (1970) 1352.
- 20- M.R. Tarasevich, V. S. Vilinskaya, *Elektrokhimiya*, 9 (1973) 96.
- 21- M. Honda, T. Kodera y M. Kita, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 18 (1970) 19.
- 22- R.S. Zurilla, R. Sen y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1103.
- 23- I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, and Karl J. J. Mayrhofer, *Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion. Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 102 – 121.
- 24- J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 17886 – 17892.
- 25- N. Wkabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574 (2005) 339–346.
- 26- A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5873–5880.
- 27- M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17428–17433.
- 28- K.H. Kangasniemi, D. A. Condit, T.D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (4) E-125 E-132 (2004).
- 29- E. Santos and W. Schmickler, *Electrocatalysis: From Fundamental Aspects to Fuel Cells*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2011. Cap. 11.
- 30- V. E. Henrich, *Progress in Surface Science. Vol. 50. Nos 1-4* (1995) pp. 77-90
- 31- V. E. Henrich; P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- 32- A. J. Bard (Ed), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
- 33- O. Kubaschewski and E. L. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Wiley, New York, 1965.

- 34- P.A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- 35- A. G. Mantzila, M. I. Prodromidis, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3537–3542.
- 36- J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 268.
- 37- C. C. Ting, S. Y. Chen, D. M. Liu, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4628.
- 38- V. A. Sakkas, I. M. Arabatzis, I. K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 195.
- 39- P. Cacciafesta, K. R. Hallam, C. A. Oyedepo, A. D. L. Humphris, M. J. Miles, K. D. Jandt, *Chem. Mater.* 14 (2002) 777.
- 40- D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme. *J. Biomed. Res.* 59 (2002) 18.
- 41- J.-L. Delplancke, A. Garnier, Y. Massiani, R. Winand, *Electrochimica. Acta* 39 (1994) 1281.
- 42- C.P. De Pauli, M.C. Giordano, J.O. Zerbino, *Electrochimica. Acta* 28 (1983) 1781.
- 43- E.M. Oliveira, C.E.B. Marino, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 254 – 258.
- 44- E. M. Patrito, R. M. Torresi, E. P. M. Leiva, and V. A. Macagno, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 524.
- 45- M. P. Neupane, Il S. Park, S. J. Lee, K. A Kim, M. Ho Lee, T. S. Bae, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 197 – 207.
- 46- W.Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, 2^{do} Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010) p 14.
- 47- C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 1^{era} Ed. Elsevier. Amsterdam, the Netherlands. (2007) p 229.
- 48- W. Plieth. *Electrochemistry for materials science*, 1^{era} Ed. Elsevier. Amsterdam, the Netherlands. (2008) p 262.
- 49- S.V. Mentus, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 27.
- 50- Jin-Hwan Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, Ken-Ichiro Ota, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2492–2497.
- 51- Y. Takasu, M. Suzuki, H. Yang, T. Ohashi, W. Sugimoto, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8220–8229.

- 52- K. Tammeveski, T. Tenno, A. Rosental, P. Talonen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 669 – 676.
- 53- P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin, R. Olier, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 457 - 461.
- 54- V.B. Baez, J.E. Graves, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 340 (1992) 273 – 276.
- 55- S. Trasatti, in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker Inc., (1999), Chapter 43, p. 769.
- 56- J. W. Schultze, P. Kohl, M. Lohrengel and U. Stimming, *Chem. Ing. Tech.*, 51 (1979) 643.
- 57- J. W. Schultze, *Mater. Chem. Phys.*, 22 (1989) 417.
- 58- M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2nd Ed. Wiley, New Jersey. (2006).
- 59- W.Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, 2^{do} Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010) p 177.
- 60- E. Mahé, D. Devilliers, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 629 - 636.
- 61- J.P. Gueneau de Mussy, J. V. Macpherson, J.L. Delplancke, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1131-1141.
- 62- L. Avalle, E. Santos, E. Leiva, V.A. Macagno, *Thin Solid Films* 219 (1992) 7-17.
- 63- G. Kokkinidis, D. Stoychev, V. Lazarov, A. Papoutsis, A. Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 20–30.
- 64- N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1591.
- 65- S. V. Mentus, *Electrochimica, Acta* 50 (2005) 3609–3615.

Capítulo 2: Electrodo, celdas e instrumental utilizado

2.1 Introducción

El capítulo resume las técnicas experimentales empleadas durante el desarrollo de la presente tesis. Esta descripción incluye tanto electrodos y soluciones, como equipos y técnicas de medición. En este trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales, así como, voltamperometría cíclica, cronoamperometría y barridos potenciodinámicos. Adicionalmente, se emplearon técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia por Fuerzas Atómicas (AFM).

2.2 Soluciones utilizadas

Las soluciones de trabajo fueron preparadas con reactivos de pureza conocida (MERCK, pro - análisis), usando agua ultra-pura (resistividad = 18 MΩcm) que fue obtenida de un sistema Elix de la compañía Milli-Q. Las soluciones son las siguientes:

- 0,01M H_2PtCl_6 + 0,1M HCl (deposición de platino)
- 0,5M H_2SO_4 (blancos y activación del platino policristalino)
- 0,01M HClO_4 (blancos y activación de los sistemas Ti/TiO₂ y Ti/Pt/TiO₂)
- Solución piraña (ácido sulfúrico >85% y peróxido de hidrógeno >50%)

En cada caso, las soluciones se desoxigenaron mediante burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso de alta pureza (99,999%, AGA) y, para el estudio de la RRO, las mismas se saturaron con oxígeno de pureza 99,98%, AGA ($\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$, $\text{CH}_4 < 20\text{ppm}$ $\text{N}_2 + \text{Ar} < 0,19\text{ppm}$)

2.3 Celdas electroquímicas

En los experimentos, dependiendo del sistema de estudio, se utilizaron dos celdas electroquímicas: para la deposición del platino sobre el sustrato de titanio (*celda 1*) y para las pruebas de actividad catalítica (estudio de la RRO) de los electrodos de Ti/TiO₂ y Ti/Pt/TiO₂ (*celda 2*).

En todos los casos se utilizaron celdas de vidrio de borosilicato. Estas celdas poseen entradas para tres electrodos: electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER), contraelectrodo (CE) y una entrada adicional para el sistema de desoxigenación que permite el paso de gas a través de la solución. Un tipo de celda electroquímica se muestra en la figura 2.1

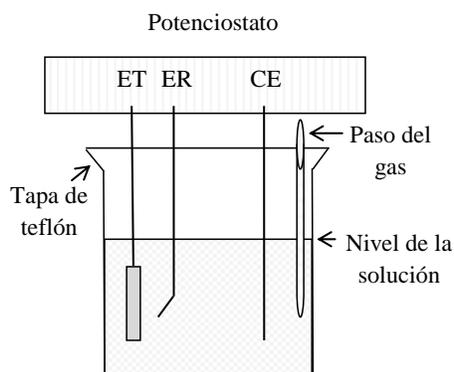


Figura 2.1: Celda electroquímica de tres electrodos. ET, electrodo de trabajo; ER, electrodo de referencia; CE, contra electrodo.

Asimismo, se realizaron antes de cada experimento, procedimientos rigurosos de limpieza. Para esto las celdas electroquímicas fueron introducidas en solución piraña durante 24 horas. En esta etapa se eliminaron restos de materia orgánica que pudieran estar presentes. Posteriormente, las celdas fueron enjuagadas repetidas veces con agua ultra-pura. En todos los casos, las celdas electroquímicas fueron hervidas y lavadas cuidadosamente con agua ultra pura previamente a cada medición.

2.4 Tipos de electrodos y tratamientos

Como electrodos de trabajo se utilizaron rectángulos de vidrio recubierto con una lámina delgada de Ti de 2 μm de espesor con una pureza de 99,8%, suministrado por la compañía Mateck cuyas dimensiones son 10X30X1 mm. Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el electrodo de trabajo ha sido lavado con abundante agua Milli-Q y acetona-etanol a temperatura ambiente. Los rectángulos de vidrio/Ti fueron cubiertos en un soporte de teflón dejando expuesta sólo su área de trabajo. El apéndice C muestra un difractograma de Rayos X del sustrato provisto por la compañía Mateck.

El electrodo de Pt policristalino ha sido empleado como electrodo de trabajo con el fin de comparar los procesos electroquímicos frente a los electrodos en estudio. Dicho electrodo fue preparado a partir de un alambre de Pt con una pureza del 99,99% suministrado por la compañía Mateck y un área geométrica de trabajo de $(0,779 \pm 0,030) \text{ cm}^2$. El valor del área geométrica y su incertidumbre fue determinado por el método estadístico y del análisis de una serie de observaciones, incluyendo su promedio y desviación estándar.

El contra electrodo utilizado para medir las pruebas de actividad catalítica de la RRO fue un espiral de Pt de 0,5 cm de diámetro y 10 cm de longitud con un área superficial muy superior al electrodo de trabajo. Para realizar los depósitos de Pt se empleó, como contra electrodo, una barra de oro de 2 mm de diámetro y 1,5 cm de largo. En todos los casos se ha realizado un tratamiento a la llama para conseguir superficies limpias y reproducibles [1].

En las mediciones electroquímicas el electrodo de referencia utilizado fue el Ag/AgCl saturado en KCl ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +0,229 \text{ V vs ENH}$), conectado a la celda a través de un capilar de Luggin llenado con la misma solución del compartimento de la celda principal. Esta disposición minimiza la posible contaminación de la solución por los aniones de cloruros [2].

El tratamiento térmico del electrodo vidrio/Ti fue realizado en un horno aplicando una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 450°C , con una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, luego se mantuvo a esta temperatura por 60 minutos y, posteriormente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

2.5 Técnicas de mediciones electroquímicas

Una de las técnicas empleadas en esta tesis doctoral es la voltamperometría cíclica [3-6]. Principalmente se utiliza como herramienta para determinar los parámetros cinéticos en los procesos electroquímicos. La capacidad de obtener resultados reproducibles y la posibilidad de observar la onda de reducción y oxidación al mismo tiempo, son muy útiles en la investigación de los procesos de electrodo. Varios procesos cinéticos de electrosorción del electrodo pueden ser estudiados en detalle a partir del análisis de voltamperometría cíclica, registrándose ésta a diferentes velocidades de barrido. Esta técnica se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial (E) en forma de variación lineal con el tiempo,

tal como se muestra en la figura 2.2. El potencial varía linealmente desde el límite de potencial inicial (E_i) hasta el límite de potencial final (E_f), cuando se ha alcanzado este valor, el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_i . Este ciclo de perturbación puede ser repetido tantas veces como lo requiera el experimento, y dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

El registro de la respuesta a la perturbación es un voltamograma cíclico (VC) de densidad de corriente versus potencial aplicado (J-E), donde J es la intensidad de la corriente por unidad de área, pudiéndose modificar tanto la velocidad de barrido como el límite final y/o inicial del mismo.

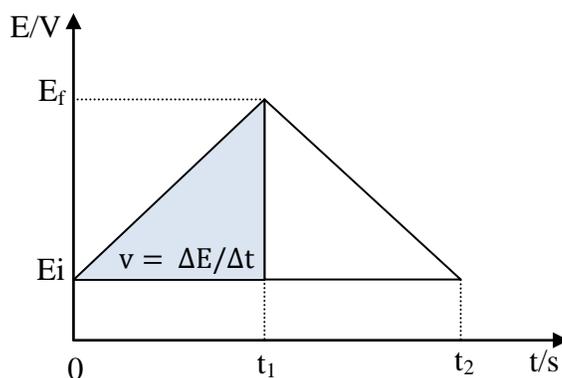


Figura 2.2: Señal de perturbación en una voltamperometría cíclica.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron con un Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo *Staircase* y SCAN-GEN [7]. Todos los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente y las curvas de los VC fueron registradas a diferentes velocidades de barrido y en dirección negativa.

El apéndice A compara, específicamente, el uso de la voltamperometría cíclica *staircase* y la voltamperometría cíclica *linear scan* para la reacción de adsorción/desorción de hidrógeno sobre electrodos de Pt policristalino en soluciones ácidas.

Los procesos de deposición metálica sobre los sustratos de Ti fueron caracterizados mediante cronoamperometría o escalones de potencial. En la técnica del transitorio

potenciostático el potencial del electrodo de trabajo es controlado mientras que la corriente, la variable dependiente, es medida como una función del tiempo. La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se controla por un potenciostato [8].

La cronoamperometría es una técnica que mide el cambio de la corriente con respecto al tiempo. Esta corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial, desde un potencial E_1 hasta un potencial E_2 . El experimento se inicia a un valor de E_1 que no produce ningún proceso faradaico, sólo la carga acumulada entre el electrodo y la solución. A un tiempo igual a cero se provoca una variación instantánea hasta E_2 en que se reduce toda la especie en la superficie del electrodo, y se mantiene a este potencial hasta que finaliza el experimento. La función de entrada, un potencial constante y la función respuesta, $i = f(t)$, se muestran en la figura 2.3

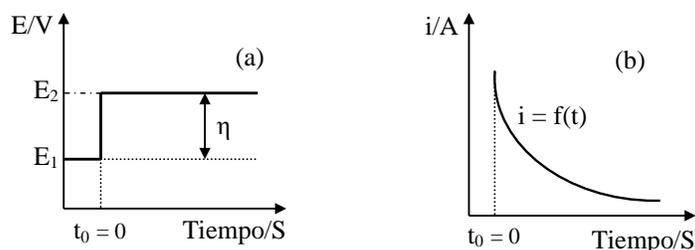


Figura 2.3: Variación de la corriente durante la electrólisis potenciostática. (a) Función entrada, a potencial constante. (b) Función respuesta $i = f(t)$.

2.6 Electrodeposición de Pt

La electrodeposición de partículas de Pt sobre electrodos de vidrio/Ti, se llevó a cabo en la *celda 1* a temperatura ambiente. Las muestras vidrio/Ti fueron limpiadas manualmente con una secuencia de acetona-etanol seguida de inmersiones en agua ultra-pura. Después de este tratamiento se procedió a hacer un depósito potenciostático de Pt aplicando un potencial constante de $E_2 = -0,8$ V vs Ag/AgCl (KCl saturado) a partir de una solución de 0,01M H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplátinico), disuelto en 0,1M HCl. Utilizando este potencial se realizaron depósitos sobre el sustrato vidrio/Ti con tiempos de deposición (t_d) iguales a 1,5 y 10 segundos con el fin de estudiar la RRO. El valor del potencial para el cual no ocurre proceso faradaico fue $E_1 = 0$ V vs Ag/AgCl (KCl saturado). El tratamiento

mencionado (llevado a cabo en esta sección y en la sección 2.4) asegura la reproducibilidad de los procesos de crecimientos de los óxidos y comportamiento de los electrodos vidrio/titanio/platino [9-12].

Una vez obtenido el depósito, el electrodo de trabajo se extrajo de la *celda 1* y se sumergió repetidas veces en agua ultra-pura, con mucho cuidado para evitar el desprendimiento del depósito, eliminando así los posibles restos de sales. Luego, durante un minuto se secó cuidadosamente mediante un suave flujo de nitrógeno. Finalmente, se trasladó el electrodo a la *celda 2* y se formó potenciodinámicamente una película de óxido en solución de 0,01M HClO₄ (pH = 2) en un intervalo de potencial entre $E_i = -0,35$ V y $E_f = 1,5$ V vs Ag/AgCl (KCl saturado) con una velocidad de barrido, $v = 50$ mVs⁻¹. La velocidad de barrido se inició en sentido negativo y se estabilizó la respuesta J-E, sosteniendo el potencial de electrodo 15 minutos en el valor correspondiente al potencial final E_f . Para el estudio de la RRO se aplicaron velocidades de barrido de 50 mVs⁻¹ y 10 mVs⁻¹ en presencia y ausencia de oxígeno.

Los electrodos preparados de esta manera fueron realizados por triplicado para su uso en SEM, AFM y para el estudio electroquímico de la RRO. La figura 2.4 presenta un diagrama en bloques del proceso de electrodeposición de Pt sobre un sustrato de vidrio/Ti y la caracterización de los electrodos por microscopía y electroquímica.

Los procedimientos realizados en la *celda 1* proporcionan las muestras Ti/Pt y los potenciales son expresados en función del electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl saturado). Se prepararon en la *celda 2* las muestras Ti/Pt/TiO₂ y vidrio/Ti/TiO₂, donde los potenciales dados son referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El área de superficie de Pt electrodepositado fue medida comparando las correspondientes cargas de los procesos de adsorción/desorción en las regiones del hidrógeno y oxígeno sobre los sitios de Pt, de los voltamogramas cíclicos de los electrodos en soluciones acuosas en 0,5M H₂SO₄ y 0,01M HClO₄.

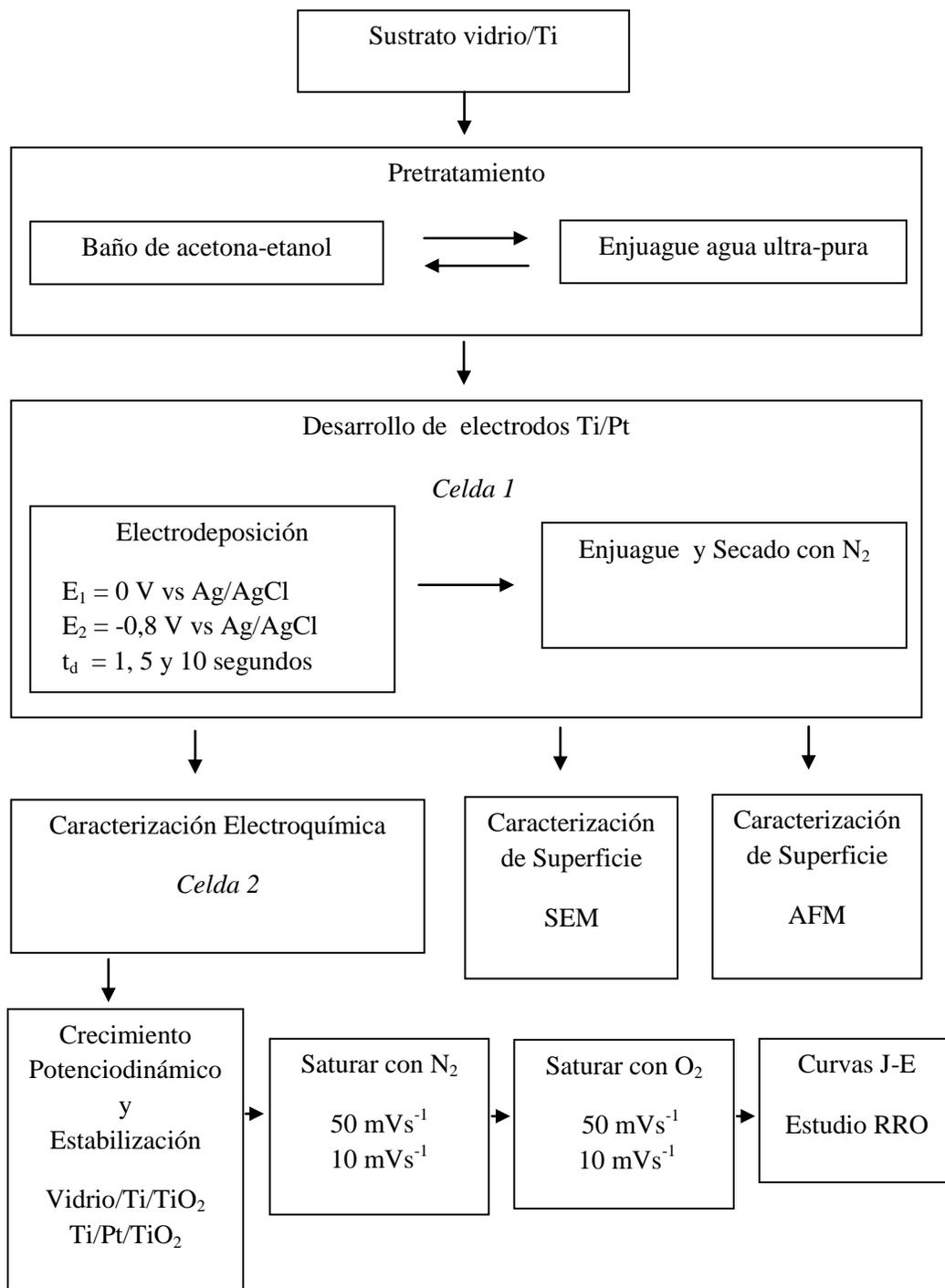


Figura 2.4: Esquema del procedimiento experimental empleado en la caracterización de los electrodos

2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos.

En la operación del SEM los electrones de un filamento incandescente son acelerados por un alto voltaje y dirigidos hacia el centro de una columna que consiste en lentes magnéticas que concentran un haz de electrones sobre la muestra. En su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas (denominadas lentes condensadores y lentes objetivos) de manera que éstas permiten realizar un barrido en la zona que queremos analizar. La columna electrónica y todas sus componentes, trabaja en condiciones de alto vacío. El sistema de vacío para un instrumento con haz de electrones es una parte integral del mismo y necesario para prevenir la dispersión del haz por la interacción con átomos que no sean de la muestra a estudiar.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente electrones secundarios (obtiene imágenes de alta resolución), electrones retrodispersados (obtiene imágenes de composición y topografía de la superficie) y un espectrómetro dispersiva en energía (EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*), que permite coleccionar los Rayos X generados en la muestra [13-15].

La técnica de Microanálisis con sonda de electrones (EPMA, del inglés *Electron Probe MicroAnalysis*) consiste en hacer incidir un haz de electrones finamente colimado sobre la superficie de una muestra sólida. En el interior de ésta se producen diversos tipos de interacciones; en particular se generan Rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra superpuestos sobre un espectro continuo de radiación de frenado (*Bremsstrahlung*). La longitud de onda y la intensidad de las líneas características permite identificar los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) y determinar sus concentraciones (análisis cuantitativo). Esta técnica proporciona la particular ventaja de permitir análisis químicos en volúmenes muy pequeños (del orden de unos pocos μm^3), por ello el nombre de microanálisis. Los electrones incidentes tienen energías que típicamente oscilan entre los 15 y 35 keV y penetran dentro de la muestra una distancia de algunos micrones, difundiendo lateralmente en una región de diámetro similar [16].

En microanálisis cuantitativo con sonda de electrones usualmente se comparan las intensidades características medidas para cada elemento presente en la muestra incógnita con las correspondientes a un estándar de composición conocida, las cuales son obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales. Además como cada línea característica está montada sobre el espectro continuo de Rayos X, para realizar estos análisis es necesario sustraer la parte correspondiente al continuo de la intensidad total medida.

