

Decoración de Au y Pt sobre los Bordes de Escalón de Grafito Pirolitico Altamente Orientado

Fuentes, Silvina^{1,4}; Avalor, Lucia^{1,2};
Quaino, Paola³; Santos, Elizabeth²

1: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UNCa.

2: Facultad de Astronomía, Matemática y Física. FAMAF.

3: Facultad de Ingeniería en Química, Santa Fe.

4: afuentes@famaf.unc.edu.ar

Recepción: 27/03/2013

Aceptado para publicación: 10/05/2013

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la caracterización electroquímica de las Decoraciones de Oro y Platino sobre Grafito Pirolitico Altamente Orientado (HOPG) como cátodos midiendo la actividad electrocatalítica con respecto a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en medio ácido. Se realizaron curvas corriente potencial (I vs V) obtenidas

potenciostáticamente bajo atmósfera de nitrógeno en una solución de H_2SO_4 . La morfología de los depósitos se evaluó ex situ mediante SEM (microscopio electrónico de barrido) Los resultados permiten evaluar que las nanoestructuras generada varían su forma debido a la topografía del HOPG y su potencial aplicación como materiales de electrodo para la generación electrolítica de hidrógeno en medio ácido.

Palabras Clave: Au; Pt; HOPG; Nanoestructuras; Caracterización electroquímica.

Au and Pt Decoration on Stair Edges of Graphic Highly Oriented Pyrolytic

Abstract

In this paper we present the results of the electrochemical characterization of gold and platinum decorations on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) as cathodes by measuring the electrocatalytic activity with respect to the hydrogen evolution reaction (RDH) in acid medium. Current curves were potential (I vs. V) obtained potentiostatically under nitrogen in a solution of H_2SO_4 . The deposit morphology was assessed ex situ by SEM (scanning electron microscope) results to assess the generated nanoestructuras vary its shape due to the topography of HOPG and their potential application as electrode materials for electrolytic hydrogen generation means acid.

Keywords: Au; Pt; HOPG; Nanoestructuras; Electrochemical characterization.

Introducción

En los últimos años, la investigación sobre nuevos materiales se ha enfocado principalmente al estudio de sistemas de tamaño nanométrico [1]. El objetivo principal es crear materiales que presenten nuevas propiedades y aplicaciones. Un aspecto singular de los nanomateriales es que presentan una superficie muy elevada respecto a su volumen, lo que se traduce en una mayor reactividad para su aplicación en campos como adsorción o catálisis. Materiales como el oro, que es químicamente inerte a las escalas normales, puede servir como un potente catalizador en nanoescalas. En este sentido, los nanomateriales de metales nobles soportados en carbono constituyen un sistema típico, debido a su importancia tecnológica en la fabricación de electrodos de las pilas de combustible [2,3]. Hoy en día comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo [4]. Los nanomateriales de metales nobles, como el platino en HOPG, se han preparado por varios métodos, tales como la deposición de vapor físico (PVD) [5], deposición por voltametría cíclica [6-8], etc. En estos casos los bordes y/o escalones del HOPG actúan como moldes para el crecimiento de las nanopartículas del metal. La evolución de hidrógeno es la primera reacción más importante en el conjunto de los procesos electrocatalíticos y por lo tanto, ha sido una de las reacciones catódicas más estudiadas. El presente trabajo tiene como objetivo analizar la deposición y la formación de nanoestructuras de Au y Pt sobre HOPG (grafito pirolítico de alta orientación) utilizando como técnica la deposición espontánea a circuito abierto. Las estructuras resultantes fueron caracterizadas electro-

químicamente mediante voltametría cíclica y morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Parte Experimental

Para la formación de las nanoestructuras metálicas, se utilizó como sustrato el HOPG, que consistió en una hoja de SPI-3 (7x7x1 mm). Debido a la estructura laminada del HOPG, éste puede descamarse casi de la misma forma que la mica. El método más usual es tomar un pedazo de cinta adhesiva (doble cara adhesiva 3M "Scotch Brand") presionar sobre la superficie plana y retirarlos. La cinta invariablemente retirará una capa delgada de HOPG obteniéndose así, bordes de las terrazas que actúan como molde en el sustrato (HOPG). Posteriormente se realizó la técnica de deposición espontánea a circuito abierto [9] utilizando diferentes tiempos de deposición (1 s, 10 s, 90 s, 3 min) para lograr nucleación de los átomos de los metales nobles estudiados y favorecer el crecimiento de los cristales generados. Se partió de una solución de 0,20 mM ácido tetracloroaúrico preparado a partir de la disolución de la HAuCl_4 sólidos en agua Mili-Q para el caso de las deposiciones del Au. Y una solución de 0,20 mM ácido Hexacloroplatínico preparado a partir de la disolución de la H_2PtCl_6 sólidos en agua Mili-Q. Una vez preparado el electrodo de trabajo fue retirado de la solución de depósito y enjuagado con agua Mili-Q tres veces para asegurarse de eliminar todo el exceso de solución. La caracterización de los depósitos formados fue realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido -SEM FEG/CARL ZEISS-Sigma. En una segunda etapa se realizaron

caracterizaciones electroquímicas mediante voltametría cíclica, y estudiar así la reacción de desprendimiento de las nanoestructuras formadas. Para las mediciones electroquímicas se empleó el equipo Metrohm-Autolab B.V, para ello se utilizó una celda de tres electrodos especialmente diseñada para realizar este tipo de mediciones. El contraelectrodo fue un alambre de Pt de alta pureza y como electrodo de referencia el de hidrogeno. Las medidas electroquímicas han sido realizadas previa eliminación del oxígeno disuelto, mediante burbujeo de nitrógeno durante unos 20 minutos, utilizando como electrolitos H_2SO_4 en una concentración de 0,5 M. Las voltamperometrías se obtuvieron tanto para el sustrato HOPG, realizándose un barrido cíclico en el intervalo comprendido entre -0.8 V y 1.2 V para el electrodo de Au-HOPG, y en un intervalo comprendido entre -0,5 V y 1,5 V para el electrodo Pt-HOPG a una velocidad de barrido de 0.050 V/s y 0.010 V/s siempre a temperatura ambiente. En las mismas condiciones se realizaron caracterizaciones electroquímicas para Pt(poly) y Au(111), y poder así comparar la actividad catalítica de los metales y sus nanoestructuras generadas en las diferentes deposiciones.

Resultados

Estudio por SEM de depósitos de Au sobre HOPG

A partir de las imágenes obtenidas a través de SEM después de la inmersión del sustrato HOPG en la solución de ácido tetracloroaurico se observa que los átomos que llegan a la superficie se depositan preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada, esto es, a lo largo de los bordes de los escalones y/o defectos del HOPG (**Fig. 1**), donde el tamaño varía entre 7 nm a 17 nm. A medida que aumenta el tiempo de deposición (10 s) las partículas de Au se comienzan a agrupar provocando un crecimiento de los núcleos y dando lugar a la formación de racimos en forma de nanohilos (**Fig. 1a**). En este caso la longitud de estos nanohilos está comprendida entre 50 nm y 1 μm . Cuando mayor es el tiempo de deposición (90 s) la formación de islas o aglomerados atómicos es más favorable obteniéndose nanocluster ("nanoflor") (**Fig. 1b**). En la deposición de 3 min se observa que las nanoflores generadas comienzan a aglomerarse (**Fig. 1c**) obteniéndose nanohilos muchos más compactos y de mayor longitud que oscilan entre 1,5 μm y 2 μm . Esto indica que la deposición de las partículas de Au obedece el modelo de Volmer-Weber (formación 3D-islas) [9].

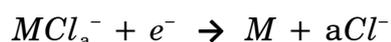
Estudio por SEM de depósitos de Pt sobre HOPG

A partir de las imágenes obtenidas a través del SEM después de la inmersión del sustrato HOPG en la solución de ácido hexacloroplatinico se observa que los átomos que llegan a la superficie se adsorben preferentemente en posiciones correspondientes a los bordes de los escalones y/o defectos del HOPG (**Fig. 2**), donde el tamaño varía entre 10 nm a 25 nm. A medida que aumenta el tiempo de deposición (10 s) las partículas de Pt comienzan a agruparse provocando un crecimiento de los núcleos dando lugar de esta manera a la formación de nanocluster (**Fig. 2a**). Sin embargo, mientras mayor es el tiempo de deposición (90 s), más compacta es la formación de aglomerados atómicos (**Fig. 2b**), obteniéndose en la deposición de 3 min (**Fig. 2c**), nanoclusters estables de mayor tamaño. De acuerdo a estos resultados podemos concluir que la deposición de las partículas de Pt obedece el modelo de Volmer-Weber (formación 3D-islas) [9].