La superficie de las muestras de vidrio/Ti y Ti/Pt ($t_d = 1,5$ y 10 segundos) se estudiaron antes de la formación del óxido crecido potenciodinámicamente con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *Carl Zeiss Sigma*, en el Laboratorio de Microscopía y Análisis por Rayos X (*LAMARX*) de la Universidad Nacional de Córdoba. El equipo SEM operó en un intervalo de potencial de 2, 5 y 8 kV y se utilizó la imagen de electrones secundarios a través de un detector *InLens*. Como el Ti se encuentra sobre un rectángulo de vidrio uno de los extremos de las muestras fue cubierta por una cinta de carbón, logrando una superficie conductora de la corriente eléctrica. En la figura 2.5 se muestra el equipo utilizado para las mediciones de SEM y microanálisis.



Figura 2.5: Equipamiento utilizado para la medición con SEM y microanálisis. FaMAF.

2.8 Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerza atómica AFM (AFM, del inglés *Atomic Force Microscope*) es diferente de otros microscopios, porque no se forma una imagen enfocando la luz o electrones sobre una superficie al igual que un microscopio óptico o electrónico.

Un AFM físicamente sondea la superficie de la muestra con una punta muy aguda, construyendo un mapa de la altura o topografía de la superficie.

Los principales componentes de un AFM son el cuerpo del microscopio en sí, el controlador y un ordenador.

El cuerpo principal del microscopio está formado por dos partes; la parte inferior incluye el escáner sobre el que se coloca la muestra a medir y un mecanismo que mueve la punta del AFM en relación a la muestra (escáner piezoeléctrico). La parte superior contiene lo que se denomina cabezal del microscopio y es donde se genera el haz láser. Además, se encuentra el fotodiodo que se utiliza como sistema de detección y un sensor de fuerza para sostener y controlar la punta del AFM. A menudo, el cuerpo del microscopio se apoya en una plataforma de aislamiento de vibraciones que reduce el ruido y aumenta la resolución obtenible.

El controlador es el elemento que contiene la electrónica del microscopio y es el responsable del procesamiento de la señal recibida desde el fotodiodo y de la realimentación del sistema.

Finalmente, el ordenador procesa las señales recibidas desde el controlador donde se visualiza la imagen en tiempo real y se modifican los parámetros relacionados con la adquisición de la imagen.

El escáner piezoeléctrico mueve la punta sobre la superficie de la muestra en las direcciones al plano horizontal xy y en el eje vertical z . Cuando se aplica un voltaje en los extremos de los piezoeléctricos, estos se contraen o se expanden facilitando la realización de movimientos precisos muy pequeños.

Generalmente, el sensor de fuerza en un AFM es un cantiléver con una punta integrada y una palanca óptica. La punta, con un radio de curvatura de hasta 10 nm, se localiza al final del brazo del cantiléver de 100 a 200 micras de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra, medidas alrededor de los 10 pN, hace que el cantiléver se doble o flexione. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

El AFM utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. La figura 2.6 muestra la magnitud de deflexión del

cantiléver como una función de la distancia entre la punta y la muestra. Se observan dos intervalos de operación: modo de contacto y modo no contacto.

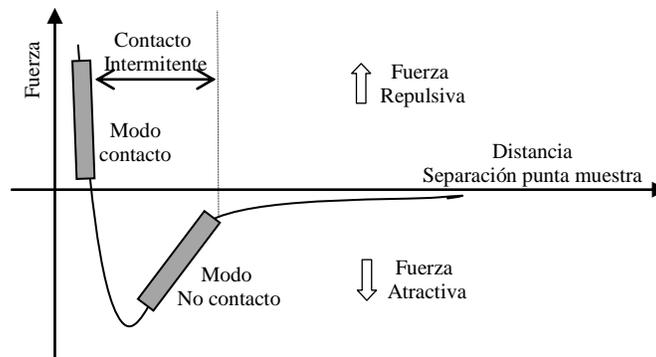


Figura 2.6: Magnitud de deflexión del cantiléver como una función de la distancia entre la punta y la muestra.

Para el modo contacto de operación, el cantiléver se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es repulsiva. Durante el contacto inicial, los átomos en el extremo de la punta experimentan una fuerza de repulsión muy débil debida a la superposición orbital electrónica con los átomos de la superficie de la muestra. Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto produce la flexión del cantiléver de modo que éste se ajuste a la superficie topográfica de la muestra.

Para el modo no contacto de operación, el cantiléver se mantiene entre 10 y 100 Å de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva. Además, la punta es llevada muy cerca (a unos pocos nm) y no está en contacto con la muestra. En esta técnica se excita el cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra y la fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja.

En los dos modos, la topografía de la superficie se mide explorando lateralmente la muestra bajo la punta y al mismo tiempo se mide el gradiente de la fuerza entre la punta y la superficie. En el modo de contacto, la fuerza de interacción entre la punta y la muestra se mide mediante la medición de la deflexión del cantiléver. En el modo no contacto, el gradiente de la fuerza es obtenido por la vibración del cantiléver, midiendo el cambio de la frecuencia de resonancia del mismo.

Las fuerzas laterales que se aplican en la punta durante la exploración en el modo de contacto, afectan las mediciones de rugosidad. Para minimizar los efectos de la fricción y otras fuerzas laterales en las mediciones de la topografía en el modo de contacto y para medir la topografía de superficies suaves, el AFM puede funcionar en el modo tapping o contacto intermitente. En esta aplicación la punta está en contacto intermitente a medida que barre la superficie de la muestra [17-20].

En esta tesis se utilizó la técnica de AFM para aplicarla en la caracterización de los sustratos de vidrio/Ti y Ti/Pt ($t_d = 1,5$ y 10 segundos). Para llevar a cabo la adquisición de imágenes se colocaron las muestras sobre un portamuestra metálico que se une mediante un imán al escáner piezoeléctrico del microscopio. La muestra se pega al portamuestra con un material adhesivo de doble cara, previa limpieza de los sustratos. Los análisis por AFM, al igual que los de SEM, fueron realizados antes de la formación del óxido potenciodinámico. Las mediciones de AFM fueron realizadas con un equipo marca Bruker Innova modelo 004-1005-000 (standard), figura 2.7. En este trabajo las muestras fueron analizadas en el modo contacto (fuerza de repulsión) utilizando puntas de silicio de radio 10 y 4 nm. La fuerza del cantiléver utilizado fue de aproximadamente 40 nN y la frecuencia de resonancia fue de 170 KHz. Se escogieron áreas de barrido de $100 \mu\text{m}^2$ y una dirección de barrido en x para cada muestra. Los parámetros topográficos fueron evaluados utilizando el software Nanoscope Analysis versión 1.40, provisto por la empresa Bruker [21].



Figura 2.7: Equipamiento utilizado para la medición con AFM. CEMETRO.

Antes del análisis de cada imagen se procedió a realizar una sustracción de fondo, que básicamente consiste en la eliminación de inclinación en la imagen de la muestra. Se

estudió la rugosidad de la superficie R_a (rugosidad promedio) de cada imagen y los perfiles de altura R_{max} (diferencia en altura entre los puntos más bajos y más altos sobre el perfil transversal) de la superficie de todas las muestras preparadas. Se obtuvieron una serie de imágenes en diferentes partes de cada muestra, para una mejor comprensión de los electrodos estudiados. Todos estos parámetros se encuentran definidos en el apéndice B.

Referencias

1. J. Clavilier, S.G. Sun, D. Armand, M. Petit, J. Electroanal. Chem. 205 (1986) 276.
2. D.J.G. Ives, G.J. Janz, Reference electrode. Theory and practice. (Eds.), Academic Press, New York, 1961.
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. 2nd Ed. Wiley, New York. 2001.
4. H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González, “Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario”. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 1999. Pag. 115.
5. D.K. Gosser Jr, “Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reactions mechanisms”. VCH Publishers, inc. New Yorks, 1993.
6. A. Douglas, F. Skoog, J. Holler, T.A. Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta Edición. McGRAW–HILL/Interamericana de España, S.A.U. (2001).
7. User manual for electrochemical methods for windows version 4.9. Eco chemie B.V.P.O. Box 85163. 3508 AD Utrecht. The Netherlands. 2001.
8. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2nd Ed. Wiley, New Jersey. 2006.
9. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition. VCH, Weinheim, (Federal Republic of Germany), (1996).
10. S.Stojan Djokić. Modern aspects of electrochemistry, N°48: electrodeposition theory and practice. Springer Science+Business Media, 2010.
11. C. R.K. Rao, D.C. Trivedi. Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 613–631.
12. D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 360–365.
13. J. Goldstein, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003) 689.
14. L. Reimer, Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Springer, (1998) 527.
15. R. F. Egerton, Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, (2005) 202.

16. O.M. Castellanos Alarcón,; C.A. Ríos Reyes, Epma: electronic microsounds; principles of operation. *Revista Colombiana de Tecnologías de avanzada*. Vol 2. Número 6 (2005).
- 17- P. Eaton, P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press Inc., New York, 2010.
- 18- B. Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer 2004.
- 19- G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate: Atomic resolution with atomic force microscope, *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1281–1286.
- 20- G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber: Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
- 21- *Nanoscope Analysis versión 1.40*. Bruker corporation (2011).

Capítulo 3: Análisis de superficie de películas de Ti modificadas con Pt. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de fuerza atómica (AFM).

3.1 Introducción

Los fundamentos de las diversas técnicas de análisis de superficie fueron dados oportunamente en el capítulo 2. En particular las técnicas de microscopía SEM y AFM, en su conjunto, proporcionan información morfológica de materiales a escala nanométrica. Este aspecto hace que las técnicas de microscopía de alta resolución sean indispensables en la caracterización de electrodos nanométricos.

Mediante el análisis por SEM se realizó la caracterización morfológica de las muestras de vidrio/Ti y Ti/Pt ($t_d = 1, 5$ y 10 segundos). Simultáneamente con la obtención de las micrografías se hizo un análisis de la composición química mediante EDS, permitiendo identificar los conglomerados de Pt presentes en la superficie del Ti. A través del uso de AFM se estudió la rugosidad y los perfiles de altura en la superficie de todas las muestras preparadas. Estas medidas fueron necesarias para el estudio inicial de los sustratos previos a las medidas electroquímicas.

3.2 Análisis por SEM (Microscopía electrónica de barrido)

Se estudiaron cuatro electrodos por SEM, previo al crecimiento del óxido anódico, vidrio/Ti y Ti/Pt ($t_d = 1, 5$ y 10 segundos). En la figura 3.1 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM del sustrato vidrio/Ti a diferentes escalas, donde se puede ver que la película de Ti está formada por granos con morfología y tamaño variado. Estas imágenes fueron tomadas antes de la electrodeposición de Pt para determinar las diferencias en la superficie después del depósito de Pt a diferentes t_d .

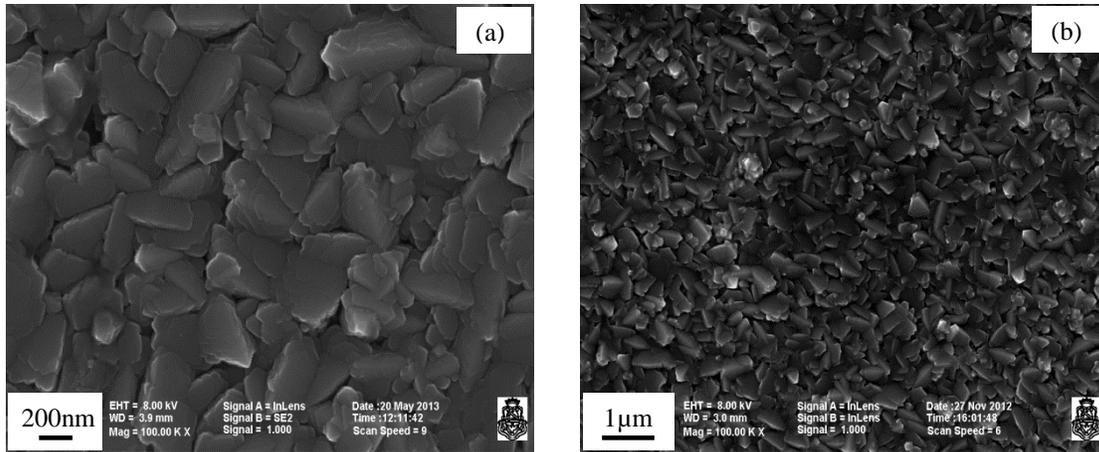


Figura 3.1: Imágenes obtenidas por SEM del sustrato vidrio/Ti previo al crecimiento del óxido anódico.
 (a) Escala de 200 nm, (b) Escala de 1µm.

Observamos en la figura 3.2 micrografías a diferentes magnificaciones de una sección transversal de la película de Ti sobre el soporte de vidrio. En ambas micrografías puede observarse la homogeneidad del espesor de la película con un valor medido de $(2,16 \pm 0,04) \mu\text{m}$. Estas mediciones se realizaron en 20 lugares diferentes a lo largo del espesor de la película de Ti y el error fue estimado utilizando la desviación estándar. El valor medido se encuentra en concordancia con los valores reportados por el fabricante [1].

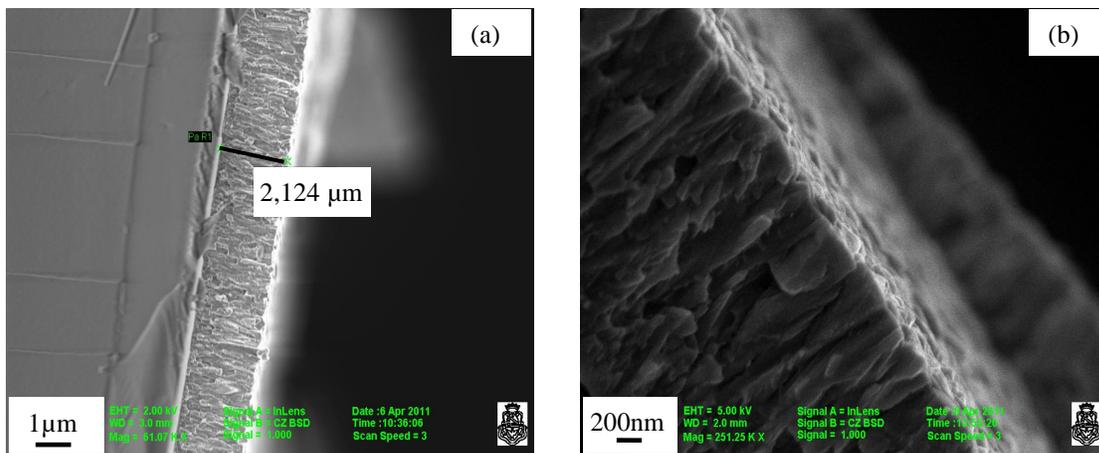


Figura 3.2: Imágenes obtenidas por SEM del espesor de la película de Ti sobre un soporte de vidrio.
 (a) Escala 1µm, (b) Escala 200 nm.

En la figura 3.3a se muestra la electrodeposición de Pt sobre el sustrato vidrio/Ti para un $t_d = 10$ segundos. Si analizamos por zona se puede observar que el Pt se deposita en los defectos y preferentemente en los bordes de grano, con una distribución uniforme sobre el sustrato vidrio/Ti. La figura 3.3b ilustra el espectro de la película de Ti/Pt para un $t_d = 10$ segundos donde se observan las líneas de emisión correspondientes a los elementos presentes en la muestra. Para el caso del Ti se evidencian los picos característicos del mismo en 0,45 keV (líneas L), 4,5 keV (línea $K\alpha$) y 4,9 keV (línea $K\beta$), además, de un pico importante de Pt en 2,1 keV (líneas M). Asimismo, el pico de oxígeno (línea $K\alpha$) observado se encuentra muy próximo al pico característico del Ti (líneas L).

El análisis por EDS puede ofrecernos una estimación cualitativa en el cual es posible observar los cambios de composición del material para distintas condiciones de depósito.

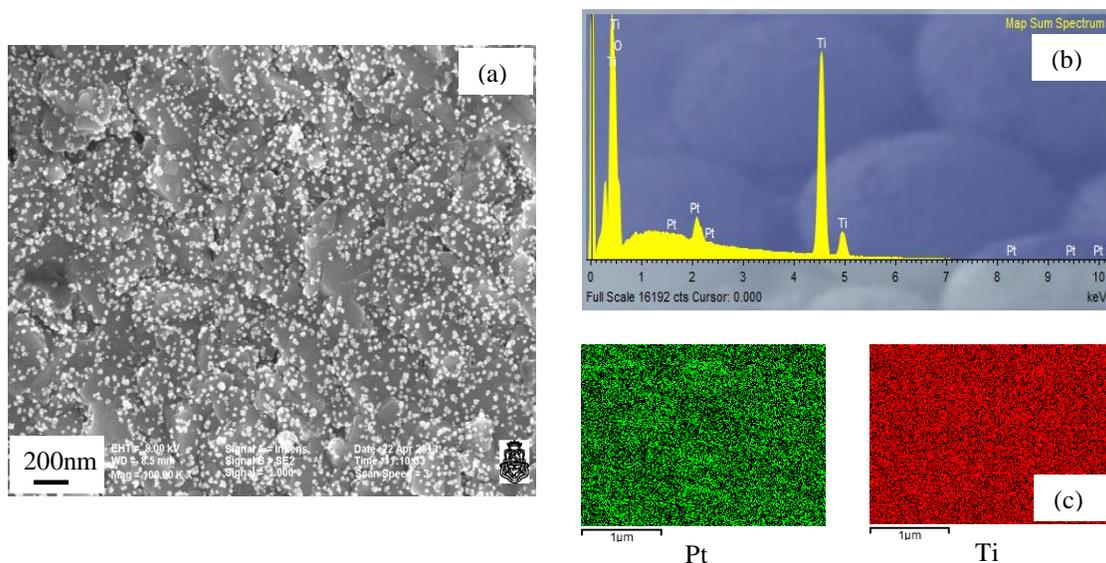


Figura 3.3: (a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) mapa del Pt y Ti.

En la figura 3.3c se muestra el mapa con la distribución espacial de cada elemento (color rojo Ti y color verde Pt). Claramente se puede observar que estos elementos se encuentran dispersos en todo el material, no pudiéndose correlacionar con la figura 3.3a en lo que respecta a la distribución de las partículas de Pt.

En la figura 3.4a puede observarse el Pt depositado sobre el sustrato vidrio/Ti para un $t_d = 5$ segundos. Las partículas blancas en la imagen corresponden al Pt y se distribuyen de manera casi uniforme sobre el sustrato de Ti. El EDS del electrodo Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos) es mostrado en la figura 3.4b, en él se advierte la presencia de los picos característicos de Ti y Pt. Haciendo una estimación cualitativa basada en la intensidad de los picos M del Pt, puede concluirse que la figura 3.3b posee alrededor del doble de intensidad en la señal de este elemento, en relación a la figura 3.4b.

A partir del mapa de Pt de la figura 3.4c se puede observar una correlación directa con la imagen de la figura 3.4a, en donde las partículas brillantes corresponden al Pt depositado.

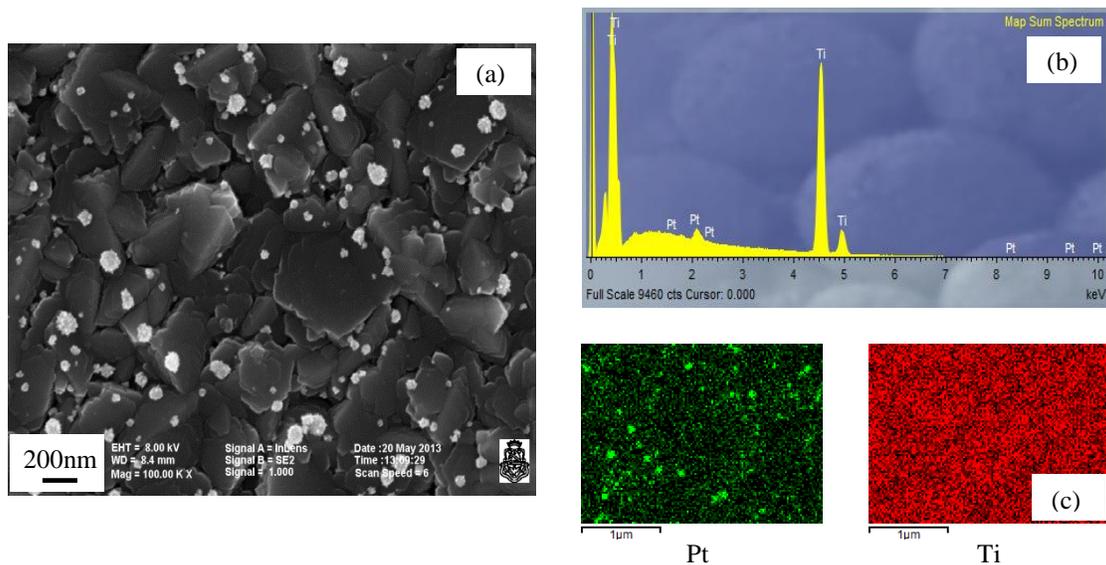


Figura 3.4: (a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) mapa del Pt y Ti.

La imagen obtenida para el electrodo Ti/Pt con un $t_d = 1$ segundo se muestra en la figura 3.5a, observándose los granos de Ti y pequeñas partículas muy dispersas sobre el sustrato vidrio/Ti. En la figura 3.5b no se observa el pico correspondiente al Pt, si bien, los picos característicos del Ti están presentes en 0,45 keV, 4,5 keV y 4,9 keV. Sin embargo, al realizar un zoom en la zona donde se encuentran las partículas de mayor contraste (ver recuadro) el EDS muestra el pico característico del Pt en 2,1 keV (líneas M). Además, se

observa la presencia de picos correspondientes a la plata y al cloro, los cuales podrían deberse a la disolución del electrodo de referencia utilizado. Para evitar la contaminación de la muestra se aumentó la distancia de separación del electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl saturado) con el electrodo de trabajo en la *celda 1*.

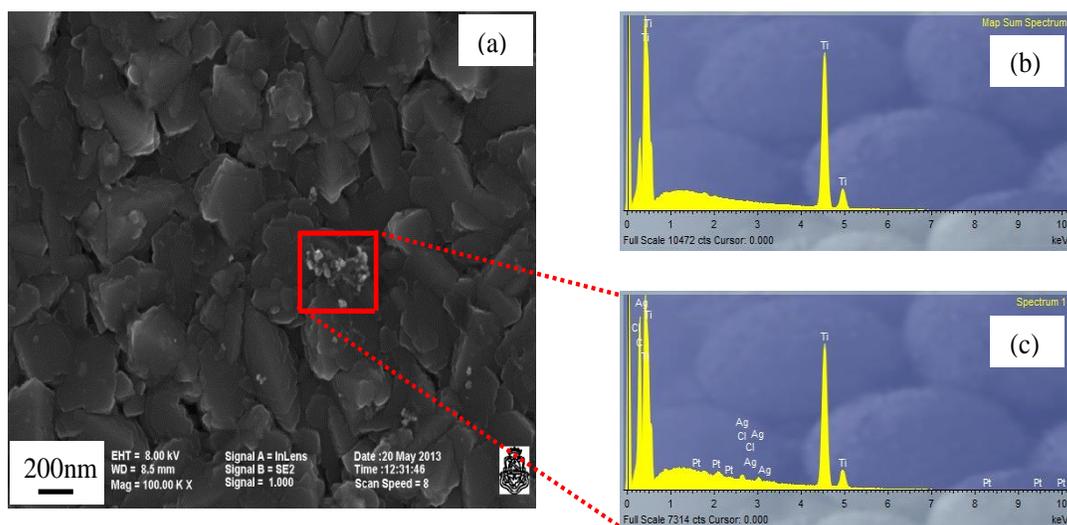


Figura 3.5: (a) Imagen obtenida por SEM del electrodo Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo). Escala 200 nm. (b) Análisis de la composición mediante EDS y (c) EDS zona del recuadro rojo.

Las imágenes anteriores indican que los granos de Ti son claramente visibles en el sustrato vidrio/Ti y sobre éstos el depósito de nanopartículas de Pt.

Las micrografías por SEM de los electrodos Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) y Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos) muestran una dispersión de nanopartículas de Pt sobre el sustrato vidrio/Ti con una variación en el tamaño de las mismas. Para el electrodo Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo) los átomos de Pt forman *clústeres* muy dispersos sobre el sustrato vidrio/Ti. El grado de dispersión de las nanopartículas de Pt sobre el sustrato vidrio/Ti disminuye a medida que aumenta el tiempo de deposición.

A pesar de que todas las muestras corresponden antes del tratamiento electroquímico, solamente en la muestra Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) se observó un pico de oxígeno a una energía aproximadamente en 0,5 keV. Esto puede deberse a que el haz de electrones, el cual se irradia la muestra, indujo modificaciones en el electrodo.

En esta tesis la electrodeposición de Pt en el modo potencioestático, previo al crecimiento del óxido anódico potenciodinamicamente, comienza a ser evidente en los defectos y en los bordes de grano. Cabe señalar que bajo las condiciones experimentales dadas, no se evidenció ningún cambio significativo en la estructura de la superficie del sustrato vidrio/Ti.

E. Mahé y D. Devilliers [2] analizaron por SEM la electrodeposición potencioestática de Pt sobre el óxido de Ti crecido anódicamente por la técnica galvanostática y observaron que los núcleos de Pt se encuentran dispersos al azar en toda la superficie del Ti. Asimismo, Gueneau de Mussy et al. [3] informaron que la electrodeposición galvanostática de Pt sobre el óxido de Ti crecido por anodización galvanostática se deposita preferentemente dentro de algunos de los microporos del óxido de Ti. Por otro lado, S.V. Mentus [4] investigó un electrodo de Ti en una solución de ácido perclórico más ácido hexacloroplatínico y polarizado por el método potenciodinámico. Este autor observó por SEM que el Pt se deposita en forma de microperlas incorporadas en la capa de óxido de Ti anódico y por encima de las rayas subyacentes del sustrato pulido mecánicamente. Finalmente, Avalor et al. [5] estudiaron la electrodeposición galvanostática de Pt, antes de crecer el óxido anódico potenciodinamicamente, sobre una barra de Ti pulida mecánicamente. Ellos observaron una distribución regular de *clústeres* de Pt en la superficie.

Las diferencias observadas pueden deberse fundamentalmente a que se utilizaron diferentes métodos electroquímicos para la deposición de Pt, en donde hay una marcada diferencia en las diferentes técnicas de electrodeposición. Otro factor importante es si la deposición de Pt se realizó antes o después del crecimiento del óxido anódico.

3.3 Análisis por AFM (microscopía de fuerza atómica)

Las medidas mediante AFM fueron realizadas, al igual que en el SEM, en los sustratos vidrio/Ti y en los electrodos Ti/Pt a $t_d = 1, 5$ y 10 segundos previo al crecimiento del óxido anódico potenciodinamicamente. La determinación del parámetro de rugosidad y topografía de las diferentes muestras juega un papel importante en la interpretación de los experimentos electroquímicos. Las imágenes obtenidas fueron procesadas de manera idéntica utilizando el comando rugosidad y el perfil de altura del software Nanoscope Analysis 1.40 [6].

La figura 3.6 muestra imágenes de AFM 3D representativas del sustrato vidrio/Ti y de los electrodos Ti/Pt a diferentes t_d . Al lado de cada imagen se incluye un gráfico del perfil de altura versus posición transversal.

Las imágenes muestran formación de granos con fronteras distinguibles y se observan ligeros cambios en la topografía de la superficie para las diferentes muestras.

El análisis de rugosidad se midió a partir de toda la imagen utilizando el parámetro R_a , donde R_a es el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de altura de la superficie desde un plano medio.

El parámetro usado para conocer el perfil de altura de cada muestra fue R_{max} , correspondiente a la diferencia de altura entre los puntos más bajos y más altos sobre la posición transversal relativa a la línea central. Para determinar el valor de R_{max} se realizó una estadística de 20 mediciones sobre la superficie de cada imagen en tres direcciones diferentes. En los gráficos del perfil de altura versus posición transversal en la figura 3.6 sólo muestran una de las mediciones del conjunto de medidas realizadas.

El análisis de los gráficos de perfil de altura indican variaciones en la distancia pico-valle en todas las muestras, donde el electrodo Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) es el que exhibe mayor distancia vertical entre los puntos más bajos y más altos.

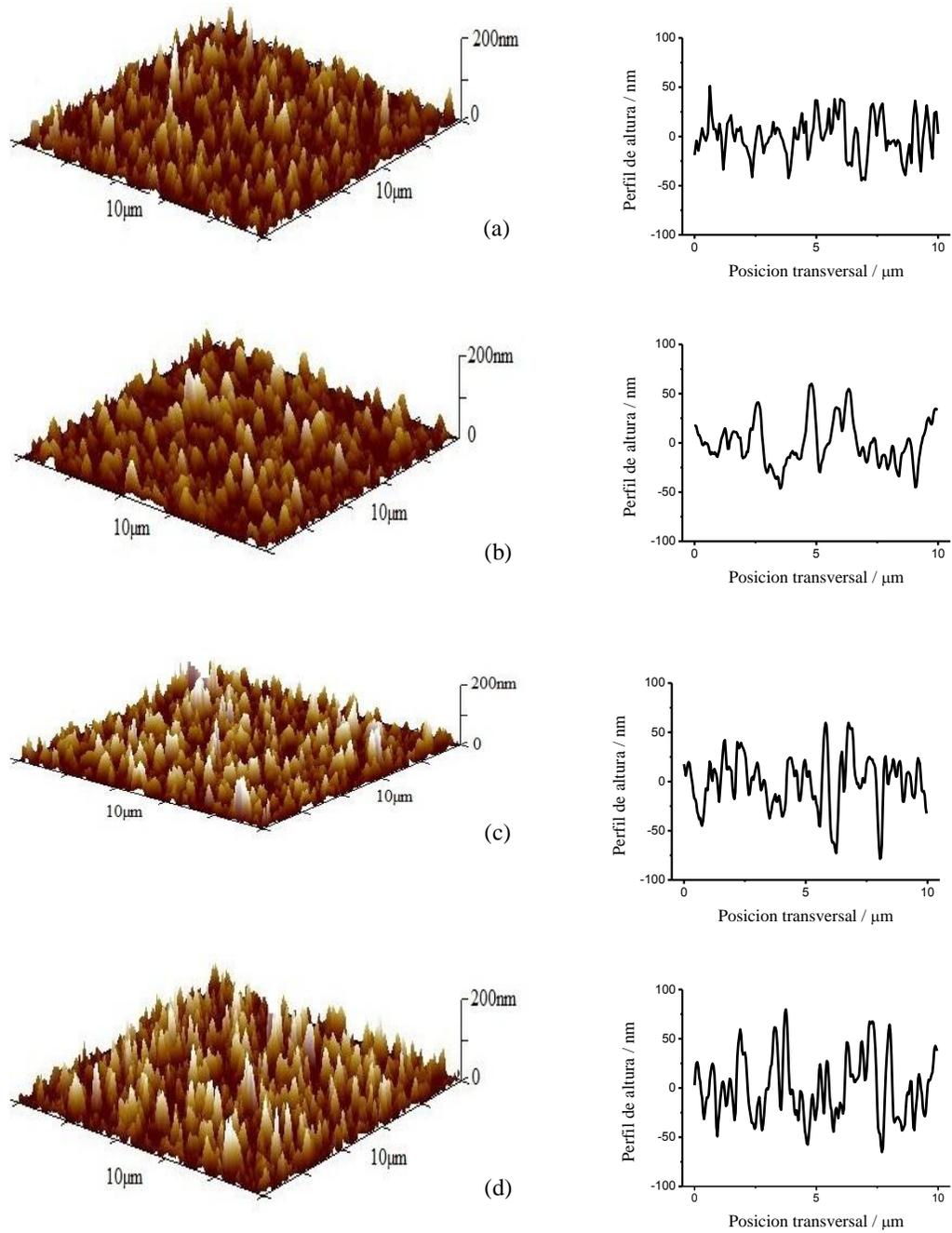


Figura 3.6: Imágenes obtenidas por AFM (vista 3D) y perfiles de altura. (a) sustrato vidrio/Ti. (b) Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo). (c) Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos). (d) Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos). Región de barrido $100 \mu\text{m}^2$.

La tabla 3.1 resume los parámetros de rugosidad promedio R_a y el perfil de altura R_{max} obtenidos del análisis de las imágenes de la figura 3.6. El error de R_{max} fue estimado usando la desviación estándar de una serie de 20 mediciones.

Tabla 3.1: parámetro de rugosidad promedio R_a y perfil de altura R_{max} a partir del análisis de las imágenes mostradas en la figura 3.6.

<i>Parámetro</i>	<i>Vidrio/Ti</i>	<i>Ti/Pt</i> <i>($t_d = 1$segundo)</i>	<i>Ti/Pt</i> <i>($t_d = 5$ segundos)</i>	<i>Ti/Pt</i> <i>($t_d = 10$ segundos)</i>
<i>Rugosidad promedio (R_a)/nm</i>	<i>18</i>	<i>22</i>	<i>28</i>	<i>29</i>
<i>Perfil de altura (R_{max})/nm</i>	<i>95±5</i>	<i>120±10</i>	<i>151±7</i>	<i>177±8</i>

De los resultados detallados en la tabla 3.1 se puede decir que los electrodos con depósito de Pt muestran diferencias con el tiempo de deposición, t_d . Esto indica que los valores de R_a y R_{max} , aumentan ligeramente con el incremento de t_d , donde el electrodo Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) presenta la mayor rugosidad y la mayor distancia pico-valle.

En términos de R_a la diferencia entre los electrodos de Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) y Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos) es pequeña y todos los electrodos están en el orden de los nanómetros con cambios que están correlacionados con el tiempo de deposición. Sin embargo, el valor de R_{max} muestra una clara diferencia entre el sustrato vidrio/Ti y las muestras de Ti/Pt ($t_d = 1, 5$ y 10 segundos). Estos resultados podrían estar relacionados con la formación de agregados de partículas por el tratamiento de electrodeposición.

En este capítulo se analizó la superficie de las muestras de vidrio/Ti y Ti/Pt ($t_d = 1,5$ y 10 segundos), previo a las mediciones electroquímicas, a través de las técnicas de SEM y AFM.

Se observó que las micrografías obtenidas por SEM muestran la morfología del sustrato vidrio/Ti y sobre éste una distribución de nanopartículas de Pt, asimismo, el grado de dispersión de Pt sobre Ti disminuye con el aumento de t_d . Por otro lado, con la técnica de AFM no se puede discriminar la presencia de partículas de Pt respecto del sustrato vidrio/Ti y los parámetros R_a y R_{max} dependen del tiempo de deposición. Los resultados obtenidos por esta técnica están relacionados con el área de superficie real electroquímica, como se verá en el capítulo 5.

Referencias

1. Mateck. Materials Technology & Crystals for Research, Development and Production.
<http://mateck.com>
- 2- E. Mahé, D. Devilliers, Electrochimica Acta 46 (2000) 629 - 636.
- 3- J.P. Gueneau de Mussy, J. V. Macpherson, J.L. Delplancke, Electrochimica Acta 48 (2003) 1131-1141.
- 4- S.V.Mentus, Electrochimica Acta 50 (2005) 3609 – 3615.
- 5- L. Avalle, E. Santos, E. Leiva, V.A. Macagno, Thin Solid Films 219 (1992) 7-17.
- 6- Nanoscope Analysis versión 1.40. Bruker corporation 2011. Analysis Functions: Roughness and Section.

Capítulo 4: Caracterización electroquímica del sistema vidrio/Ti/TiO₂

4.1 Introducción

El estudio de las propiedades electroquímicas y electrónicas del sistema constituido por un sustrato metálico cubierto por un óxido (estructuras de metal/óxido), presenta un gran interés desde el punto de vista práctico y fundamental. En este capítulo se considera la caracterización electroquímica del sustrato vidrio/Ti/TiO₂ crecido potenciodinámicamente en 0,01M HClO₄. Además, se presenta el estudio para la determinación del espesor del óxido espontáneo. La representación de *Mott-Schottky* se utiliza para evaluar las propiedades electrónicas de la superficie semiconductor, como el potencial de banda plana (E_{fb}) y la concentración de donores (N_D).

4.2 Crecimiento de la película de óxido anódico de Ti

El sustrato vidrio/Ti fue oxidado anódicamente en 0,01M HClO₄ bajo condiciones potenciodinámicas. La figura 4.1 muestra el voltamograma cíclico (VC) obtenido para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en un intervalo de potencial entre 0 V y 1,85 V vs ENH, empleando una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs⁻¹.

La medición de VC se inició a partir de 1,3 V vs ENH en una dirección de barrido hacia potenciales (E) positivos decrecientes, donde la densidad de corriente (J) aumenta lentamente hasta alcanzar el límite inferior catódico en 0 V vs ENH. A continuación, se invierte el sentido del barrido hacia la dirección de valores de E positivos crecientes. En el intervalo desde 0,34 V hasta 1,24 V la J es baja y se observa la región de la doble capa, donde solamente toman lugar los procesos capacitivos. Luego, J asciende abruptamente hacia valores positivos donde tiene lugar el crecimiento del óxido anódico. Una vez alcanzado el límite superior anódico en 1,85 V vs ENH, la dirección del barrido se invierte. En el barrido inverso J disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula [1,2]. El óxido se forma irreversiblemente donde, en una primera etapa, hay una rápida disminución de J seguida de un descenso lento hasta llegar a un valor cercano a cero. Las flechas rojas de la figura 4.1 indican la dirección del barrido de potencial.

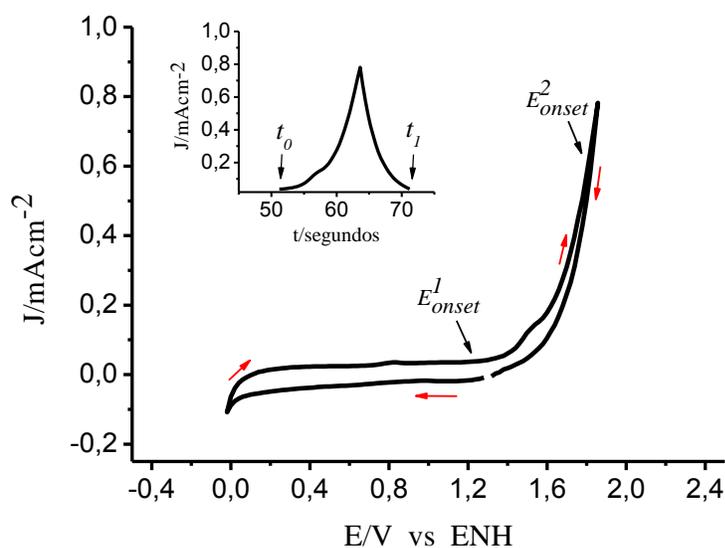


Figura 4.1: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. El *inset* muestra un perfil de J vs t. Área geométrica del electrodo 1cm². Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente.

Del análisis de la figura 4.1 se observan los diferentes parámetros electroquímicos como lo son, el potencial en que empieza a crecer la película de óxido E_{onset}^1 y el potencial de inicio de la reacción de desprendimiento de oxígeno E_{onset}^2 . A potenciales por encima de E_{onset}^2 la J aumenta rápidamente con una pequeña contribución de la corriente debida a la formación del óxido potenciodinámico. Una reducción del óxido anódico crecido potenciodinámicamente no es observable en el intervalo del potencial entre 0 y 1,3 V vs ENH.

La tabla 4.1 muestra los valores de los parámetros mencionados, además del potencial de circuito abierto E_{OCP} . Estos valores de potenciales son utilizados para la determinación del estado inicial del sistema y el estudio de inicio de los procesos electroquímicos en los diferentes materiales de electrodo.

La conductividad iónica exclusiva de la película de óxido, inhabilita cualquier reacción de transferencia del electrón sobre el electrodo [3]. Por lo tanto, es razonable suponer una eficiencia de la corriente del 100% de la reacción siguiente:



Durante la oxidación anódica una capa de óxido uniforme (principalmente TiO_2) inhibe la disolución de Ti de acuerdo con la ecuación (4.1). Por otra parte, el Ti_2O_3 puede ser formado pero es inestable y, rápidamente, se transforma en TiO_2 cuando está en contacto con el agua [4,5]. La reacción es la siguiente:



Suponiendo la formación del óxido anódico con una eficiencia de la corriente del 100%, conforme a la ecuación 4.1, se puede estimar el valor del espesor del óxido anódico $\Delta d_{\acute{o}xido}$ desde el VC de la figura 4.1 por las siguientes ecuaciones [3,6,7]:

$$Q_{\acute{o}xido} = \int_{t_0}^{t_1} J dt \quad (4.3)$$

$$\Delta d_{\acute{o}xido} = \frac{M_{\acute{o}xido} Q_{\acute{o}xido}}{zF \rho_{\acute{o}xido}} \quad (4.4)$$

Donde $Q_{\acute{o}xido}$ es la densidad de carga eléctrica (Ccm^{-2}), J es la densidad de corriente (Acm^{-2}), t es el tiempo (segundos), $M_{\acute{o}xido}$ es la masa molar del óxido ($79,87 \text{ gmol}^{-1}$), z es el número de electrones, F es la constante de Faraday (96485 Cmol^{-1}) y $\rho_{\acute{o}xido}$, cuya determinación se realiza en la siguiente sección, representa la densidad del óxido ($3,44 \pm 0,30$) gcm^{-3} [8].

La $Q_{\acute{o}xido}$ fue calculada por la integración numérica del perfil de J vs t , desde el inicio del crecimiento del óxido anódico en t_0 hasta el momento cuando se completa el crecimiento del mismo en t_1 , ver *inset* en la figura 4.1. Asimismo, la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa fue sustraída del valor de $Q_{\acute{o}xido}$ y la carga debida al desprendimiento del oxígeno es despreciable. Finalmente, el espesor fue calculado suponiendo una perfecta estequiometria y 4-electrones.

El valor del espesor de la película de óxido anódico $\Delta d_{\acute{o}xido}$ obtenido de la ecuación (4.4) y la carga del óxido anódico $Q_{\acute{o}xido}$ se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros electroquímicos de la interfase vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄. Espesor de la película de óxido anódico $\Delta d_{\text{óxido}}$ y carga del óxido anódico $Q_{\text{óxido}}$.

<i>electrodo</i>	E_{OCP} / mV vs ENH	E_{onset}^1 / mV vs ENH	E_{onset}^2 / mV vs ENH	$\Delta d_{\text{óxido}} / nm$	$Q_{\text{óxido}} / mCcm^{-2}$
vidrio/Ti/TiO ₂	625 ± 7	1238 ± 9	1816 ± 10	2,8 ± 0,4	4,7 ± 0,2

E_{OCP} (potencial de circuito abierto); E_{onset}^1 (Potencial de inicio de la película de óxido); E_{onset}^2 (Potencial de inicio de la reacción de desprendimiento de oxígeno). Los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El valor del E_{OCP} fue determinado luego de estabilizar el electrodo vidrio/Ti, inmerso en una solución de 0,01M HClO₄, durante 60 segundos y antes de crecer el óxido potenciodinámicamente. Los parámetros E_{OCP} , E_{onset}^1 , E_{onset}^2 y el valor de $Q_{\text{óxido}}$ informado en la tabla 4.1 corresponden al mejor valor de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados bajo las condiciones dadas en la figura 4.1. Por otra parte, la incerteza de $\Delta d_{\text{óxido}}$ fue calculada por la propagación de la incertidumbre de $Q_{\text{óxido}}$ y de $\rho_{\text{óxido}}$ en la ecuación 4.4, usando un valor de $2,07 \times 10^{-4} \text{ gC}^{-1}$ para el factor M/zF .

El espesor de la película de óxido puede variar desde unos pocos nanómetros a más de un micrómetro, esto es, de películas formadas espontáneamente sobre sustratos de Ti a películas formadas galvanostáticamente con valores altos de E_f [9].

J. Pouilleau et al. [10] estudiaron la estructura y composición de películas de TiO₂ crecidas en el modo galvanostático, de un disco de Ti pulido mecánicamente en una solución de 0,5M H₂SO₄. Ellos encontraron espesores de entre 23 y 62 nm, conforme aumenta el potencial E_f de 5 a 20 V aplicado al electrodo.

En literatura encontramos que la formación electroquímica de películas de TiO₂ en soluciones acuosas, ocurre principalmente en electrolitos altamente concentrados (> 0,1M). Los estudios en esta tesis están orientados hacia la formación y caracterización de películas delgadas de TiO₂ en soluciones de HClO₄ de baja concentración, lo cual apunta al desarrollo de óxidos altamente hidratados y formados en soluciones con baja concentración de impurezas.