Discusión sobre la Caracterización Electroquímica

Existen diversos factores que determinan la forma de las nanoestructuras, una es la movilidad de los ad-átomos del metal sobre HOPG, donde el crecimiento de una isla está altamente influenciado por la rapidez con que un ad-tomo difunde a lo largo de una isla o bien los átomos disminuyen severamente su movilidad. Esto es lo que ocurre aparentemente con los átomos de Au, lo cual disminuye el camino que los ad-átomos pueden recorrer en busca de una posición energéticamente más favorable, generando islas con mayores ramificaciones [10]. Otro factor

importante es cuando la interacción Metal-Metal es más fuerte que la Metal-Defecto de HOPG. Entonces en este caso se observan conglomerados más grandes, islas con mayores ramificaciones como en el caso de Au-HOPG. Para el caso de las nanoestructuras de Pt la interacción del metal con los defectos del HOPG es mayor que el metal-metal, provocando formación de nuevos núcleos en lugar del crecimiento de las islas [11,12]. El HOPG utilizando como blanco o plantilla proporciona una superficie plana con amplias terrazas que contienen átomos de carbono en la matriz hexagonal. Sin embargo, las observaciones SEM muestran que las terrazas presentan una gran cantidad de defectos, que se encuentran parcialmente oxidados. Cuando la superficie se sumerge en una solución compleja que contiene iones del metal ($M^+ = Au$ o Pt) MCl_a^- , la presencia de moléculas de agua neutralizan este complejo contribuyendo a la deposición, el ion del metal acepta e^- y se deposita en el HOPG, mientras que los iones del cloruro migran hacia la solución y el ion metálico difunde hacia el punto de crecimiento en los bordes o defectos.



En consecuencia, el origen de los electrones necesarios en la ecuación (1) debe ser justificada, así como la deposición en los defectos del HOPG. En relación con el primer punto -Zoval y otros [11-14] señalaron que los electrones son suministrados por oxidaciones incompletas de grupos funcionales (aldehídos, alcoholes, etc) existentes en los defectos en la superficie o electrones libres en la matriz del HOPG [11-14]. de manera que los electrones libres de la superficie de las terrazas y/o bordes de escalón favorecen la deposición de las partículas de Au o Pt. Por lo tanto, el proceso de formación y/o nucleación se inicia en los

bordes de escalón, favoreciendo el desarrollo de las nanoestructuras, donde no solo están directamente relacionadas con los tiempos de deposición sino también con la topografía que presenta el HOPG.

Caracterización Electroquímica de Au y Pt sobre HOPG

En las **Fig. 1** y **2**, se presentan las curvas voltamperométricas registradas a 0.050 V/s en solución de H_2SO_4 0,5 M, correspondientes a las deposiciones de Au y Pt sobre HOPG obtenidos con los diferentes tiempos de deposición. En la respuesta I vs V correspondiente a las diferentes deposiciones de Au (**Fig. 1**) se observa un incremento en la corriente ubicados en las regiones de potencial que permiten indicar la existencia de depósitos de Au en el HOPG con respecto a la observada en el HOPG limpio. De hecho, la curva de voltamperométrica del electrodo de HOPG modificado con Au exhibe un aumento de corriente catódica a partir de -0,20 V (**Fig. 1**), lo que indica que se encuentra depositado una pequeña cantidad de Au en la superficie HOPG correspondiendo este aumento a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Si se observan las curvas voltamétricas para cada tiempo de deposición se observa que la corriente catódica varía de acuerdo al tipo de nanoestructura generada con un valor mayor para las deposiciones de 10 seg que para las deposiciones de 90 seg (**Fig. 1a** y **1b**), mientras que para en el caso de las deposición de 3 min (**Fig. 1c**) la corriente catódica es mucho mayor a valores de potencial más negativos -0,8 V.

En la respuesta I vs V correspondiente a las deposiciones de Pt (**Fig. 2**) se observa un incremento en la corriente ubicados en las regiones de potencial que permiten indicar la existencia de depósitos de Pt en el HOPG. De hecho, la curva de voltamperometría del electrodo de HOPG modificado con Pt exhibe un aumento de corriente catódica, lo que indica que se encuentra depositado una pequeña cantidad de Pt en la superficie HOPG correspondiendo este aumento a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Si se observan las curvas voltametricas para cada tiempo de deposición, los valores de corriente catódica van en aumento con valores muy marcados sobre todo en la deposición de 3 min (**Fig. 2c**).