4.3 Determinación del espesor del óxido espontáneo de Ti

Las técnicas *in situ* proporcionan un gran número de ventajas con respecto al estudio de la formación de capas de óxido delgadas a partir de un sustrato metálico en comparación con los procedimientos *ex situ* [11]. Sin embargo, cuando las reacciones que involucran el desprendimiento de burbujas o mecanismos de disolución-precipitación tienen lugar en el mismo intervalo de potencial en el cual se forma el óxido electroquímico, como ocurre en las muestras vidrio/Ti/TiO₂, los requerimientos experimentales para determinar el espesor *in situ* son más exigentes. En esta situación, las técnicas *ex situ* son una herramienta conveniente.

En la sección 4.2 el espesor del óxido formado electroquímicamente fue calculado a partir de la integración del perfil J vs t. Sin embargo, debido a que el desprendimiento de burbujas en el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ comienza a potenciales mayores de $E_f = 1,850 \text{ V vs ENH}$, provocando el desprendimiento de la película de Ti metálico depositada sobre el vidrio, este procedimiento, no pudo ser utilizado para el cálculo del espesor del óxido espontáneo. En el caso de las muestras de láminas de Ti se pueden aplicar potenciales hasta 60 V en 0,01M HClO₄, siendo posible la determinación de espesores por EPMA y Elipsometría *ex situ* [8]. Las condiciones experimentales dadas en la referencia [8] son idénticas a las descritas en la sección 4.2, por lo tanto a continuación se describirá brevemente el procedimiento por el cual se obtiene el valor del espesor del óxido espontáneo.

Se estudiaron películas de óxido de Ti formadas potenciodinámicamente sobre una lámina de Ti y un sustrato vidrio/Ti en 0,01M HClO₄ a 50 mVs⁻¹. Se desarrolló un método para la determinación del espesor de la película por EPMA, empleando elipsometría *ex situ* como una técnica de referencia para el cálculo de espesores de óxido anódico. Se prepararon dos muestras de lámina de Ti: a) lámina de Ti⁽¹⁾ en atmósfera controlada antes y después de la formación del óxido electroquímico, b) lámina de Ti⁽²⁾ en atmósfera no controlada. Las películas de óxido fueron crecidas a diferentes valores de E_f vs Ag/AgCl (KCl saturado) con 1, 2, 3 V para ambos sustratos y 4, 8, 9, 10, 30, 40, 50 y 60 V sólo para las muestras de lámina de Ti⁽¹⁾ y Ti⁽²⁾.

La tabla 4.2 muestra los parámetros electroquímicos E_{OCP} y E_{onset}^1 de los diferentes electrodos [8]. Se observa una gran diferencia entre los valores de E_{onset}^1 de las muestras lámina de Ti⁽¹⁾ y lámina de Ti⁽²⁾, indicando que el pre-tratamiento para la lámina de Ti⁽²⁾

induce el crecimiento de óxido espontáneo hasta un espesor final similar a la muestra de vidrio/Ti/TiO₂.

Tabla 4.2: Parámetros electroquímicos de la interfase lámina de Ti⁽¹⁾, lámina de Ti⁽²⁾ y vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ [8].

<i>Electrodos</i>	<i>E_{OCF}/mV</i> <i>vs Ag/AgCl</i>	<i>E_{onset}¹ /mV</i> <i>vs Ag/AgCl</i>
Vidrio/Ti/TiO ₂	290 ± 5	890 ± 5
Lámina de Ti ⁽¹⁾	20 ± 3	300 ± 4
Lámina de Ti ⁽²⁾	300 ± 6	850 ± 6

En el gráfico de la figura 4.2 se observan los espesores del TiO₂ para los diferentes valores de E_f del electrodo de lámina de Ti⁽²⁾, calculados por la técnica de elipsometría *ex situ*. Esta técnica permitió determinar los ángulos elipsométricos, lo cual fueron ajustado siguiendo el modelo de una capa simple anisotrópica. De la gráfica se puede observar una dependencia lineal del espesor del TiO₂ con el potencial de formación E_f, con una relación descrita por la ecuación: $d(\text{nm}) = -0,351 + 2,432 E_f$.

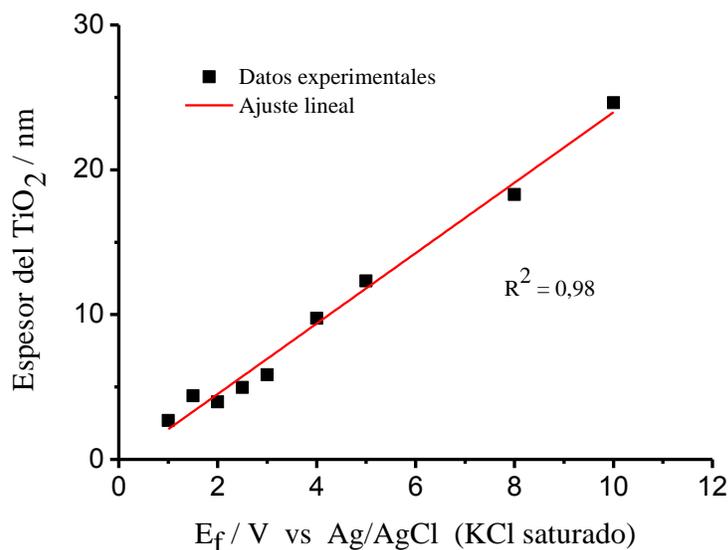


Figura 4.2: Relación lineal del espesor del TiO₂ con E_f del electrodo de lámina de Ti⁽²⁾. Técnica de elipsometría *ex situ* [8].

De la pendiente del gráfico se obtuvo un coeficiente de anodización de $\alpha = (2,4 \pm 0,1) \text{ nmV}^{-1}$ en el intervalo $1 \text{ V} \leq E_f \leq 10 \text{ V}$ [8], del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores que utilizaron diferentes condiciones experimentales [12].

A partir del ajuste lineal y considerando el valor de potencial de $E_{onset}^1 = 0,85 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl saturado)}$, se obtuvo un espesor del óxido espontáneo de Ti $d_0 = (1,7 \pm 0,6) \text{ nm}$. Las incertidumbres asociadas a α y d_0 se evaluaron a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y el ajuste de la recta por el método de cuadrados mínimos lineales.

El valor del óxido formado espontáneamente $(1,7 \pm 0,6) \text{ nm}$ es similar al reportado por otros autores [13-15]. Por ejemplo, M. Schneider et al. [3] estimaron el valor del espesor espontáneo en 3 nm , calculado por la extrapolación del gráfico de la inversa de la capacidad de la película del óxido en función del espesor del óxido formado electroquímicamente.

La masa del TiO_2 por unidad de área (cm^2) generada durante la formación del óxido fue obtenida desde la carga anódica. La relación masa – espesor (figura 4.3) permitió estimar un valor de la densidad del óxido $\rho_{\text{óxido}} = (3,44 \pm 0,30) \text{ gcm}^{-3}$ del electrodo de lámina de $\text{Ti}^{(2)}$ [8]. La incertidumbre asociada a la densidad del óxido fue evaluada a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y el ajuste de la recta por el método de cuadrados mínimos lineales.

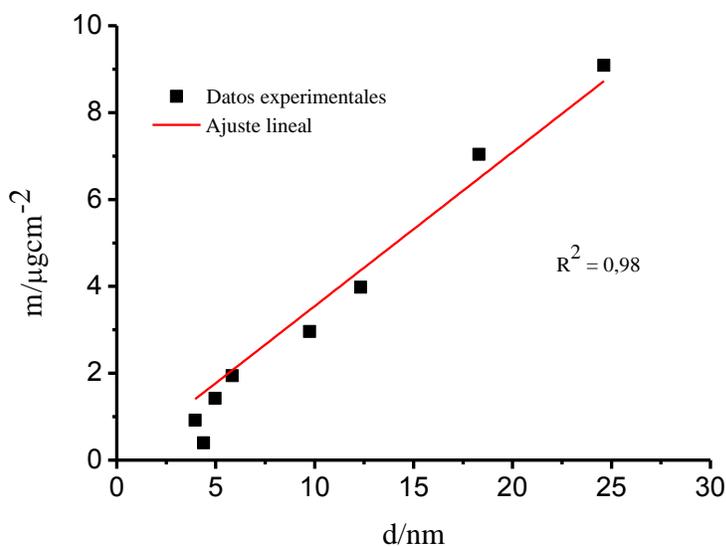


Figura 4.3: Relación masa - espesor del TiO_2 obtenida desde la carga anódica a diferentes E_f del electrodo de lámina de $\text{Ti}^{(2)}$ [8].

El valor $\rho_{\text{óxido}}$ usado en este trabajo es más bajo que aquéllos informados en la literatura para el TiO_2 cristalinos (3,84; 4,26; y 4,17 gcm^{-3} para anatasa, rutilo y brookita respectivamente) [16], indicando que las películas anódicas son amorfas y altamente hidratadas. La alta hidratación o alto contenido de H_2O se debe principalmente a la baja concentración utilizada del electrolito soporte, 0,01M HClO_4 [8].

Un resultado relevante del trabajo en colaboración [8] es la semejanza del parámetro E_{OCP} en los electrodos Vidrio/Ti/ TiO_2 y Lámina de $\text{Ti}^{(2)}$. Esto indica que, tanto el espesor como otras propiedades fisicoquímicas del óxido espontáneo, son independientes del sustrato y dependen principalmente de las propiedades del Ti metálico y del pre-tratamiento del electrodo. Por otra parte, el Ti metálico depositado sobre el vidrio tiene un espesor de 2 μm y solamente se puede crecer el óxido potenciodinámicamente hasta $E_f = 2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (KCl saturado); a E_f mayores de 2 V se produce el desprendimiento del Ti metálico desde el vidrio.

Del análisis de los parámetros electroquímicos (E_{OCP} y E_{onset}^1) de la tabla 4.1, realizado en esta tesis, con los valores presentados en la tabla 4.2 [8] se verifica la afinidad electroquímica entre el electrodo de vidrio/Ti/ TiO_2 y la lámina de $\text{Ti}^{(2)}$; bajo las mismas condiciones experimentales y pre-tratamiento de ambos sustratos. Si bien, los potenciales de la tabla 4.2 están referidos al electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl saturado); el equivalente de potencial al electrodo normal de hidrógeno (tabla 4.1) y $\text{pH} = 2$ es: $E_{\text{Ag/AgCl (KCl saturado)}} = +0,349 \text{ V vs ENH}$. Finalmente, el espesor de la capa de óxido absoluto d , puede ser calculado por:

$$d = d_0 + \Delta d_{\text{óxido}} \quad (4.5)$$

A partir de la ecuación (4.5) el valor d estimado fue $(4,5 \pm 1,0) \text{ nm}$, considerando el espesor del óxido espontáneo y el espesor de la película de óxido anódico para un valor de $E_f = 1,85 \text{ V vs ENH}$.

El valor d determinado, bajo las condiciones experimentales y pre-tratamiento del electrodo vidrio/Ti/ TiO_2 realizados en esta tesis, se consideró para el estudio electroquímico de la RRO.

4.4 Estabilización de la película de óxido de Ti

Durante la oxidación anódica diferentes óxidos de Ti (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 y Ti_3O_5) pueden formarse sobre la superficie del Ti, siendo el TiO_2 el más estable, cuyas propiedades dependen del método de preparación. La película de óxido formada por la técnica de voltamperometría cíclica a $E_f = 1,850 \text{ V}$ vs ENH, tiene una fuerza de adhesión apreciable con el sustrato de Ti [5]. Para una buena comprensión de las propiedades electroquímicas del electrodo vidrio/Ti/ TiO_2 , es necesario disponer de sustratos de Ti con características reproducibles. La estabilidad y propiedades electroquímicas de la capa de TiO_2 dependen del modo de preparación del sustrato de Ti, previo al crecimiento del óxido anódico [17,18].

Después del crecimiento del óxido anódico, la película fue estabilizada manteniendo el potencial del electrodo durante 15 minutos al valor correspondiente del E_f . Posteriormente se realizó un ciclo potenciodinámico a 50 mVs^{-1} entre 0 y $1,85 \text{ V}$ vs ENH, en solución saturada con N_2 . La figura 4.4 permite ver el crecimiento (línea negra) y estabilización del óxido anódico (línea roja). De esta manera, se encuentra que el comportamiento electroquímico del electrodo formado potenciodinámicamente permaneció sin cambios.

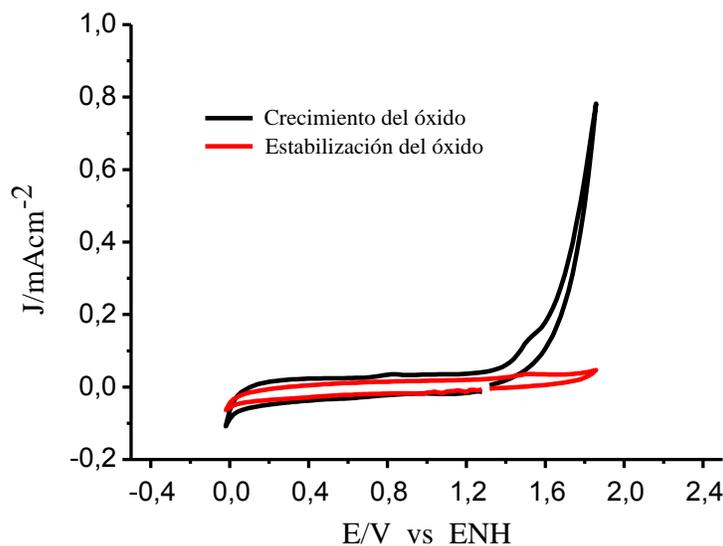


Figura 4.4: VC del electrodo vidrio/Ti/ TiO_2 en $0,01\text{M HClO}_4$ saturado con N_2 ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C . Área geométrica del electrodo 1cm^2 . Crecimiento del óxido anódico de Ti (primer barrido de potencial, línea negra) y VC registrado luego de la estabilización durante 15 minutos (línea roja) un $E_f = 1,85 \text{ V}$ vs ENH.

La figura 4.5 confirma la estabilización de la película de óxido formada potenciodinámicamente antes y después de realizar los experimentos electroquímicos. El procedimiento de estabilización no modifica apreciablemente el espesor total de la capa de óxido d formada bajo las condiciones experimentales antes descritas.

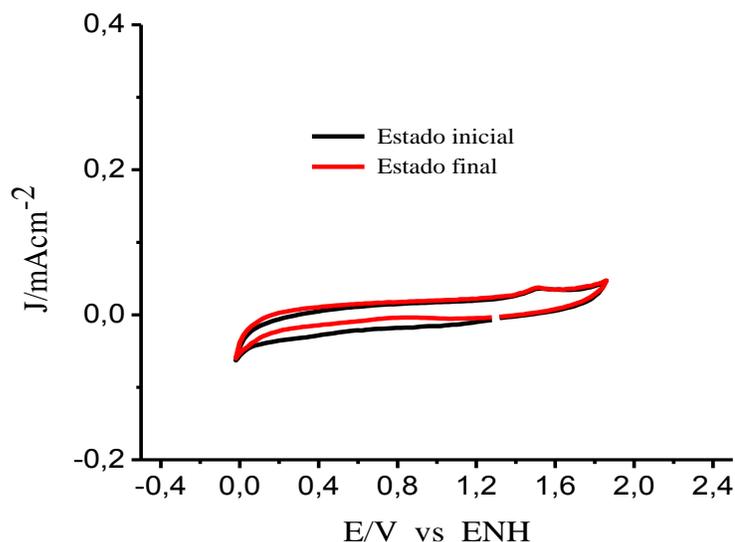


Figura 4.5: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm². Estado inicial y estado final.

4.5 Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO₂

Las propiedades semiconductoras de películas de óxido formadas anódicamente, han sido interpretadas por representaciones gráficas de *Mott-Schottky* [19-22]. En el caso de un semiconductor tipo n, cuando el nivel donador está situado entre el nivel de Fermi y la banda de conducción (ver figuras 1.3 y 1.4), el modelo de *Mott-Schottky* puede ser usado para calcular las propiedades electrónicas de la superficie semiconductor del electrodo vidrio/Ti/TiO₂, como el potencial de banda plana y la densidad de donores [23]. La aproximación implica determinar la capacidad del semiconductor (C_{SC}) en la región de carga espacial (definida en la sección 1.4.1), como una función del potencial del electrodo aplicado (E). Se empleó la siguiente ecuación [24]:

$$\frac{1}{(C_{SC})^2} = \left(\frac{2N_A}{FN_D \epsilon_r \epsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (4.6)$$

Donde N_A es el número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_D es la densidad de donores (concentración de las vacancias de oxígeno), F la constante de Faraday (96485 Cmol^{-1}), ϵ_r es la permitividad relativa para el óxido de Ti ($\epsilon_r = 56$) [25], ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E es el potencial medido al cual se realiza la determinación, E_{fb} es el potencial de banda plana (valor del potencial en el cual el nivel de Fermi del semiconductor es igual al de la solución y no hay doblamiento de bandas), R la constante de los gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y T la temperatura absoluta en Kelvin (298 K). Los valores de la capacidad fueron obtenidos a través del comando *Mott-Schottky* del programa NOVA-AUTOLOAB [26], con un circuito equivalente R_S-C_{CS} . Donde R_S es la resistencia en la solución y C_{CS} la capacidad de la capa del óxido que describe el comportamiento de la película de óxido crecida electroquímicamente, utilizando una conexión en serie de los análogos eléctricos.

La figura 4.6 muestra una representación de *Mott-Schottky* para un electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ obtenido a un potencial de formación de la película de óxido anódico $E_f = 1,85 \text{ V}$ vs ENH en $0,01 \text{ M HClO}_4$, con burbujeo continuo de N_2 luego del procedimiento de estabilización del óxido.

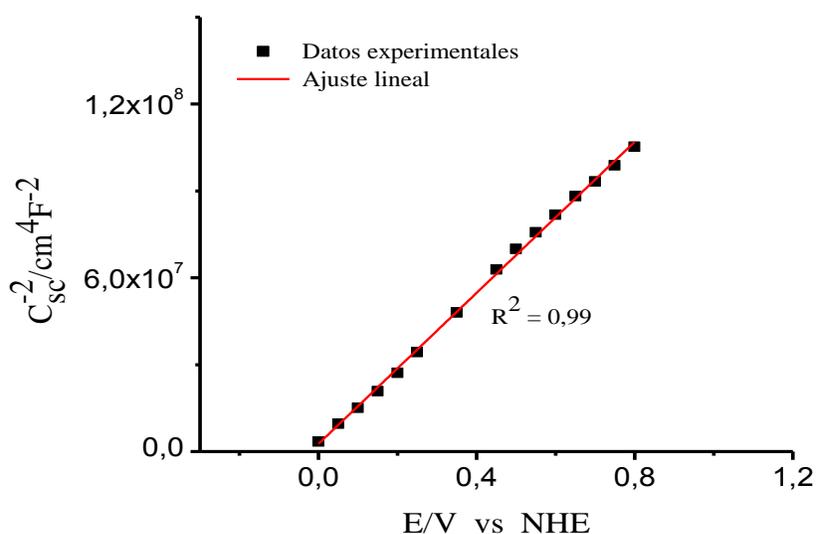


Figura 4.6: Gráfico de *Mott-Schottky* de la capa de óxido formada a $E_f = 1,85 \text{ V}$ vs ENH.

Para el cálculo de E_{fb} y N_D se ha realizado un ajuste lineal en la zona de potenciales entre 0 y 0,8 V vs ENH, por medio de la ecuación (4.6), donde la contribución del tercer término dentro del paréntesis es igual 0,026 V a temperatura ambiente. Los valores de la ordenada al origen y la pendiente de la recta son $2,69 \times 10^6 \text{ cm}^4 \text{F}^{-2}$ y $130,36 \times 10^6 \text{ Vcm}^4 \text{C}^{-2}$ respectivamente, con un valor de 0,99 para el coeficiente de correlación lineal de la recta. El E_{fb} fue determinado de la intersección de la recta con el eje de las abscisas y N_D fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$N_D = \frac{2N_A}{\alpha F \epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.7)$$

Donde α es la pendiente de la recta. Los valores de E_{fb} y N_D estimados mediante las ecuaciones (4.6) y (4.7) son $(-0,047 \pm 0,005) \text{ V vs ENH}$ y $(1,93 \pm 0,03) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. La incertidumbre asociada a E_{fb} y N_D fue estimada a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y el ajuste de la recta por el método de mínimos cuadrados lineales.

Para valores de $E > E_{fb}$, el gráfico lineal tiene una pendiente positiva, confirmando que la película crecida anódicamente se comporta como un semiconductor tipo n en el intervalo de potencial estudiado en este trabajo.

La concentración de vacancias de oxígeno determinada a partir de la regresión lineal se encuentra en el intervalo de los reportados en la literatura (entre 10^{18} y 10^{23} cm^{-3}) [27-29]. M. Schneider et al. [3] informaron que la densidad de donores N_D depende fuertemente del espesor de la capa de óxido y disminuye desde $6,50 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para un espesor del óxido de 8 nm a $2,54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para un espesor de 29 nm, de modo similar, el E_{fb} disminuye de -0,59 a -0,52 V vs Ag/AgCl (KCl saturado) cuando aumenta el espesor del óxido.

Por otro lado, S. Kudelka et al. [30] también encontraron que N_D es dependiente del espesor de la película del óxido, así como, $N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para un espesor de 6,5 nm y $N_D \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para un espesor del óxido de 10 nm. Un comportamiento similar muestran A. M. Schmidt et al. [19] donde E_{fb} y N_D de las películas anódicas formadas sobre el electrodo de Ti en soluciones reguladoras de pH son dependientes del potencial de formación de la película, del espesor del óxido y del pH del electrolito.

Los defectos más comunes en la película de óxido de Ti son vacancias de oxígeno que provienen de un ión O^{2-} faltante. Estos defectos, que se encuentran energéticamente muy por debajo de la banda de conducción, ceden electrones a la capa de conducción y son, por lo tanto, defectos donores [31]. Macdonald et al. [32] reportaron que las vacancias de oxígeno son probablemente los sitios activos sobre la superficie del óxido que cubre el Pt en la región de reacción del electrodo de oxígeno.

El espesor de la región de carga espacial (d_{rce}) depende del potencial E_f y de la capacidad de la película semiconductor (C_{SC}). Se puede llegar a una situación límite cuando a un semiconductor, tipo n, se le aplica un $E_f \gg E_{fb}$, de manera tal que el d_{rce} iguala al espesor de la película del óxido. En estas condiciones la región de carga espacial ocupa todo el espesor de la película semiconductor [33]. Para el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ se estima un valor bajo para d_{rce} de 0,6 nm aproximadamente, debido a la elevada concentración de las vacantes de oxígeno.

Bajo las condiciones de trabajo descritas en esta tesis el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ presenta un comportamiento de un semiconductor tipo n y una concentración de vacantes de oxígeno del orden de 10^{22} cm^{-3} , con un número elevado de sitios activos para el estudio de la RRO.

En este capítulo se determinó el espesor de la capa de óxido absoluto del electrodo vidrio/Ti/TiO₂, considerando el espesor del óxido espontáneo y el espesor de la película de óxido anódico para un valor de $E_f = 1,85 \text{ V vs ENH}$. Además, el óxido anódico formado sobre el sustrato vidrio/Ti fue estable antes y después de los experimentos electroquímicos. Finalmente, este procedimiento llevado a cabo sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ determina las condiciones de trabajo para el estudio electroquímico de la RRO.

Referencias

- 1- M. Dignam, J.O'M. Bockris, in: B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol.4, Plenum Press, New York, (1981), p. 247.
- 2- O.E. Linarez Pérez, V.C. Fuertes, M.A. Pérez, M. López Teijelo. *ScienceDirect. Electrochemistry Communications* 10 (2008) 433–437.
- 3- M. Schneider, S. Schroth, J. Schilm, A. Michaelis. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2663–2671.
- 4- M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, ACE; Houston, 1974.
- 5- M. P. Neupane, Il. S. Park, S.J. Lee, K.A. Kim, M. Ho Lee, T. S. Bae, *Int. J. electrochem. Sci.*, 4 (2009) 197 – 207.
- 6- S. Schroth, M. Schneider, T. Mayer – Uhma, A. Michaelis and V. Klemm, *Surface and Interface Analysis*. 40 (2008) 850 – 852.
- 7-R.M. Torresi, O.R. Cámara, C.P. De Pauli, *Electrochimica Acta* 32 (1987) pp 1291 – 1301.
- 8- F.A. Filippin, O.E. Linarez Pérez, M. López Teijelo, R.D. Bonetto, J. Trincavelli, L.B. Avalu, *Electrochimica Acta* 129 (2014) 266 - 275.
- 9- J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1143.
- 10- J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Materials Science and Engineering B* 47 (1997) 235 - 243.
- 11- M. Schneider, U. Langklotz, A Michaelis, *Surface and Interface Analysis* 45 (8) (2013) 1247 - 1251.
- 12- A.G. Mantzila, M.I. Prodromidis, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3537 - 3542.
- 13- S. Gottesfeld, *Electroanalytical Chemistry*, vol.15, Marcel Dekker, New York,1989, p. 143.
- 14- O.E. Linarez Pérez, M.D. Sánchez, M. López Teijelo, *J. Electroanal. Chem.* 645(2010) 143 - 148.
- 15- M.A. Pérez, M. López Teijelo, *Thin Solid Films* 449 (2004) 138.
- 16- D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, BocaRaton, 1992 - 1993.

- 17- J. Lausmaa, B. Kasemo, H. Mattsson, H. Odelius, *Appl. Surf. Sci.* 45 (1990) 189.
- 18- E. Mahé, D. Devilliers, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 629 -636.
- 19- A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, E.M.A. Martini, *Corr. Sci.*, 2006; 48 (10): 2901- 2912.
- 20- D. Devilliers, E. Mahé, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8207–8214.
- 21- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York. 2001. P. 751.
- 22- K. Azumi, M. Seo, *Corros. Sci.* 43 (2001) 533.
- 23- C. Fonseca, S. Boudin, M.C. Belo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) 173-180.
- 24- Shin-ichi Tanaka, Y. Fukushima, I. Nakamura, T. Tanaki, and G. Jerkiewicz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3340–3347.
- 25- T. Hurlen, S. Hjornkol, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 189.
- 26- Software NOVA versión 1.7.7. Compañía Metrohm Autolab BV.
- 27- F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, O. R. Cámara, *Journal of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry*; vol. 146 (2002) p. 175 – 188.
- 28- P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J. E. Pedraza-Rosas, I. González, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 757.
- 29- K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 134 (6) (1987), p. 1352-1357.
- 30- S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* 51 (1996) 863.
- 31- H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R González, *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p.181.
- 32- D. D. Macdonald, Final Technical Report for The Fundamental Role of Nano-Scale Oxide Films in the Oxidation of Hydrogen and the Reduction of Oxygen on Noble Metal Electrocatalysts, Grant No. DE-FG02-01ER15238, (2005).
- 33- H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R González, *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p.187.

Capítulo 5: Caracterización electroquímica del sistema Ti/Pt/TiO₂. Determinación del área de superficie real (*ASr*)

5.1 Introducción

El proceso de electrodeposición, junto con el tratamiento previo de la superficie de Ti, son los pasos claves de la preparación y comportamiento electroquímico de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂.

En el presente capítulo se analizan los resultados obtenidos para los sistemas Ti/Pt/TiO₂ a diferentes tiempos de depósitos, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. En electroquímica el término de área de superficie real (*ASr*) significa el área de superficie activa, electroquímicamente, bajo las condiciones de trabajo. La determinación de *ASr* es significativa a fin de normalizar la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti modificados con Pt.

5.2 Electrodeposición de Pt sobre electrodos de vidrio/Ti

La electrodeposición de partículas de Pt sobre electrodos de vidrio/Ti fue realizada en la *celda 1* (ver capítulo 2), a temperatura ambiente y por reducción de un complejo platínico en solución.

La figura 5.1 muestra la respuesta de la densidad de corriente (*J*) con el tiempo (*t*) (Cronoamperograma) luego de aplicar el cambio instantáneo de potencial de $E_1 = 0$ V (donde no ocurre depósito de Pt) a un potencial de reducción $E_2 = -0,8$ V vs Ag/AgCl (KCl saturado), para la deposición de Pt sobre el electrodo vidrio/Ti en el modo potencioestático, con un $t_d = 5$ segundos.

Al principio del experimento se observa una pequeña caída de *J* debida a la carga de la doble capa y del inicio de los procesos de nucleación (el *inset* en la figura 5.1 ilustra esta observación en un intervalo de tiempo de 30 ms). A continuación, *J* aumenta con el tiempo debido al crecimiento de núcleos independientes únicamente o crecimiento de núcleos independientes y aumento simultáneo en el número de núcleos. Este comportamiento ha sido observado durante la electrodeposición a potencial constante de varios metales [1-3].

Por ejemplo, E. Mahé y D. Devilliers [4] exhiben un cronoamperograma obtenido durante la electrodeposición de Pt sobre un electrodo de Ti/TiO₂, observando un incremento de la corriente y una dependencia lineal con la raíz cuadrada del tiempo.

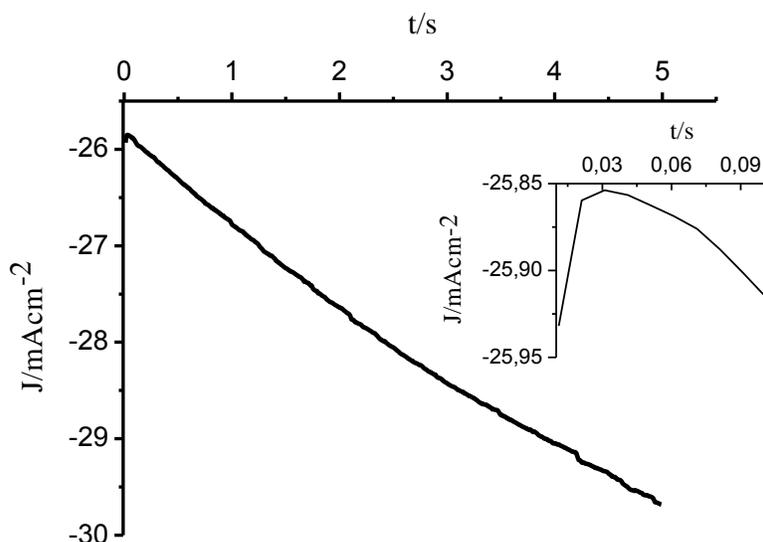
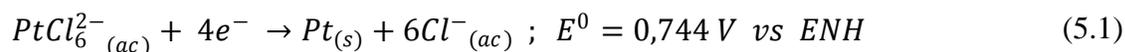


Figura 5.1: Electrodeposición de Pt sobre sustrato vidrio/Ti a $t_d = 5$ segundos. Cronoamperograma de J vs t . El *inset* muestra un perfil de J vs t al inicio del experimento. Área geométrica 1,5 cm².

Los cronoamperogramas obtenidos para el resto de los electrodos manifiestan un comportamiento similar al mostrado en la figura 5.1. El límite del potencial negativo E_2 se seleccionó de tal manera que se encuentra antes del inicio del desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie, para lograr una electrodeposición neta de platino [5-7].

La tabla 5.1 contiene la densidad de carga del Pt (Q_{Pt}) por área geométrica consumida durante el proceso de electrodeposición. Los valores de Q_{Pt} (mCcm⁻²), los cuales representan el máximo valor de carga posible, son obtenidos por la integral de la respuesta del cronoamperograma J vs t . Suponiendo una eficiencia de la corriente del 100% y descartando la reducción parcial del Pt⁺⁴, la reducción del H⁺ a H₂ o el cargado de la doble capa (proceso no faradaico que siempre está presente); el valor de Q_{Pt} proviene sólo de la siguiente reacción faradaica:



De esta manera, la cantidad de Pt depositado (W) en gcm^{-2} es obtenida a partir de la siguiente ecuación [8]:

$$W = \frac{Q_{\text{Pt}}M}{nF} \quad (5.2)$$

Donde M es la masa molar del platino ($195,1 \text{ g mol}^{-1}$), n es el número de electrones intercambiados durante el proceso de reducción, 4 en este caso y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

Tabla 5.1: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos durante diferentes t_d sobre el electrodo vidrio/Ti.

<i>Electrodos</i>	<i>Ti/Pt ($t_d = 1$ segundo)</i>	<i>Ti/Pt ($t_d = 5$ segundos)</i>	<i>Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos)</i>
$Q_{\text{Pt}}/\text{mCcm}^{-2}$	$10,7 \pm 0,5$	139 ± 7	339 ± 12
$W/\mu\text{gcm}^{-2}$	$5,4 \pm 0,2$	70 ± 4	171 ± 6

Como se puede observar, bajo las condiciones del tratamiento experimental en este trabajo, el electrodo Ti/Pt ($t_d = 10$ segundos) presenta el máximo valor de carga consumida durante el depósito de Pt.

Los valores de Q_{Pt} informados en la tabla 5.1 corresponden a una de las mediciones de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados, bajo las mismas condiciones experimentales de electrodeposición. Esto demuestra la alta reproducibilidad de los resultados. La incerteza de W fue calculada por la propagación de la incertidumbre de Q_{Pt} en la ecuación 5.2, usando un valor de $5,055 \times 10^{-4} \text{ gC}^{-1}$ para el factor M/nF .

5.3 Comportamiento electroquímico de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂

Las muestras de Pt sobre electrodos de vidrio/Ti preparadas de acuerdo al método descrito en el capítulo 2, fueron inmersas en la celda electroquímica (*celda 2*) para su caracterización electroquímica. El comportamiento electroquímico del electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) es comparado con el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ en la figura 5.2,

dispuestos con las mismas características geométricas en la celda electroquímica (*celda 2*) y en un intervalo de potencial desde $E_i = 0$ V hasta $E_f = 1,85$ V vs ENH. Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron realizados bajo condiciones potenciodinámicas en 0,01M HClO₄ y saturado con N₂. El voltamograma cíclico (VC) del electrodo Ti/Pt/TiO₂ (curva B) es similar a las curvas obtenidas por otros autores [4, 9,10]. El electrodo vidrio/Ti/TiO₂ (curva A) muestra tanto corrientes anódica como catódica muy pequeñas comparadas con el electrodo de Ti modificado con Pt. Ambos VC corresponden al último ciclo obtenido luego de una estabilización de 15 minutos a 1,85 V vs ENH.

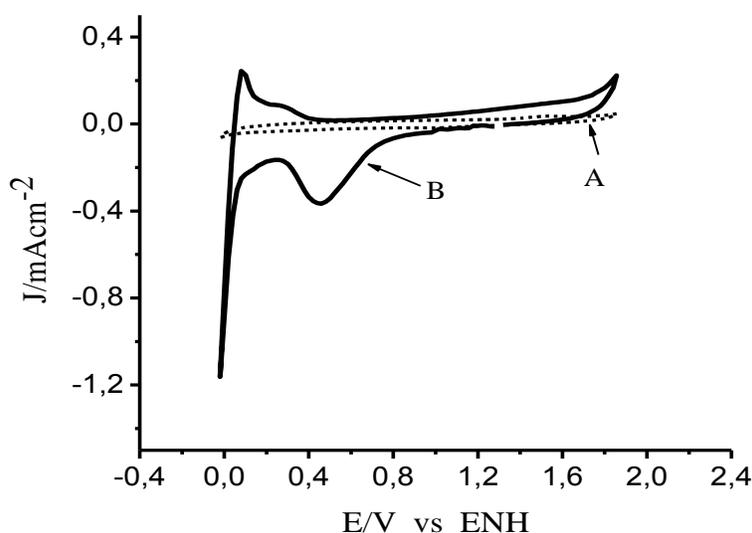


Figura 5.2: VC estabilizado en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50$ mVs⁻¹ a 25°C. Área geométrica 1cm².
Curva (A) electrodo vidrio/Ti/TiO₂ y curva (B) electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos).

La figura 5.3 muestra el VC para electrodos de Ti/Pt/TiO₂, en el mismo intervalo de potencial de la figura anterior. Cada perfil potenciodinámico fue obtenido después de la electrodeposición de Pt a diferentes t_d . Las características principales de estos VC se corresponden muy bien con las obtenidas por otros autores para un electrodo de Pt policristalino [11-13]. Se exhibe una contribución óhmica adicional debido a la presencia de la capa de óxido anódico de Ti subyacente. La región de adsorción y desorción de hidrógeno es observada entre 0 y 0,2 V vs ENH y a $E > 1,1$ V vs ENH inicia el proceso de oxidación de la superficie de las nanopartículas de Pt sobre el electrodo. Un pico de reducción de óxido de Pt aparece alrededor de 0,58 V vs ENH para el electrodo con un

$t_d = 1$ segundo, observándose un ensanchamiento y un corrimiento de este pico hacia E positivos decrecientes para los electrodos con $t_d = 5$ y 10 segundos. El máximo cambio fue alrededor de 0,12 V vs ENH para el electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) con respecto al potencial del pico de reducción del óxido de Pt del electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo). Este efecto ha sido atribuido a una mayor estabilidad de las especies oxigenadas de las partículas de Pt a medida que aumenta el t_d [12,14]. La línea vertical punteada en la figura 5.3 indica el potencial de reducción del óxido de Pt en el electrodo de Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo).

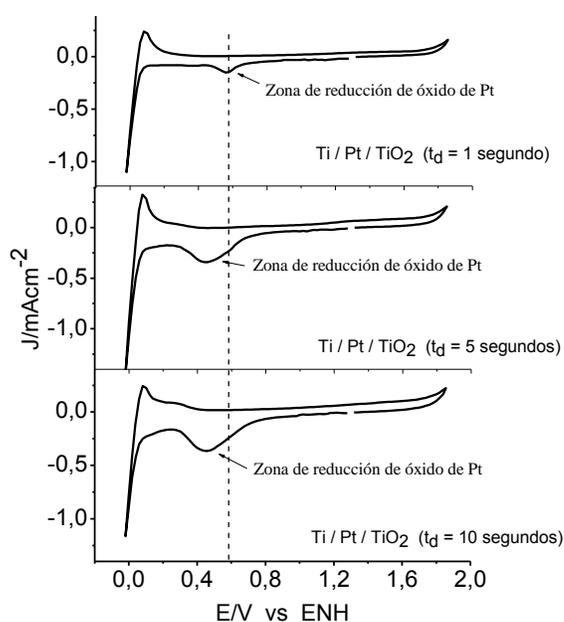


Figura 5.3: VC estabilizado de electrodos de Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica de los electrodos 1cm².

5.4 Método electroquímico para la determinación de ASr de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂

La técnica de voltamperometría cíclica se utilizó para determinar el área de superficie real sobre los electrodos de Ti modificado con Pt.

Como referencia para el cálculo del área real se realizó un VC de un electrodo de Pt policristalino puro en ácido sulfúrico. El área real de este electrodo se determinó mediante

la integración de la corriente de adsorción de hidrógeno, dividida por la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido en Pt [15,16].

Un VC del electrodo de Pt policristalino en solución de ácido perclórico, se realizó bajo las mismas condiciones dadas en los electrodos de Ti/Pt/TiO₂. Esto es con la misma solución, iguales límites de potenciales e idéntica velocidad de barrido. A partir de este VC se obtuvo la relación: carga del oxígeno desorbido dividido por el área real obtenida del VC de Pt policristalino en solución de ácido sulfúrico. Esta nueva densidad de carga calculada se utilizó de referencia para encontrar el área real de los electrodos de Ti modificado con Pt, a través de la integración de las densidades de corrientes de oxígeno desorbido dadas por los VC de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ (figura 5.3). En consecuencia, la superficie real de los electrodos (AS_r), fue utilizada para la normalización de la densidad de corriente en la RRO.

5.4.1 Proceso de electroadsorción de hidrógeno sobre Pt policristalino en ácido sulfúrico.

El electrodo de Pt policristalino se cicló en una solución de 0,5M H₂SO₄ saturado con N₂, durante 20 minutos, en un intervalo de potencial desde $E_i = 0,170$ V hasta $E_f = 1,700$ V vs ENH. Esta experiencia se realizó en la *celda 2* a temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 100 mVseg⁻¹. La figura 5.4 muestra el VC estable del Pt policristalino en un intervalo de potenciales que comprende, desde el valor que antecede el inicio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno por reducción del protón que ocurre a un potencial de 0 V vs ENH aproximadamente, hasta la reacción de desprendimiento de oxígeno por oxidación del agua, que se produce a potenciales por encima de 1,6 V vs ENH.

El intervalo de potenciales entre 0 y 0,4 V vs ENH es denominado, generalmente, región de hidrógeno ya que se origina por procesos que anteceden al desprendimiento de H₂. La parte inferior del voltamograma (barrido catódico) corresponde a la adsorción de hidrógeno atómico (H_{ads}) formado a partir de la reducción del H⁺, mientras que la parte superior (barrido anódico), corresponde a la oxidación del hidrógeno atómico (H_{des}) formado en la etapa anterior. Los picos de corriente observados se relacionan con los diferentes planos cristalográficos del Pt expuestos al medio de reacción, donde, cada uno presenta distinta energía de adsorción de hidrógeno. El Pt (111) exhibe una carga de 243 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, el Pt (100) tiene 208 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el Pt (110) tiene 147 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por tanto, para el caso del

electrodo de Pt poliorientado, se obtuvo un valor de carga promedio de $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en todas las orientaciones presentes [17-19].

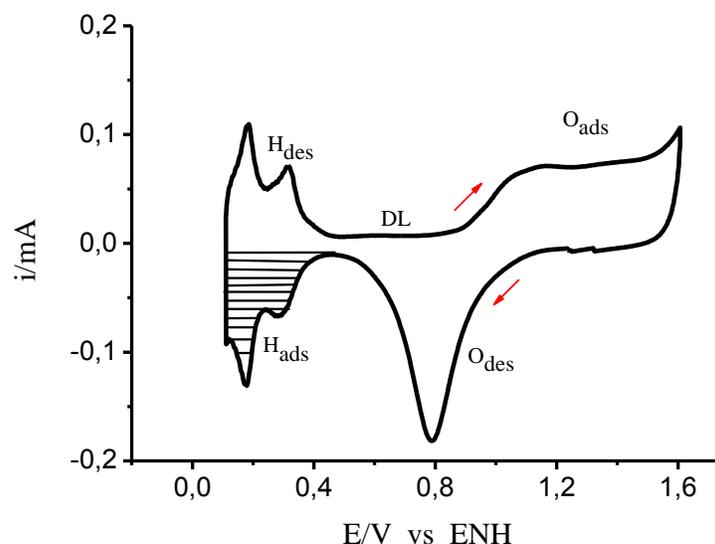


Figura 5.4: VC del electrodo de Pt policristalino en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ saturado con N_2 ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C .

La región de potencial entre $0,4$ y $0,8 \text{ V vs ENH}$ presenta procesos no faradaicos, siendo el electrodo idealmente polarizado (carga acumulada en la interfase electrodo/solución). En esta zona se observan fundamentalmente los procesos de carga y descarga de la doble capa (DL).

Los procesos de adsorción y desorción de oxígeno ocurren en la región del voltamograma entre $0,8$ y $1,6 \text{ V vs ENH}$. A partir de $0,8 \text{ V}$ comienza la formación de una monocapa de óxido metálico durante el barrido anódico, llamada región de óxido. En esta región, las corrientes observadas en el barrido anódico se originan en los procesos de oxidación superficial del electrodo, inicialmente, relacionadas con la adsorción de OH^- formado por la oxidación del agua (O_{ads}) y, a potenciales superiores, la formación de una monocapa de óxido de Pt hidratado. Cuando la dirección del barrido de potencial se invierte partiendo del límite superior del potencial E_f , la porción catódica del voltamograma exhibe un pico de corriente ancho y centrado en $0,8 \text{ V vs ENH}$. En el barrido catódico el pico observado corresponde a la reducción del óxido que ha sido previamente formado en el barrido anódico, mostrando el proceso de desorción de oxígeno (O_{des}) de la superficie de Pt. En esta

zona los potenciales de oxidación – reducción no son coincidentes, evidenciando el carácter irreversible del proceso.

La forma del perfil potenciodinámico i-E de la figura 5.4 encierra las cargas asociadas con la electroadsorción (Q_{ads}^O y Q_{ads}^H) y electrodesorción (Q_{des}^O y Q_{des}^H) de oxígeno e hidrógeno respectivamente [17].