Respecto de los tratamientos superficiales realizados al HOPG y su incidencia en los voltamperogramas, puede afirmarse que la presencia de depósitos de Au o Pt afecta notablemente la respuesta de este material (HOPG). El electrodo después de las deposiciones (**Fig. 1 y 2**) exhiben incrementos muy notorios de corriente catódica correspondientes a las nanoestructuras generadas por las deposiciones. La variación de los valores de corriente catódica para los depósitos de Au y Pt sobre HOPG es debido a la gran variedad de estructuras generadas pueden ser claramente observable, y está directamente relacionada con la cantidades de depósitos generados y la superficie que está en contacto con el electrolito que es mayor en relación a su volumen. Donde el aspecto superficial de las muestras se observan en las imágenes obtenidas por del SEM (**Fig. 1 y 2**) y todas las deposiciones y nanoestructuras generadas ofrecen un aspecto notablemente diferentes.

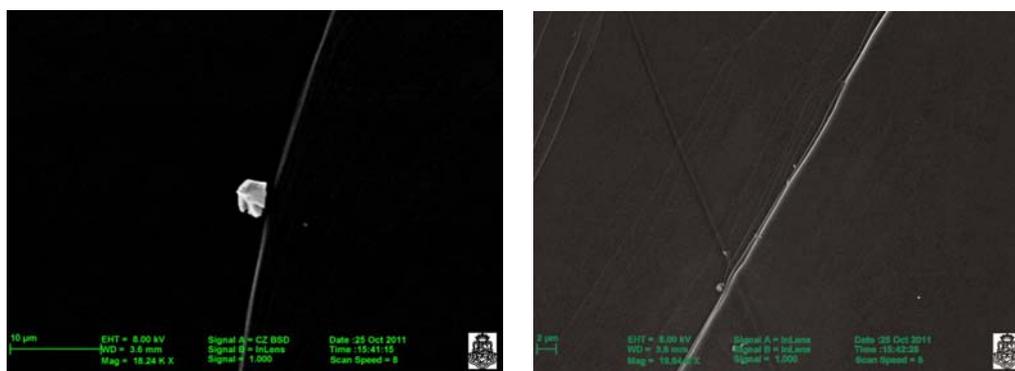


Fig. 1

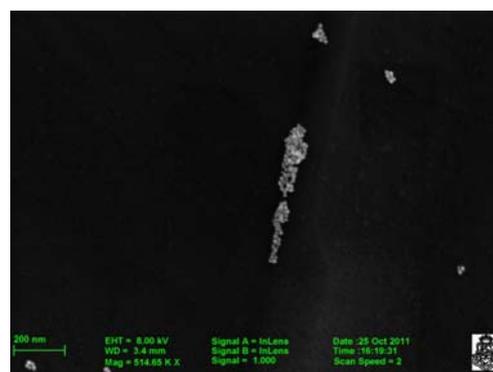
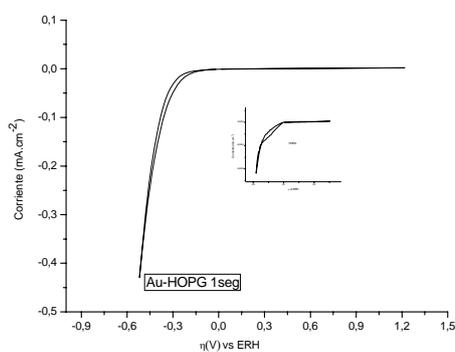