El área de superficie real del electrodo de Pt policristalino en ácido sulfúrico (ASr^*), se determinó mediante la electroadsorción de hidrógeno (Q_{ads}^H) y los $210 \mu C cm^{-2}$ como carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido en Pt. La Q_{ads}^H (μC) se calculó por la integración numérica de la corriente en la zona del H_{ads} (0 a 0,4 V vs ENH), usando una línea de base entre los dos potenciales en lo que se observa el proceso de adsorción de hidrógeno (ver figura 5.4 zona con rayas). Por lo que sigue, ASr^* fue calculado como:

$$ASr^* = \frac{Q_{ads(0,5M H_2SO_4)}^H}{210 \mu C cm^{-2}} \quad \text{siendo} \quad Q_{ads(0,5M H_2SO_4)}^H = \int_{t_1}^{t_2} i dt \quad (5.3)$$

Donde i es la corriente en Amperes, t_1 el tiempo cuando inicia la adsorción de hidrógeno en segundos y t_2 es el momento (en segundos) cuando la monocapa es completada. Se obtuvo como resultado que $Q_{ads(0,5M H_2SO_4)}^H = (205 \pm 5) \mu C$ y $ASr^* = (0,976 \pm 0,020) cm^2$. El valor de $Q_{ads(0,5M H_2SO_4)}^H$ corresponde a una de las mediciones de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados, bajo las condiciones dadas en la figura 5.4. La incerteza de ASr^* fue calculada por la propagación de la incertidumbre de Q_{ads}^H en la ecuación 5.3.

5.4.2 Proceso de electrodesorción de oxígeno sobre Pt policristalino en ácido perclórico.

La figura 5.5 muestra el VC del electrodo de Pt policristalino en una solución de 0,01M $HClO_4$ saturado con N_2 , en un intervalo de potencial desde $E_i = 0$ V hasta $E_f = 1,850$ V vs ENH. Las regiones del hidrógeno, del oxígeno y la asimetría de las ramas anódica y catódica se pueden apreciar en los extremos de la curva i-E, bajo el barrido potenciodinámico.

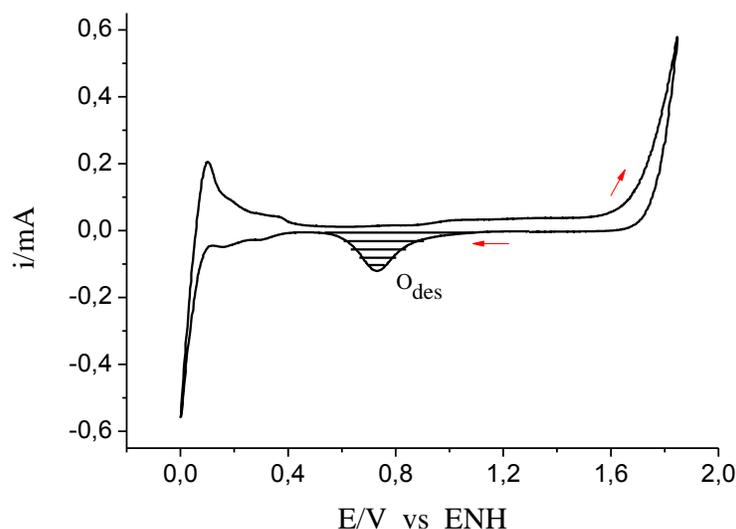


Figura 5.5: VC del electrodo de Pt policristalino en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C.

A partir de la figura 5.5 se pudo determinar una relación entre la electrodesorción de oxígeno ($Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)$) y el área de superficie real (ASr^*) deducida por la ecuación 5.3. La $Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)$ se calculó por la integración numérica de la corriente en la zona del O_{des} (0,53 a 1,11 V vs ENH), usando una línea de base entre los potenciales donde se observa el proceso de desorción de oxígeno (ver figura 5.5 zona rayada). La relación fue la siguiente:

$$Q_{des}^0(Pt-puro) = \frac{Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)}{ASr^*} \text{ siendo } Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4) = \int_{t_1}^{t_2} idt \quad (5.4)$$

Donde la carga del oxígeno desorbido del Pt policristalino en ácido perclórico ($Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)$) fue de $(490 \pm 9) \mu\text{C}$, luego $Q_{des}^0(Pt-puro) = (502 \pm 20) \mu\text{Ccm}^{-2}$.

El valor de $Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)$ corresponde a una de las mediciones de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados, bajo las condiciones dadas en la figura 5.5. La incerteza de $Q_{des}^0(Pt-puro)$ fue calculada por la propagación de la incertidumbre de $Q_{des}^0(0,01M \text{ HClO}_4)$ y ASr^* en la ecuación 5.4.

5.4.3 Proceso de electrodesorción de oxígeno en electrodos de Ti modificado con Pt en ácido perclórico.

Los voltamogramas cíclicos (VC) de la figura 5.3 fueron empleados para obtener el área real electroquímica (ASr) de los electrodos Ti/Pt/TiO₂. De estos VC se tiene en cuenta la zona de reducción de óxido de Pt, que involucra a la carga de desorción de oxígeno ($Q_{des}^0(Ti-Pt)$). Este valor fue calculado por la integración numérica de la corriente, utilizando una línea de base entre los dos potenciales en los que se observa el proceso de electrodesorción de oxígeno.

El área de superficie real se calculó siguiendo la relación:

$$ASr = \frac{Q_{des}^0(Ti-Pt)}{Q_{des}^0(Pt-puro)} \quad (5.5)$$

Donde $Q_{des}^0(Pt-puro)$ fue calculada por la ecuación 5.4. La carga $Q_{des}^0(Ti-Pt)$, el área real (ASr) y el factor de rugosidad (f_r) (área real/área geométrica) para los electrodos Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d , se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Cargas de desorción de oxígeno $Q_{des}^0(Ti-Pt)$ de los electrodos de la figura 5.3, área real (ASr) y factor de rugosidad ($f_r = ASr / \text{área geométrica}$) de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d . Área geométrica de los electrodos 1cm².

Electrodos	$Q_{des}^0(Ti-Pt) / \mu C$	$(ASr) / cm^2$	f_r
Ti/Pt/TiO ₂ ($t_d = 1$ segundo)	786 ± 10	1,57 ± 0,03	1,57
Ti/Pt/TiO ₂ ($t_d = 5$ segundos)	2272 ± 40	4,53 ± 0,10	4,53
Ti/Pt/TiO ₂ ($t_d = 10$ segundos)	2506 ± 40	5,00 ± 0,10	5,00

El área real (ASr) de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d , determinadas por la integración de la carga bajo los picos de desorción de oxígeno, fue considerablemente en aumento con el incremento del tiempo de depósito. El electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) mostró un ligero aumento de la rugosidad con respecto al electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos), mientras que el electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo) presentó una carga mínima de desorción de oxígeno, en comparación con el resto. Los valores de

$Q_{des}^0 (Ti-Pt)$ corresponden a una de las mediciones de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados, bajo las condiciones dadas en la figura 5.3. La incerteza de AS_r fue calculada por la propagación de la incertidumbre de $Q_{des}^0 (Ti-Pt)$ y $Q_{des}^0 (Pt-puro)$ en la ecuación 5.5.

Los valores de f_r de la tabla 5.2 muestran una relación directa con los parámetros de rugosidad (R_a) calculados a partir del análisis de imágenes por AFM (tabla 3.1). Un aumento de R_a de los electrodos de Ti modificado con Pt puede ser correlacionado con un incremento de f_r y de AS_r de los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d determinado electroquímicamente. Por consiguiente, el electrodo de Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) presenta un número más alto de sitios activos químicamente.

En la literatura podemos encontrar factores de rugosidad mayores que los indicados en la tabla 5.2. Así, Tammeveski et al. [20] mostraron una variación del factor de rugosidad de 15 a 50 con el contenido de Pt desde 50 a 80% en peso, en un electrodo de Pt/TiO₂ sobre un disco de Ti. Por otro lado, Mentus [21] informó un factor de rugosidad de 67 en un electrodo de Pt/TiO₂ sobre una barra de Ti. En ambos trabajos [20,21] obtuvieron el factor de rugosidad por la integración de la carga bajo los picos de desorción de hidrógeno y con un tratamiento del sustrato de Ti pulido mecánicamente. Esta diferencia puede ser explicada como una consecuencia del pulido mecánico realizado en los sustratos de Ti por [20,21], comparado con el tratamiento realizado en este trabajo sobre el sustrato vidrio/Ti. Además, se destaca el procedimiento utilizado en esta tesis para obtener los valores de SA_r y f_r a partir de la carga del oxígeno desorbido en los electrodos de Ti/Pt/TiO₂.

En la presente tesis no se utilizó la zona de desorción de H₂, debido a que en ácido perclórico este proceso no se encuentra bien definido como en el caso del ácido sulfúrico.

5.5 Estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt

Del análisis del crecimiento potenciodinámico de la película de óxido de Ti, figura 4.1, se observa que el óxido se forma irreversiblemente; es decir, en el barrido hacia potenciales positivos decrecientes no hay reducción del óxido y sólo ocurre el proceso de adsorción del hidrógeno a un potencial cercano a 0 V vs ENH. En el VC de la figura 5.2 (curva B) se advierte un pico de reducción correspondiente al óxido de Pt, alrededor de 0,5 V vs ENH.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales para el estudio electroquímico en el intervalo de potencial entre 0,3 y 1,3 V vs ENH, el único óxido que se reduce es el óxido de Pt. Este comportamiento fue observado para los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d. Para determinar la estabilidad del óxido de Ti en presencia del Pt se utilizó la siguiente ecuación:

$$Q_{(Ti-Pt)}^{ox} = Q_{total (Ti-Pt)}^{ox} - Q_{des (Ti-Pt)}^0 \quad (5.6)$$

El parámetro $Q_{(Ti-Pt)}^{ox}$ indica la carga del óxido anódico de Ti en presencia del Pt, $Q_{total (Ti-Pt)}^{ox}$ representa la carga total formada durante el crecimiento potenciodinámico (óxido anódico de Ti más óxido de Pt) de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d. Este valor fue calculado por la integración numérica del perfil J vs t, desde la zona en la cual inicia la formación de óxidos metálicos durante el barrido anódico, hasta el E_f = 1,85 V vs ENH. Por último, $Q_{des (Ti-Pt)}^0$ es la carga de desorción de oxígeno (reducción del óxido de Pt), definida en la tabla 5.2.

Los valores de los parámetros $Q_{(Ti-Pt)}^{ox}$ y $Q_{total (Ti-Pt)}^{ox}$ se muestran en la tabla 5.3, asimismo, se expresan los valores de $Q_{des (Ti-Pt)}^0$ en la misma unidad para su análisis.

Tabla 5.3: carga total formada durante el crecimiento potenciodinámico (óxido anódico de Ti más óxido de Pt), carga de desorción de oxígeno (reducción del óxido de Pt) y carga del óxido anódico de Ti en presencia del Pt.

Electrodos	$Q_{total (Ti-Pt)}^{ox}$ /mCcm ⁻²	$Q_{des (Ti-Pt)}^0$ /mCcm ⁻²	$Q_{(Ti-Pt)}^{ox}$ /mCcm ⁻²
Ti/Pt/TiO ₂ (t _d = 1 segundo)	5,34 ± 0,03	0,786 ± 0,010	4,55 ± 0,04
Ti/Pt/TiO ₂ (t _d = 5 segundos)	6,99 ± 0,10	2,27 ± 0,040	4,72 ± 0,10
Ti/Pt/TiO ₂ (t _d = 10 segundos)	7,29 ± 0,10	2,51 ± 0,040	4,78 ± 0,10

Carga de formación del óxido anódico de Ti: $Q_{óxido}/mCcm^{-2} = 4,7 \pm 0,2$; dato extraído de la tabla 4.1

De la tabla 5.3 se observa que el óxido anódico de Ti crece independientemente de la formación del óxido de Pt sobre el sustrato de Ti, con el tiempo de deposición. Los valores calculados de $Q_{(Ti-Pt)}^{ox}$ están dentro del 5% del valor encontrado por la carga de formación del óxido anódico de Ti, $Q_{óxido}$, crecido potenciodinámicamente (ver sección 4.2). La

incerteza de $Q_{(Ti-Pt)}^{ox}$ fue calculada por la propagación de la incertidumbre de $Q_{total}^{ox}(Ti-Pt)$ y $Q_{des}^0(Ti-Pt)$ en la ecuación 5.6.

En este trabajo la estabilidad del óxido de Ti fue analizada electroquímicamente en función de las cargas de formación del Ti modificado con Pt durante el crecimiento potenciodinámico y de las cargas de desorción del oxígeno de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d . Los resultados muestran que el óxido anódico de Ti se forma independientemente de la presencia del Pt y permanece estable en presencia del mismo, bajo las condiciones establecidas en la presente tesis. Además, indican un correcto procedimiento de preparación del sustrato vidrio/Ti para el desarrollo de los electrodos Ti/TiO₂ y Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1, 5, 10$ segundos), previo al estudio electroquímico de la RRO.

Referencias

- 1- D. Bera, C. Suresh, Kuiry, and Seal, J. Phys. Chem. B (2004), 108, 556 - 562.
- 2- G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thomsom, Electrochim Acta. 19 (1974) 657-670.
- 3- M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2nd Ed. Wiley, New Jersey. (2006) p 105.
- 4- E. Mahe´, D. Devilliers, Electrochimica Acta 46 (2000) 629 – 636.
- 5- H. M. Yasin, G. Denuault, D. Pletcher, Journal of Electroanalytical Chemistry 633 (2009) 327 - 332.
- 6- A. Baraka, H.H. Shaarawy, and H.A. Hamed, JMEPEG (2003) 12:5 – 13.
- 7- C. R.K. Rao, D.C. Trivedi, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 613 – 631.
- 8- F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 1052 - 1060.
- 9- Dae-Suk Kim, Essam F. Abo Zeid, Yong-Tae Kim. Electrochim Acta 55 (2010) 3628 - 3633
- 10- D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 360–365.
- 11- J.P. Hoare, Electrochimica Acta 27 (1982) 1751-1761
- 12- A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electrochimica Acta 53 (2008) 5873–5880.
- 13- L. Avalle, E. Santos, E. Leiva, V.A. Macagno, Thin Solid Films 219 (1992) 7-17
- 14- M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 944.
- 15- D. Chen, Q. Tao, L. Wen Liao, S. Xiong Liu, Y. Xia Chen, Shen Ye, Electrocatal (2011) 2:207–219.
- 16- J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, and J. Pérez Peña, Journal of Chemical Education, Vol. 77 N°.9 September (2000).
- 17- H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González, “Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario”. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p 141
- 18- W. Schmickler, E. Santos, Interfacial electrochemistry, 2^{do} Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010) p 250.

- 19- S. Trasatti, O.A. Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 5, pp. 71 1-734, (1991) I
- 20- K. Tammeveski, T. Tenno, A. Rosental, P. Talonen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 669 – 676.
- 21- S. V. Mentus, *Electrochimica, Acta* 50 (2005) 3609–3615.

Capítulo 6: Estudio de la reacción de reducción de oxígeno

6.1 Introducción

Este capítulo presenta los resultados de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ crecidos potenciodinámica y térmicamente y, los electrodos Ti/Pt/TiO₂ obtenidos a diferentes tiempos de deposición (t_d). El estudio de la RRO fue realizado por voltamperometría cíclica a velocidades bajas de barrido. Los resultados se comparan con un catalizador de Pt policristalino evaluado en las mismas condiciones. En el caso de los electrodos de óxido de Ti modificado con Pt la corriente catódica de la RRO fue normalizada por el área de superficie real (AS_r) para comparar la actividad catalítica intrínseca de estos electrodos, bajo las condiciones dadas en este trabajo.

6.2 Reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos vidrio/Ti/TiO₂

La figura 6.1 muestra los voltamogramas cíclico (VC) para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ del óxido crecido potenciodinamicamente, en una solución de 0,01M HClO₄ saturada con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida). El barrido del potencial fue realizado entre $E_i = 0$ V y $E_f = 1,85$ V vs ENH a una velocidad de 10 mVs⁻¹ y posterior a la estabilización del electrodo a potencial constante (E_f) durante 15 minutos. El VC correspondiente a la línea discontinua se realizó para tener un estado de referencia. Como puede observarse, el óxido anódico no presenta procesos faradaicos en ausencia de O₂. Las corrientes fueron normalizadas por el área geométrica del electrodo en estudio, debido a que no existe una reacción que permita determinar el área real del electrodo en contacto con el electrolito, como es el caso particular de un electrodo de Pt en contacto con un ácido fuerte, como se describió en la sección 5.4.

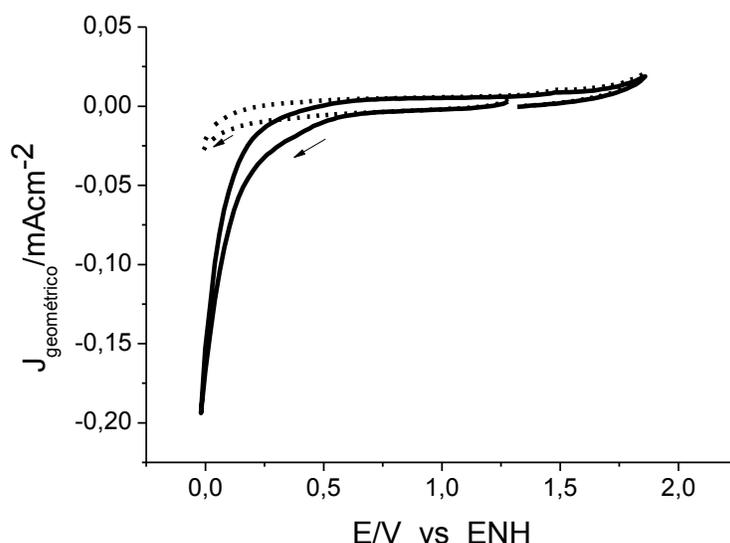


Figura 6.1: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². El óxido de Ti fue previamente crecido potenciodinámicamente.

En comparación con los resultados obtenidos en la solución saturada con N₂ (línea discontinua), un aumento de la corriente catódica fue observado a $E < 0,6 \text{ V vs ENH}$ en una solución saturada con O₂ (línea sólida). La densidad de corriente catódica observada se asigna a la RRO.

El potencial en que se inicia la reacción de reducción de oxígeno, E_{RRO} , fue alrededor de 0,59 V vs ENH durante el barrido de potencial catódico del ensayo del electrodo. El valor de E_{RRO} fue determinado por el potencial que separa la curva de la corriente catódica (saturada con O₂) con la curva de corriente catódica (saturada con N₂), con el fin de eliminar la corriente de carga de la doble capa eléctrica.

La respuesta de la RRO en medio ácido de un electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ preparado por oxidación térmica a 450°C se muestra en la figura 6.2. El inicio de la RRO fue observado a un potencial alrededor de 0,31 V vs ENH.

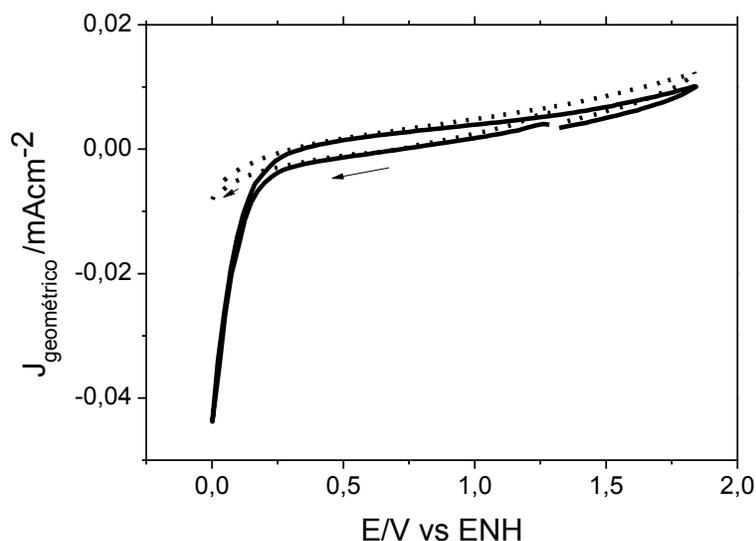


Figura 6.2: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². Crecido por oxidación térmica a 450°C durante 60 minutos.

La figura 6.3 ilustra la densidad de corriente catódica de la RRO versus potencial, correspondiente a los electrodos de las figuras 6.1 y 6.2 en 0,01M HClO₄ saturado con O₂ en el intervalo desde 0,8 V hasta 0 V vs ENH. Los resultados muestran que ambos electrodos permiten la RRO y son estables en medio ácido luego de haber sido sometidos al estudio electroquímico de dicha reacción. La densidad de corriente catódica de la RRO del electrodo tratado térmicamente a 450°C fue más baja que el electrodo formado potenciodinámicamente. La afirmación respecto de la estabilidad, tanto del óxido anódico como del térmico, se debe a que los VC antes y después del estudio electroquímico de la RRO son idénticos. Por lo que se puede inferir, que no se observa disolución, indicando que el espesor del óxido permanece constante durante la transferencia de carga a través de la interfase. Considerando que ambos óxidos (anódico y térmico) son estables bajo las condiciones de trabajo, las diferencias observadas para estos electrodos, tanto en el valor de E_{RRO} como en la densidad de corriente podrían atribuirse a la presencia de una mayor concentración de defectos, provocados por la alta hidratación del óxido al ser formado anódicamente en 0,01M HClO₄ [1,2]. Estos electrodos tienen una actividad catalítica hacia

la RRO, aunque, no son suficientemente buenos catalizadores cuando se comparan con electrodos de Pt [3-5].

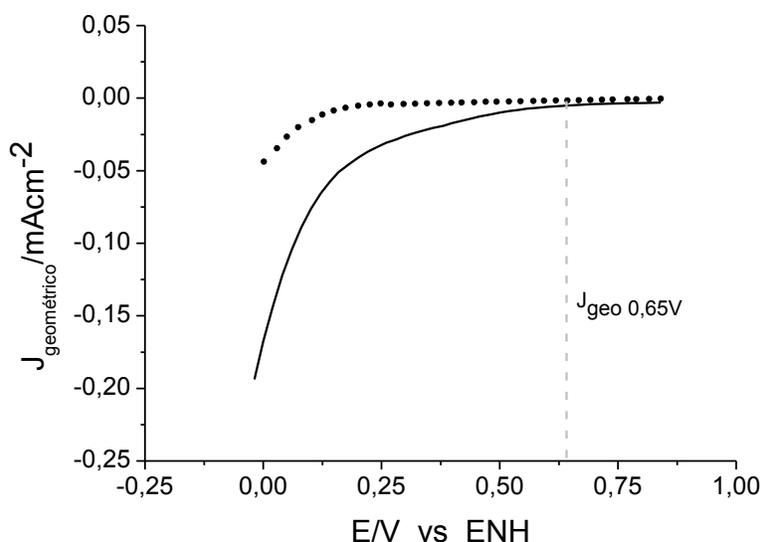


Figura 6.3: Curva catódica J-E de electrodos de vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². Tratados potenciodinámico (línea sólida) y térmicamente (línea discontinua). La línea vertical a rayas ($J_{\text{geo } 0,65\text{V}}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie geométrica.

En una interfase TiO₂/solución acuosa no polarizada, las especies que principalmente se encuentran en la superficie son H⁺, iones O⁻² u OH⁻ adsorbidos sobre iones Ti⁴⁺. Cuando la interfase se polariza catódicamente, se forman especies reducidas Ti³⁺ sobre la superficie de la capa del óxido de Ti [6,7]. Slavko V. Mentus [8] propone que la RRO ocurre a partir de la interacción del O₂ con iones de Ti³⁺, debido a que la RRO se encuentra en el mismo intervalo de potencial de la cupla Ti (IV/III). Este modelo conduce a una interacción del O₂ unido a la superficie siguiendo el modelo de Pauling [9] (ver figura 1.2). A partir de las figuras 6.1 y 6.2, se observa que en el intervalo de potenciales estudiados no aparece la cupla Ti (IV/III). Esto permite afirmar que las vacancias de oxígeno participan en la RRO y actúan probablemente como sitio catalítico, o para promover la transferencia de carga a través de la película de óxido [10]. Esta hipótesis es más probable que la correspondiente a la interacción del oxígeno con las especies Ti³⁺, dado que estas especies no han sido formadas electroquímicamente, encontrándose en baja concentración.

El electrodo vidrio/Ti/TiO₂ formado potenciodinámicamente muestra una concentración de las vacancias de oxígeno del orden 10²² cm⁻³ obtenida a partir de la figura 4.5. Estas vacancias de O₂ permiten la transferencia de electrones a través del óxido anódico con un espesor de (4,5 ± 0,7) nm, calculado por la ecuación 4.5. Por ejemplo, E. Leiva et al. [11] han construido un modelo para las reacciones de transferencia de electrones en electrodos cubierto con películas aislantes que contienen una concentración relativamente alta de estados electrónicos localizados. Los electrones son transportados a través de la película por saltos a lo largo de un camino de *percolación*, la etapa electroquímica es el intercambio del electrón entre el estado localizado cerca de la superficie de la película y en una cupla redox en solución.

Si bien el mecanismo de la RRO no ha sido determinado en esta tesis, se puede afirmar lo siguiente: (a) el espesor de ambos óxidos (anódico y térmico) permanece constante durante la RRO. Esto indica que la carga transferida a través de la interfase es utilizada principalmente en la RRO, no existiendo reacciones secundarias, asociadas a procesos de disolución-precipitación. (b) las diferencias observadas pueden ser atribuidas predominantemente a la naturaleza diferente de los óxidos analizados (anódico y térmico) y (c) uno de los procesos que podría tener lugar es la interacción de las especies de oxígeno (presentes en la solución) con las vacancias de oxígeno (presentes en la superficie del óxido).

6.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos Ti/Pt/TiO₂

La RRO fue estudiada para evaluar la actividad electrocatalítica de los electrodos Ti/Pt/TiO₂. Los catalizadores preparados por el método de electrodeposición a potencial constante con diferentes t_d, fueron activados por un barrido de potencial de 50 mVs⁻¹ entre E_i = 0 V y E_f = 1,85 V vs ENH, en una solución de 0,01M HClO₄ saturado con N₂. Todos los catalizadores alcanzaron un estado estacionario inmediatamente después de iniciar la voltamperometría cíclica.

La figura 6.4 presenta los VC de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida) para distintos t_d. Los barridos de potencial fueron realizados entre E_i = 0 V y E_f = 1,85 V vs ENH a una velocidad de 10 mVs⁻¹ y posterior a la estabilización del electrodo a potencial constante (E_f) durante 15 minutos. La forma de

los VC fue diferente en función del tiempo de deposición, donde las curvas están fuertemente influenciadas por el contenido de Pt. La corriente fue normalizada por el área geométrica de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ y la figura 6.4c exhibe un comportamiento de características típicas de un electrodo de Pt policristalino en una solución saturada con O₂ [12,13].

La densidad de corriente catódica de cada voltamograma medido en una solución saturada con O₂, en comparación con una solución saturada con N₂, muestra la corriente asociada a la RRO. El potencial el cual inicia la reacción de reducción de oxígeno (E_{RRO}) fue ligeramente en aumento hacia potenciales positivos crecientes, desde 0,82 V vs ENH para un t_d = 1 segundo, hasta 0,86 V vs ENH con t_d = 10 segundos.

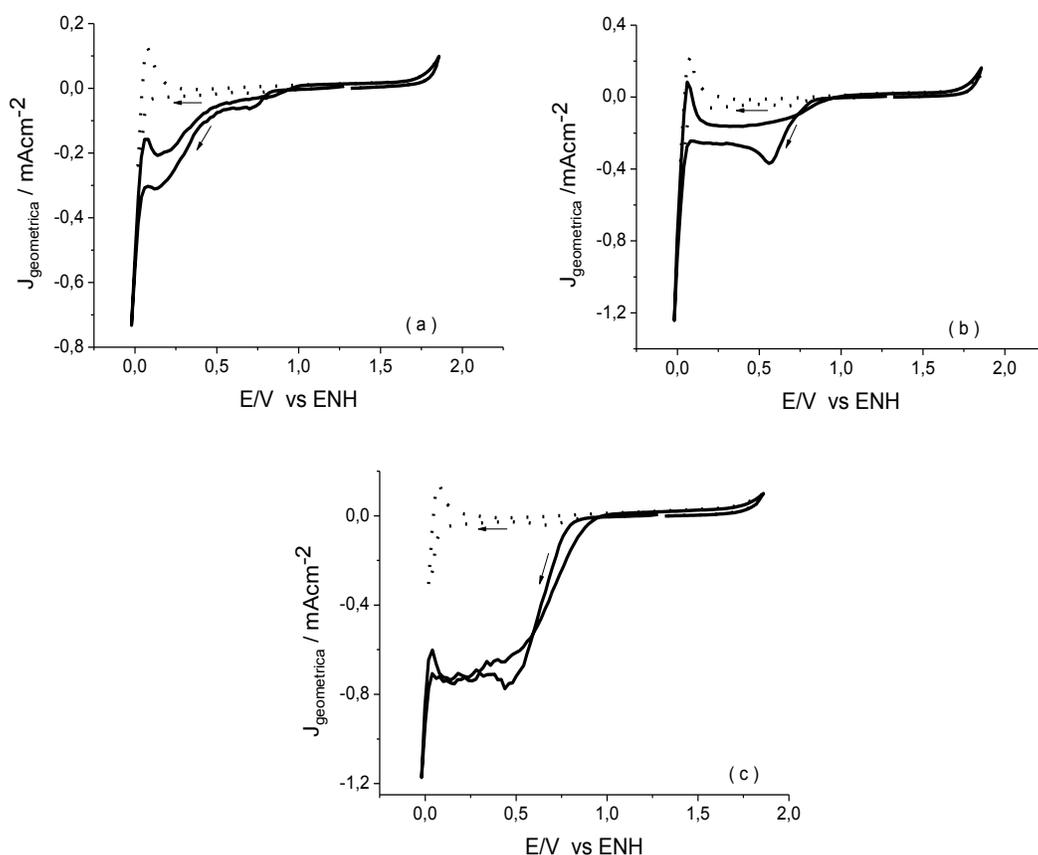


Figura 6.4: VC de electrodos Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida), $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Área geométrica 1cm². (a) Ti/Pt/TiO₂ (t_d = 1 segundo); (b) Ti/Pt/TiO₂ (t_d = 5 segundos) y (c) Ti/Pt/TiO₂ (t_d = 10 segundos).

La actividad electrocatalítica para la RRO fue evaluada a partir de los voltamogramas de barrido lento (10 mVs^{-1}). Por lo tanto, la corriente de la RRO fue determinada por la diferencia entre los barridos catódicos de los voltamogramas de la figura 6.4 saturado con N_2 y O_2 , en el intervalo entre $0,90 \text{ V}$ a $0,55 \text{ V}$ vs ENH, con el fin de eliminar la contribución de otros procesos.

La RRO evaluada de esta manera en $0,01\text{M HClO}_4$ sobre los electrodos de Ti/Pt/TiO_2 correspondientes a diferentes t_d se muestra en la figura 6.5. En el mismo diagrama se compara la actividad del electrodo vidrio/ Ti/TiO_2 formado potenciodinámicamente y evaluado en las mismas condiciones.

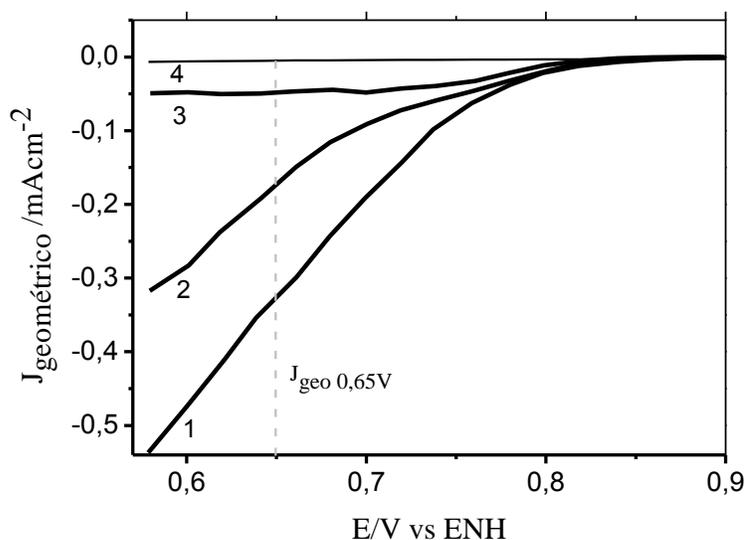


Figura 6.5: curva catódica J-E para la RRO en $0,01\text{M HClO}_4$ saturado con O_2 ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C . Área geométrica 1cm^2 . (1) Ti/Pt/TiO_2 ($t_d = 10$ segundos); (2) Ti/Pt/TiO_2 ($t_d = 5$ segundos); (3) Ti/Pt/TiO_2 ($t_d = 1$ segundo); (4) vidrio/ Ti/TiO_2 potenciodinámico. La línea vertical a rayas ($J_{\text{geo},0,65\text{V}}$) representa la densidad de corriente a un potencial de $0,65 \text{ V}$ vs ENH, respecto al área de superficie geométrica.

Los resultados de la figura 6.5 muestran, claramente, que la actividad catalítica de los electrodos de Ti/Pt/TiO_2 es sustancialmente afectada por el t_d . La corriente de la RRO aumenta con el t_d hacia los 10 segundos. Estos resultados se comparan con el electrodo vidrio/ Ti/TiO_2 tratado potenciodinámicamente, donde el electrodo Ti/Pt/TiO_2 ($t_d = 1$ segundo), ya muestra un comportamiento alto catalíticamente para la RRO. Un parámetro experimental para caracterizar la actividad catalítica en estas condiciones de

trabajo, es la densidad de corriente a un potencial específico. Por ejemplo, $J_{\text{geo } 0,65\text{V}}$ se corresponde con la densidad de corriente a un potencial (con respecto al área de superficie geométrica) de 0,65 V vs ENH. Los valores de este parámetro para los electrodos en estudio, se muestran en la tabla 6.1.

Las superficies policristalinas, particularmente aquellas preparadas por rutinas potenciodinámicas rápidas, exhiben un fuerte desorden a escala micrométrica y son descritas por la geometría fractal. La topografía irregular tiene influencia en la cinética de los procesos de superficie que ocurren sobre estos materiales [14]. Por lo tanto, la determinación de la rugosidad superficial referida al área real del electrodo, es sumamente importante en la comparación de datos experimentales con los teóricos [15].

Para distinguir los efectos de rugosidad de los electrodos de Ti modificado con Pt, la corriente catódica de la RRO fue normalizada por el área real de los electrodos. La densidad de corriente de la RRO fue calculada de la siguiente manera:

$$J_{ASr} = \frac{I_c}{AS_r} \quad (6.1)$$

Donde I_c es la corriente catódica y AS_r el área de superficie real determinado en la sección 5.4. El análisis de J_{ASr} para la RRO se muestra en la figura 6.6. El intervalo de potenciales está comprendido entre 0,90 V y 0,55 V vs ENH en 0,01M HClO₄ sobre los electrodos de Ti/Pt/TiO₂, correspondientes a diferentes t_d .

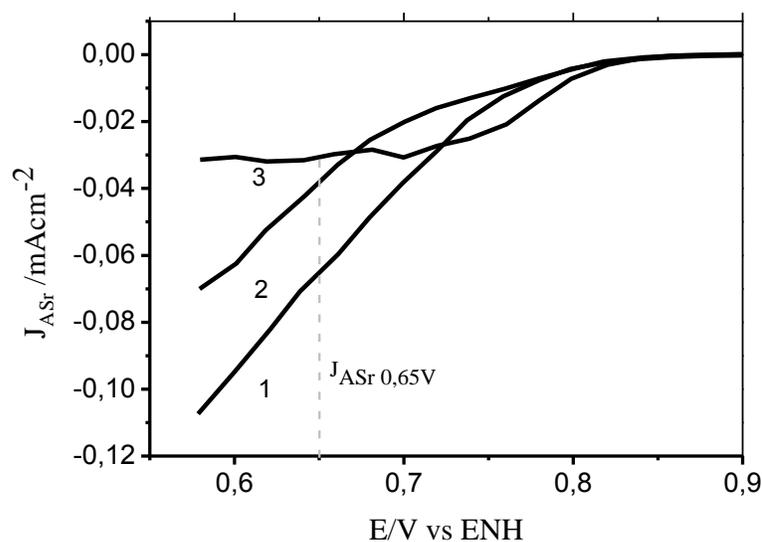


Figura 6.6: Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. (1) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos); (2) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos); (3) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo). Corriente normalizada por el área de superficie real. La línea vertical a rayas ($J_{ASr,0,65V}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie real.

Los electrodos de Ti modificado con Pt presentan un mecanismo de reacción complejo entre 0,90 V a 0,55 V vs ENH. Esto origina representaciones de Tafel no lineales, afectando los parámetros de densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia. Una razón es la ausencia de la técnica del RDE (ver sección 1.2.2), el cual controla el transporte de masa de las especies y permite identificar el intervalo de potenciales en los cuales la reacción de transferencia de carga es la etapa determinante de la velocidad. Sin embargo, la técnica de voltamperometría cíclica proporciona información para los estudios electroquímicos de la RRO sobre electrodos de Ti modificado con Pt, como ser el E_{RRO} , $J_{geo,0,65V}$ y $J_{ASr,0,65V}$.

En el intervalo comprendido entre 0,67 V a 0,55 V vs ENH la RRO de los electrodos de Ti modificado con Pt dependen sustancialmente del t_d . En esta región de potenciales la actividad electrocatalítica de los electrodos aumenta con el incremento del tiempo de depósito. Esta situación es diferente al método de deposición no electrolítica utilizado por G. Kokkinidis et al. [16]. Los resultados presentados por estos autores hacen referencia a una disminución de la densidad de corriente con el aumento del tiempo de deposición de Pt

sobre Ti, debido al efecto del tamaño de la partícula de Pt sobre la cinética de la reducción de oxígeno.

La tabla 6.1 indica un resumen de los estudios electroquímicos para los electrodos tratados en este trabajo, como ser: (a) potencial inicial de la reacción de reducción de oxígeno, E_{RRO} ; (b) densidad de corriente para la RRO a 0,65 V vs ENH por área de superficie geométrica $J_{geo, 0,65V}$ y (c) densidad de corriente para la RRO a 0,65 V vs ENH por área de superficie real $J_{ASr, 0,65V}$. Los resultados son comparados con el electrodo de Pt policristalino, utilizado como sistema de referencia y evaluado en las mismas condiciones de trabajo que el resto de los electrodos.

Tabla 6.1: Estudios electroquímicos de la RRO sobre los electrodos Ti/TiO₂, Ti/Pt/TiO₂ y Pt policristalino en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C.

<i>Electrodos</i>	<i>$E_{RRO} / \text{mV vs ENH}$</i>	<i>$J_{geo, 0,65V} / \text{mAcm}^{-2}$</i>	<i>$J_{ASr, 0,65V} / \text{mAcm}^{-2}$</i>
<i>Ti/TiO₂ (térmico)</i>	<i>310 ± 6</i>	<i>0,0006</i>	<i>ND*</i>
<i>Ti/TiO₂ (potenciodinámico)</i>	<i>590 ± 8</i>	<i>0,005</i>	<i>ND*</i>
<i>Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1$ segundo)</i>	<i>820 ± 7</i>	<i>0,05</i>	<i>0,031</i>
<i>Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos)</i>	<i>840 ± 9</i>	<i>0,17</i>	<i>0,037</i>
<i>Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos)</i>	<i>860 ± 7</i>	<i>0,33</i>	<i>0,064</i>
<i>Pt policristalino</i>	<i>880 ± 6</i>	<i>1,48</i>	<i>1,26</i>

*ND: no determinado

El potencial de E_{RRO} fue en aumento hacia potenciales positivos creciente con el incremento de t_d de los electrodos Ti/Pt/TiO₂, mientras el E_{RRO} del electrodo Ti/TiO₂ tratado térmicamente, fue el más bajo. El potencial de E_{RRO} del electrodo de Pt policristalino se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura [17,18]. Las densidades de corrientes, tanto $J_{geo, 0,65V}$ como $J_{ASr, 0,65V}$, aumentan con el incremento del t_d de los electrodos Ti/Pt/TiO₂. La incerteza de E_{RRO} fue estimada a partir del procedimiento dado en la sección 4.2 y los valores de $J_{geo, 0,65V}$ y $J_{ASr, 0,65V}$ corresponden a una de las mediciones de una serie de experimentos realizados, mostrando la reproducibilidad de los datos.

Estos resultados indican que la actividad electrocatalítica de la RRO sobre los electrodos de Ti modificado con Pt depende del t_d y se observa, incluso, cuando las corrientes son

normalizadas por el área real. Sin embargo, la observación de representaciones de Tafel no lineales en todo el intervalo de potencial estudiado, indica que la actividad electrocatalítica no se puede atribuir solamente a la cantidad de Pt en contacto con el electrolito. Probablemente exista un efecto de la morfología de las nanoestructuras que induce cambios en las propiedades electrónicas y por lo tanto también en la actividad electrocatalítica del Pt [18]. En la literatura se encuentra que los estudios de la RRO en electrodos de Ti/Pt dependen de la cantidad de Pt depositado y del tamaño de la partícula del mismo [17,19]. Por ejemplo, Tammeveski et al. [20] observaron que la actividad electrocatalítica para la RRO es dependiente del contenido de Pt, disminuyendo para los electrodos que contienen menos del 36% en peso de Pt. Otros autores [16] informaron que la variación de la actividad electrocatalítica para la RRO se correlaciona con el tamaño de los cristales de Pt, donde la actividad específica de partículas de Pt aumenta con la disminución del tamaño de la misma. Por otro lado, Slavko V. Mentus [8] muestra los voltamogramas cíclico de la reducción de oxígeno de un electrodo de Pt/TiO₂ en una solución de ácido perclórico saturado con O₂, donde el electrodo presenta una respuesta electroquímica característica del Pt policristalino.

Como se mencionó en la sección 1.2, la RRO es más lenta que la reacción anódica del hidrógeno y el Pt es el principal material de electrodo para la RRO. En esta tesis, la mejor respuesta electroquímica se obtuvo con el electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) que mostró un potencial inicial de la reacción de reducción de oxígeno más cercano al E_{RRO} del Pt policristalino. Además, la densidad de corriente para la RRO a 0,65 V vs ENH por área de superficie real, fue mayor que los electrodos Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1,5$ segundos) y Ti/TiO₂ (térmico y potenciodinámico). A modo ilustrativo la figura 6.7 muestra la curva J-E para la RRO del electrodo de Pt policristalino (curva 1) y del electrodo Ti/Pt/TiO₂ con $t_d = 10$ segundos (curva 2). La corriente catódica, para ambos electrodos, fue normalizada por el área de superficie real y en el intervalo comprendido entre 0,90 V a 0,55 V vs ENH.

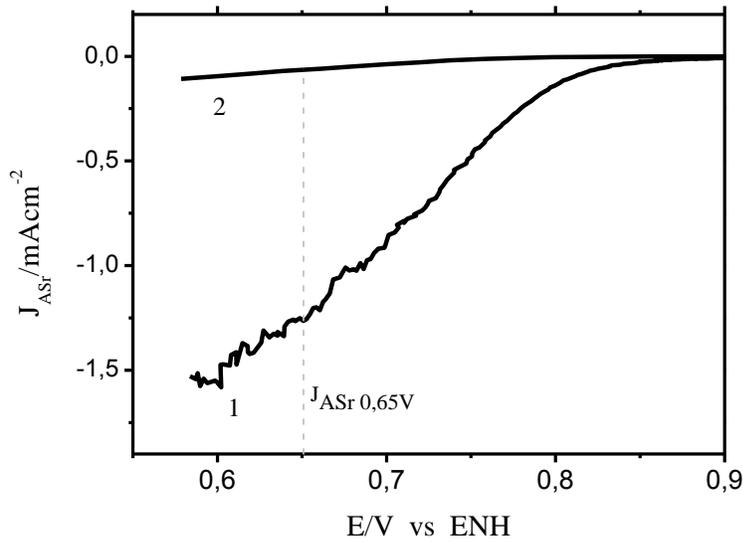


Figura 6.7: Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. (1) Pt policristalino; (2) Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos). Corriente normalizada por el área de superficie real. La línea vertical a rayas ($J_{ASr 0,65V}$) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,65 V vs ENH, respecto al área de superficie real.