Fig. 1a

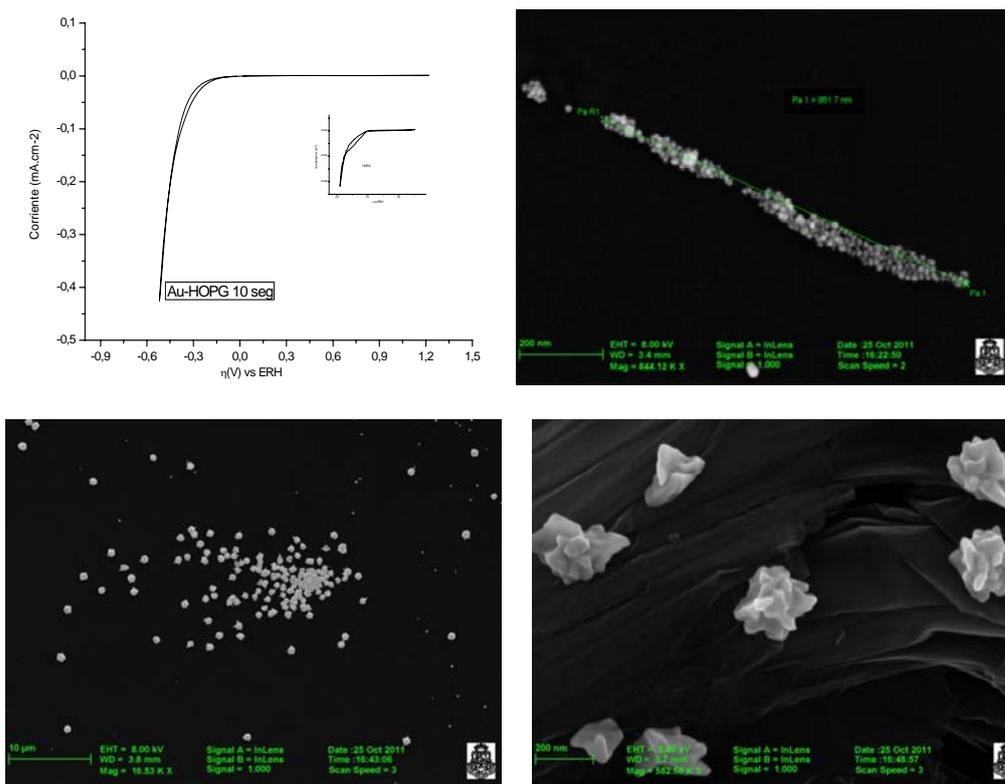
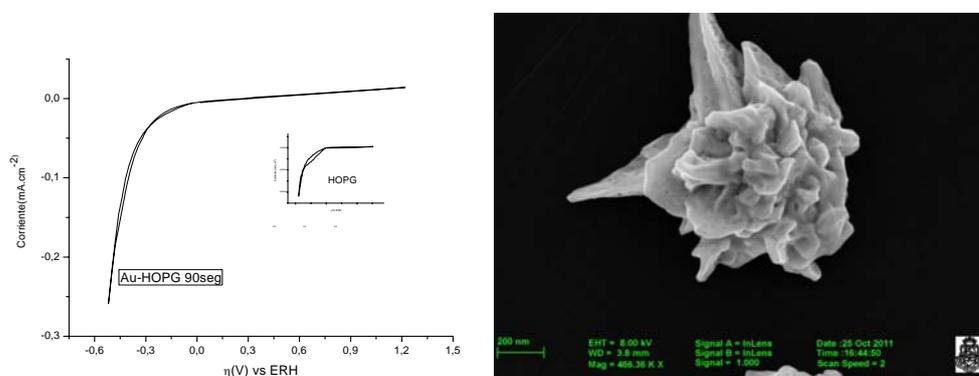