La diferencia observada en los estudios electroquímicos de la RRO del electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) en comparación con el electrodo de Pt policristalino, se debe a la formación del óxido anódico de Ti, produciendo cambios electrónicos en las interacciones del Pt con el oxígeno. Además, las $J_{geo 0,65V}$ y $J_{ASr 0,65V}$ sobre los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 1, 5$ y 10 segundos) se corresponden con un comportamiento intermedio entre el electrodo de Ti/TiO₂ y el de Pt policristalino, marcando diferencias entre las reacciones de transferencia de carga. Esta diferencia puede ser explicada por el trabajo realizado por J. W. Schultze [21], donde postula que la transferencia de electrones en una película delgada de óxido ocurre entre el sistema redox y el propio electrodo del metal subyacente, en donde el óxido estaría actuando simplemente como una barrera. Asimismo, la densidad de corriente pudo ser considerablemente mejorada por la presencia de estados electrónicos localizados en el *band gap* del óxido, aportados por el Pt [22,23].

La figura 6.7 muestra la actividad específica para la RRO (densidad de corriente real a 0,65 V vs ENH) de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ a diferentes t_d , en solución 0,01M HClO₄. Esta actividad refleja una relación directa con los f_r determinado electroquímicamente y el

R_a calculado por AFM. En particular, el electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 10$ segundos) muestra una mayor actividad que el resto de los electrodos, con un factor de rugosidad f_r alto y el parámetro R_a ligeramente mayor que para el electrodo Ti/Pt/TiO₂ ($t_d = 5$ segundos). Esto explica el aumento de la actividad específica con el incremento del tiempo de deposición.

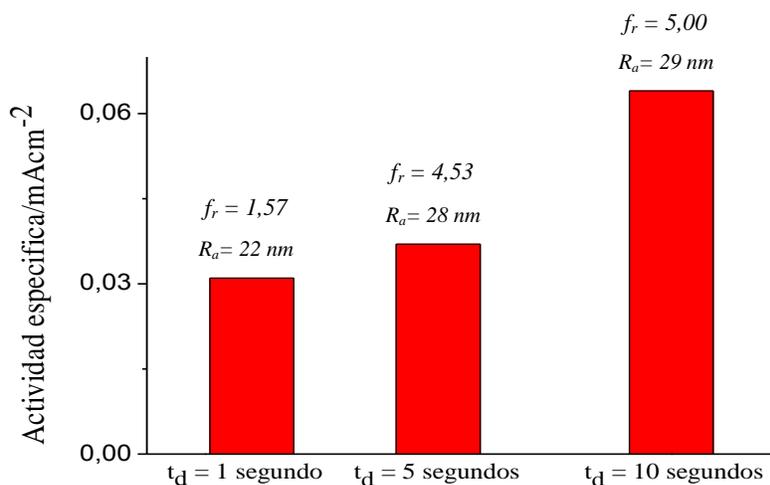


Figura 6.8: Dependencia de la actividad específica en función del t_d . f_r factor de rugosidad determinado electroquímicamente, tabla 5.2. (R_a) parámetro calculado a partir del análisis de imágenes por AFM, tabla 3.1.

En los estudios electroquímicos de la RRO realizados sobre los electrodos Ti/TiO₂ y Ti/Pt/TiO₂ en 0,01M HClO₄ se pudieron determinar los siguientes aspectos fundamentales: (a) En ausencia de Pt la RRO ocurre por la interacción de las especies de O₂ con las vacancias de oxígeno presentes en la superficie del óxido formado potenciodinámicamente con $E_f = 1,85$ V vs ENH. (b) En presencia y en ausencia de Pt, el Ti/TiO₂ es estable durante la RRO y proporciona un sustrato factible para la preparación de electrodos que contengan Pt. (c) La presencia de Pt aumenta considerablemente la densidad de corriente, tanto $J_{geo, 0,65V}$ como $J_{ASr, 0,65V}$, de los electrodos Ti/Pt/TiO₂, modificando el proceso de transferencia de carga para la RRO a través de la película de óxido anódico.

Referencias

- 1- F.A. Filippin, O.E. Linarez Pérez, M. López Teijelo, R.D. Bonetto, J. Trincavelli, L.B. Avalle, *Electrochimica Acta* 129 (2014) 266 - 275.
- 2- D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, BocaRaton, 1992-1993.
- 3- J.H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. I. Ota. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2492–2497.
- 4- D. Reinhardt, S. Kriek, S. Meyer. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 825–830.
- 5- V.B. Baez, J.E. Graves, D. Pletcher, J. *Electroanal. Chem.* 340 (1992) 273.
- 6- U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- 7- U. Diebold, *Appl. Phys. A* 76 (2002) 1.
- 8- Slavko V. Mentus. *Electrochimica Acta* 50 (2004) 27–32.
- 9- H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González, *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p.146.
- 10- A. Tilloca, A. Selloni, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 1911.
- 11- E. Leiva, P. Meyer, and Wolfgang Schmickler, *J. Electrochem, Soc.: Electrochemical Science and Technology*. Vol 135, N°8 (1988).
- 12- J. P. Hoare, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1751.
- 13- M. F. Weber, M.J. Dignam, S.-M. Park, R.D. Venter, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 734.
- 14- E. Santos and W. Schmickler, *Electrocatalysis: From Fundamental Aspects to Fuel Cells*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2011. Cap. 2.
- 15- S. Trasatti, O.A. Petrii. *J. Electroanal. Chem.* 327, 353 (1992).
- 16- G. Kokkinidis, D. Stoychev, V. Lazarov, A. Papoutsis, A. Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 20–30.
- 17- A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* (2008), 53, 5873 – 5880.
- 18- Ioannis Katsounaros, Serhiy Cherevko, Aleksandar R. Zeradjanin, and Karl J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014), 53, 102 – 121.

- 19- M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* (2011), 133, 17428 – 17433.
- 20- K. Tammeveski, T. Tenno, A. Rosental, P. Talonen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 669 – 676.
- 21- J. W. Schultze, *Passivity of Metals* (Edited by R. P. Frankenthal and J Kruger), p 82. The Electrochemistry Society, Pennington (1978).
- 22- W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 387.
- 23- W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 65.

Conclusiones y perspectivas para futuras líneas de trabajo

Conclusiones

En este trabajo de tesis se investigó la RRO sobre electrodos de óxido de Ti modificado con Pt en una solución de 0,01M HClO₄ a 25°C. Estos electrodos fueron caracterizados por SEM, AFM y voltamperometría cíclica. A partir de los resultados presentados se puede concluir que:

- a) Los estudios por medio de SEM indican que los granos de Ti son claramente visibles en el sustrato vidrio/Ti, sobre los cuales se pueden diferenciar los depósitos de nanopartículas de Pt. El grado de dispersión de las mismas disminuye a medida que aumenta el tiempo de deposición.
- b) La rugosidad promedio obtenida a partir de AFM pudo ser correlacionada con la rugosidad obtenida a partir de técnicas electroquímicas.
- c) El óxido anódico formado sobre el sustrato vidrio/Ti resultó ser estable y no mostró modificaciones al comparar la respuesta electroquímica antes y después de los experimentos. El espesor de la capa de óxido pudo ser estimado y controlado considerando el valor del óxido espontáneo y el valor del espesor del óxido anódico. Basándose en el análisis de Mott-Schottky se demostró que el óxido de Ti se comporta como un semiconductor tipo n con un número de vacancias de oxígeno del orden de 10^{22} cm^{-3} .
- d) El valor de la carga determinada a partir de la corriente que circula durante la electrodeposición de Pt sobre un sustrato de vidrio/Ti, aumenta proporcionalmente con el tiempo de deposición. Los voltamogramas cíclicos de los electrodos Ti/Pt/TiO₂ son semejantes a los obtenidos con un electrodo de Pt policristalino. El área de superficie real obtenida a través de la carga de desorción de oxígeno difiere marcadamente del área geométrica, indicando la importancia de la correcta parametrización del electrodo en los procesos que implican la superficie del mismo.
- e) Los electrodos de Ti/Pt/TiO₂ presentan actividad electrocatalítica con un potencial de inicio de la RRO cercano al electrodo de Pt policristalino. Los estudios obtenidos por voltamperometría cíclica, bajo las condiciones experimentales establecidas en el presente trabajo, muestran que la densidad de corriente catódica de la RRO depende marcadamente

del contenido de Pt y que el óxido de Ti formado anódicamente es independiente de la concentración de Pt. La actividad específica de los electrodos de Ti modificado con Pt aumenta con el tiempo de deposición.

La contribución de este trabajo fue la determinación del espesor del óxido espontáneo del Ti sobre el soporte de vidrio para los estudios electroquímicos de la RRO. Por otra parte, se resolvió la problemática de la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti modificado con Pt en función del área real, calculado a partir de las cargas del oxígeno desorbido. Además, se estudiaron las condiciones bajo las cuales el óxido de Ti es estable en presencia de Pt, previo al estudio de la RRO. Finalmente, se encontraron las condiciones experimentales óptimas de preparación de los electrodos Ti/Pt/TiO₂, siendo este aspecto de suma importancia para el desarrollo de líneas futuras de trabajo.

Líneas de trabajo futuras

- a) Estudiar posibles aplicaciones de electrodos de óxido de Ti modificado con Pt en celdas de combustibles.
- b) Utilizar otro metal noble como paladio (Pd) y técnicas diferentes de deposición para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno.
- c) Recurrir a otras técnicas electroquímicas como el empleo de electrodos de disco-anillo rotatorios y transitorios potencioestáticos para el estudio de la cinética y el mecanismo de transferencia de carga de la RRO. Además, la caracterización y conocimiento tanto del óxido espontáneo como del óxido formado anódicamente, permitirá avanzar en el desarrollo de las teorías de transferencia de carga para óxidos semiconductores.

Apéndice A: voltamperometría cíclica *staircase* y *linear scan* sobre electrodo de Pt policristalino en soluciones ácidas.

A.1 Introducción

En este estudio se investigó la comparación entre voltamperometría cíclica *staircase* y *linear scan* sobre un electrodo de Pt policristalino en soluciones ácidas. Las pruebas voltamperométricas fueron llevadas a cabo con un potencióstato Autolab, modelo PGSTAT302/302N.

Los instrumentos del Autolab y el software ofrecen diferentes métodos para determinar medidas por voltamperometría cíclica. Uno de ellos es el método *staircase*, ampliamente utilizado en instrumentos digitales, debido a la naturaleza discreta de la electrónica digital. Además, la contribución de la doble capa eléctrica a la corriente, o la corriente de carga, se reduce si la duración del paso es suficientemente larga. Esto resulta en datos que pueden ser tratados como procedentes de sólo procesos faradaicos. La voltamperometría cíclica *linear scan*, método con auténtico barrido analógico, está disponible a través del uso del módulo de SCAN-GEN.

La figura A.1, muestra un ejemplo de una forma de onda para un experimento en *staircase* y *linear scan*. Al momento de medir la corriente, para $\alpha = 0,25$, es muestreada a un cuarto del total de duración de la etapa. El muestreo de la corriente se realiza durante un cierto intervalo de tiempo (20 o 16 ms), con el fin de mejorar la señal de ruido. Normalmente la corriente se muestra al final de cada intervalo de tiempo, $\alpha = 1$.

El módulo SCAN-GEN proporciona un barrido de potencial lineal real. Esto permite el estudio de procesos discretos rápidos que serían difíciles de estudiar con un barrido en escalera. Por ejemplo la corriente capacitiva expirará muy rápido después de la aplicación de cada paso de voltaje y su determinación es por lo tanto imposible con la técnica *staircase*. Por otra parte, cuando la corriente capacitiva no es deseada, el uso del método de barrido en escalera es más favorable.

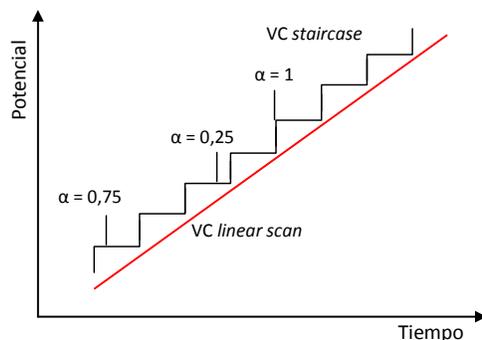


Figura A.1: Forma de onda para una voltamperometría *staircase* y una voltamperometría *linear scan*. El valor de α denota el momento de la toma de muestras.

A.2 Sistema Pt policristalino en 0,5M H₂SO₄

El electrodo de Pt policristalino fue ciclado varias veces en una solución de 0,5M H₂SO₄ durante 20 minutos en un intervalo de potencial entre 0,170 V a 1,700 V vs ENH, en el modo *linear scan* y en el modo *staircase*.

La figura A.2 muestra el VC del electrodo de Pt policristalino en ácido sulfúrico comparando ambos métodos. La diferencia entre el método *staircase* y el *linear scan* es claramente visible en la región de adsorción del hidrógeno.

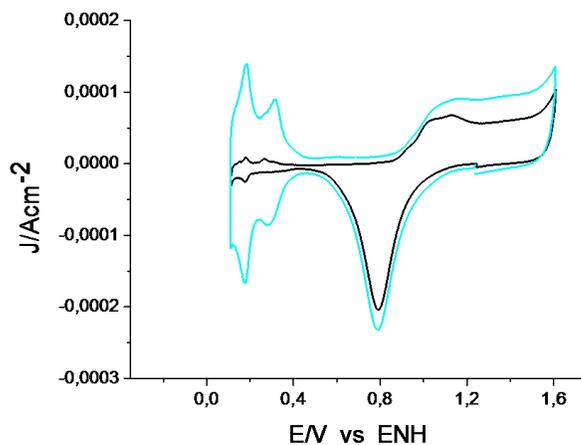


Figura A.2: VC del electrodo Pt policristalino en 0,5M H₂SO₄, saturado con N₂. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C. Método *staircase* (línea negra) y método *linear scan* (línea cian). Área geométrica del electrodo 0,782 cm².

La región del hidrógeno, en el modo *staircase*, es suprimido debido a que la adsorción de H_2 es tan rápida que el proceso termina antes del final de la etapa. Para un proceso cinético normal, las diferencias entre los dos métodos son similares.

A.3 Sistema Pt policristalino en 0,01M $HClO_4$

El electrodo de Pt policristalino fue ciclado en una solución de 0,01M $HClO_4$ durante 20 minutos. La figura A.3 muestra el VC del Pt en un intervalo de potenciales que comprende, desde el valor que antecede el inicio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, hasta valores que preceden a la reacción de desprendimiento del oxígeno.

En la zona del Hidrógeno adsorbido, se observa nuevamente, la diferencia en el uso del método *staircase* con el método de *linear scan*. En las zonas del Oxígeno adsorbido y desorbido, se manifiesta un comportamiento similar para ambos métodos.

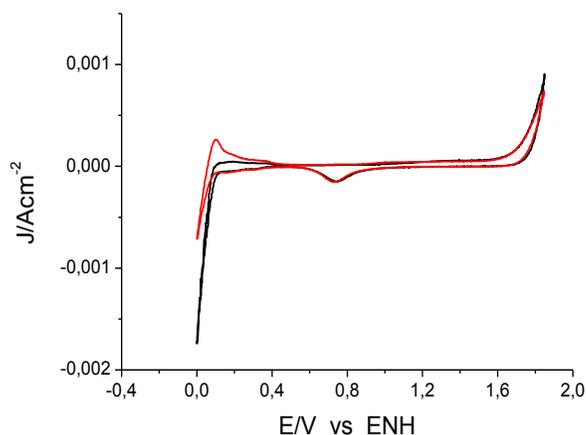


Figura A.4: VC del electrodo Pt policristalino en 0,01M $HClO_4$ saturado con N_2 . $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a 25°C . Método *staircase* (línea negra) y método *linear scan* (línea roja). Área geométrica del electrodo $0,782 \text{ cm}^2$.

El uso del Autolab y su software permiten evaluar el estudio de la técnica por voltamperometría cíclica. Para procesos de la cinética electroquímica, el método *staircase*, es una buena elección en un VC. Para los fenómenos de adsorción de hidrógeno sobre Pt en soluciones ácidas, el método de *linear scan*, es más favorable para su caracterización electroquímica. Se obtienen resultados similares cuando el barrido de la corriente-potencial se hace a velocidades bajas, mostrando que ambos métodos son factibles.

Apéndice B: Parámetros topográficos por AFM

B.1 Nivelación de imágenes

La primera operación de procesamiento llevado a cabo en los datos es la nivelación de las imágenes. La razón de la nivelación es que imágenes de AFM usualmente miden altura de la muestra. Si el fondo en la imagen (tal como el sustrato sobre el que se depositó la muestra) tiene una considerable inclinación en ella, el cambio en la altura desde el fondo enmascara los cambios en la altura asociados con la muestra.

Un método muy común para la nivelación de las imágenes de AFM es por el ajuste de polinomios. En esta rutina, cada línea de la imagen se ajusta a una ecuación polinómica. Este comando es un filtro que modifica los datos para eliminar el ruido de baja frecuencia y remover la inclinación de una imagen.

Para imágenes que contienen un número de líneas de exploración ruidosos, se utilizó el comando “*flatten*” del software nanoscope analysis con un ajuste a una ecuación polinómica de 3° orden [1]. Cada línea se ajusta individualmente al dato central (de orden 0) y remueve la inclinación al 3°orden.

La forma polinómica se resta de la línea de exploración, lo que conduce a la línea de ser no solo aplanado, sino que también desplaza de tal manera que se centra en la altura cero.

El orden de la ecuación polinómica puede variar de 0 a 3 o más [2], como se muestra en la tabla B.1.

Tabla B.1 Efectos de diferentes órdenes de nivelación polinómicas

Orden	Efecto
0	Ajusta el desplazamiento de altura de cada línea de exploración para el mismo valor
1	Se ajusta a una ecuación de línea recta a cada línea de exploración, y no a un desplazamiento
2	Se ajusta a una ecuación cuadrática a cada línea de exploración, y no a un desplazamiento
3	Se ajusta a un polinomio de orden tres a cada línea de exploración, y no a un desplazamiento

B.2 Rugosidad promedio y perfil de altura

La rugosidad es una propiedad importante de la superficie para aplicaciones tecnológicas, como así también es una medida cuantitativa de los cambios en la superficie en una amplia gama de muestras. La adsorción de materiales a una superficie, o la erosión de una muestra darán lugar a un aumento de la rugosidad.

Existen diferentes formas de medir la rugosidad, las cuales se pueden medir en líneas o en regiones particulares dentro de las imágenes, aunque más generalmente se miden imágenes. El parámetro de rugosidad más utilizados es la rugosidad aritmética R_a y presenta una correlación positiva, es decir, valores mayores significa una mayor variación topográfica de la imagen. La rugosidad promedio R_a es un parámetro estadístico utilizado para la descripción de la imagen por AFM, dando información útil sobre la superficie de la muestra y se puede correlacionar con los resultados de otras técnicas.

Cuando el análisis de rugosidad es aplicado a una imagen o en una porción de la misma, el dato es automáticamente ajustado al plano (1° orden) antes de calcular las estadísticas. Esto se hace para concordar con las normas ASME e ISO de los estándares metrológicos. Para evitar resultados inesperados debido al ajuste plano (usado para corregir imágenes por inclinación), se asegura en aplicar un análisis de rugosidad solo a la superficie de interés, o explorando justo el sitio específico de interés. Además, características periféricas incluidas dentro de la región analizada pueden producir resultados acumulativos no propios de la función de interés.

El parámetro de rugosidad promedio R_a fue evaluado mediante la herramienta “*roughness*” del programa Nanoscope analysis provisto por la empresa Bruker[3].

El parámetro perfil de altura R_{max} fue evaluado mediante el comando “*section*” del programa Nanoscope Analysis [4], el cual indica la diferencia de altura entre los puntos más bajos y más altos sobre la posición transversal relativa a la línea central. Este comando es el más utilizado y uno de los más fáciles de usar. Para obtener resultados precisos se corrige la inclinación, el ruido, etc. antes de analizar la muestra. Asimismo, no revela lo que está por debajo de la superficie, solo el perfil de altura.

Referencias

- 1- Nanoscope Analysis versión 1.40. Bruker corporation 2011. Analysis Functions: Flatten.
- 2- P. Eaton, P. West. Atomic Force Microscopy. Oxford University Press Inc., New York, 2010. P 106.
- 3- Nanoscope Analysis versión 1.40. Bruker corporation 2011. Analysis Functions: Roughness.
- 4- Nanoscope Analysis versión 1.40. Bruker corporation 2011. Analysis Functions: Section.

Apéndice C: Difractometría de Rayos X (DRX) del sustrato vidrio/Ti

La técnica DRX analiza la estructura cristalina de los materiales. De acuerdo a la ley de Bragg se puede identificar el ángulo de difracción de los planos cristalinos.

Las pruebas de difracción de Rayos X se realizaron sobre las muestras vidrio/titanio con un difractograma de reflexión Philips PW1710 con radiación de cobre, voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los difractogramas estudiados se encontraban en el rango $2\theta = 20^\circ-90^\circ$. Las mediciones fueron desarrolladas en el laboratorio de física de los materiales FaMAF y a temperatura ambiente.

En la figura C.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X para el sustrato vidrio/titanio antes del tratamiento electroquímico. Se observan líneas de difracción en $2\theta = 35,5; 38; 39,5; 53,5$ y 70 . Los picos observados indican que presenta estructura cristalina y coinciden con el titanio metálico. Además podemos decir que no están presentes las fases Anatasa, Rutilo y Brokita, ya que estos presentan patrones de difracción en $2\theta = 37, 27$ y 25 respectivamente.

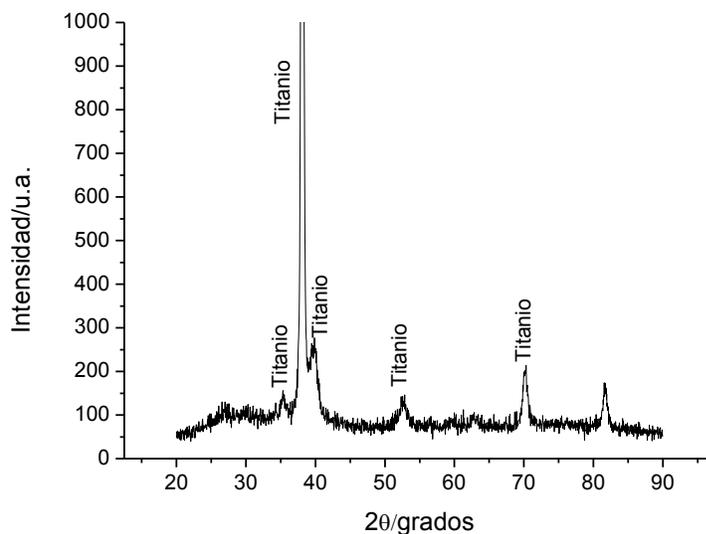


Figura C.1: Patrones de difracción de RX para el sustrato titanio