Fig. 1b



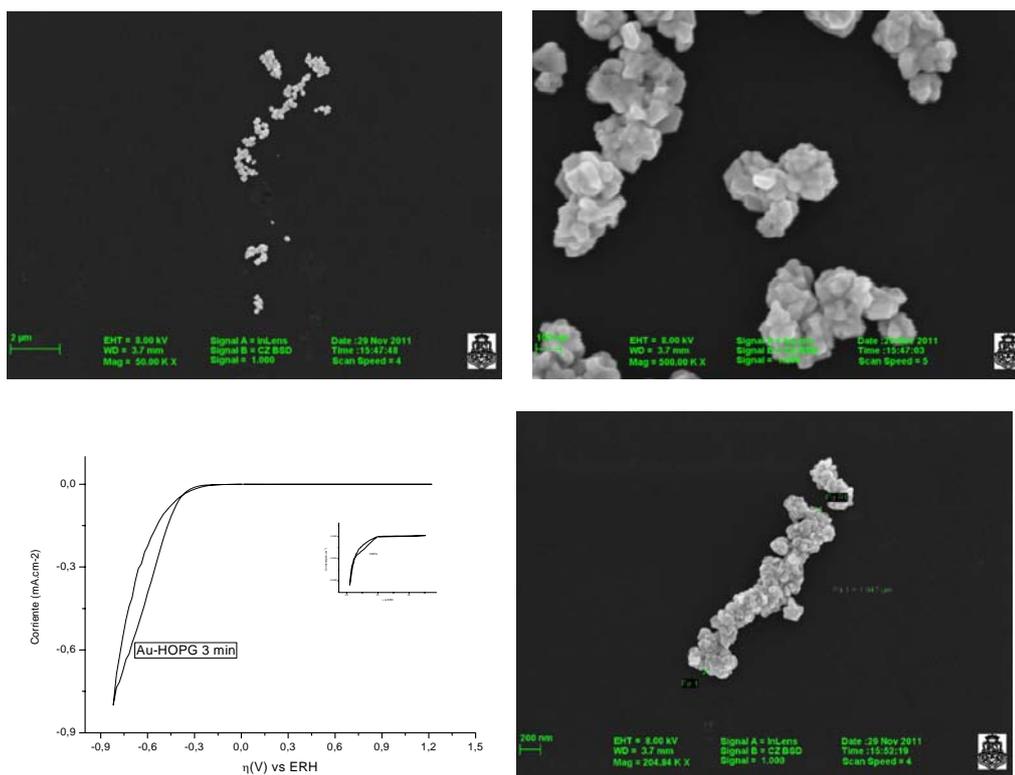


Fig. 1c

Figura 1. Caracterización morfología y electroquímica (voltametría cíclica en 0,5 M de H_2SO_4 a velocidad de barrido de 0.050 V/s) de Au sobre HOPG. Deposición 1 s, nanoparticulas de Au depositadas en bordes de escalón del HOPG. **a)** Deposición a 10 s, formación de nanohilos de Au. **b)** Deposición a 90 s, formación de nanoclusters (nanoflor). **c)** Deposición a 3 min, formación de nanohilos de mayor tamaño y más compacto de Au.

Caracterización Electroquímica del Pt depositado en HOPG

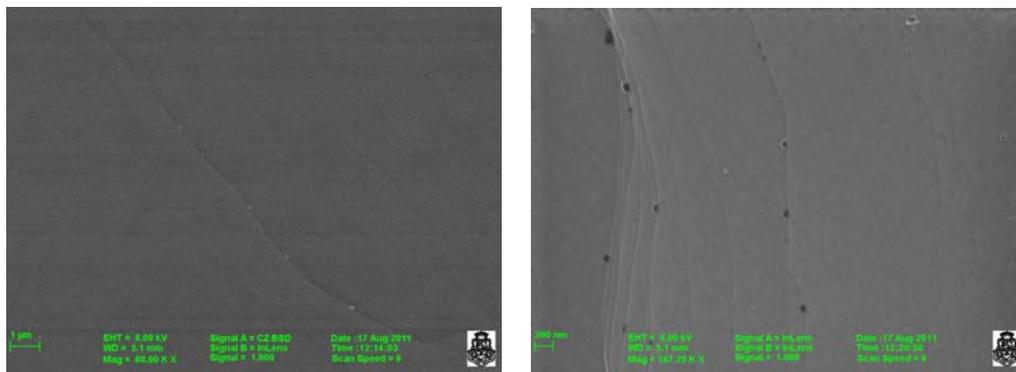


Fig. 2

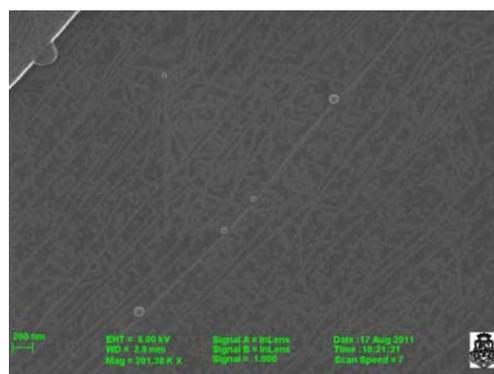
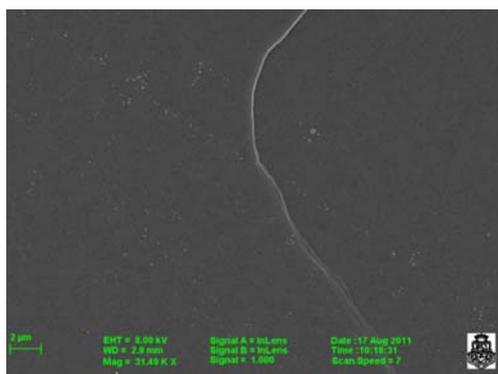
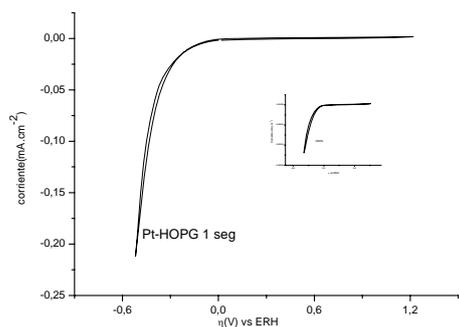


Fig. 2a

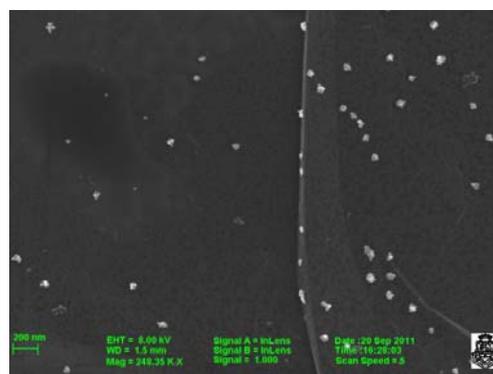
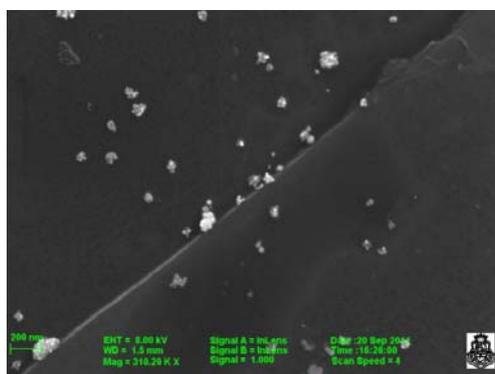
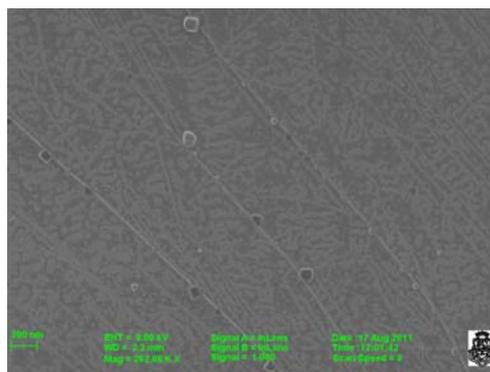
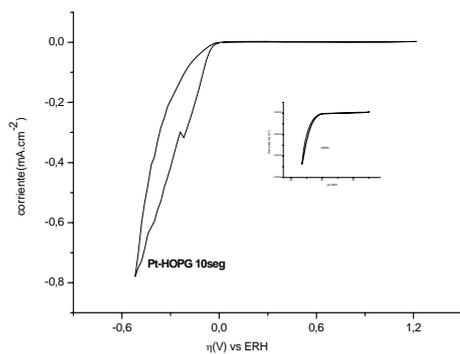
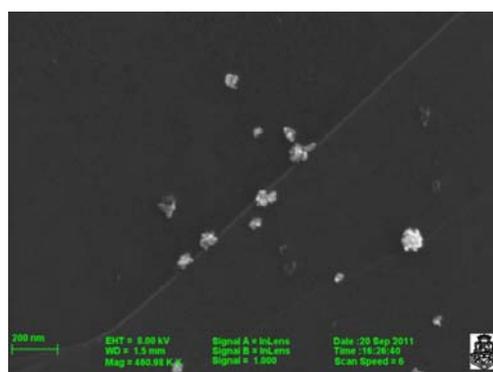
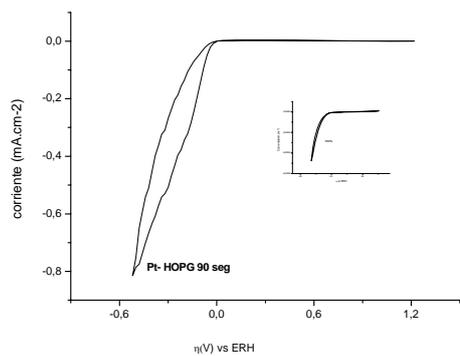


Fig. 2b



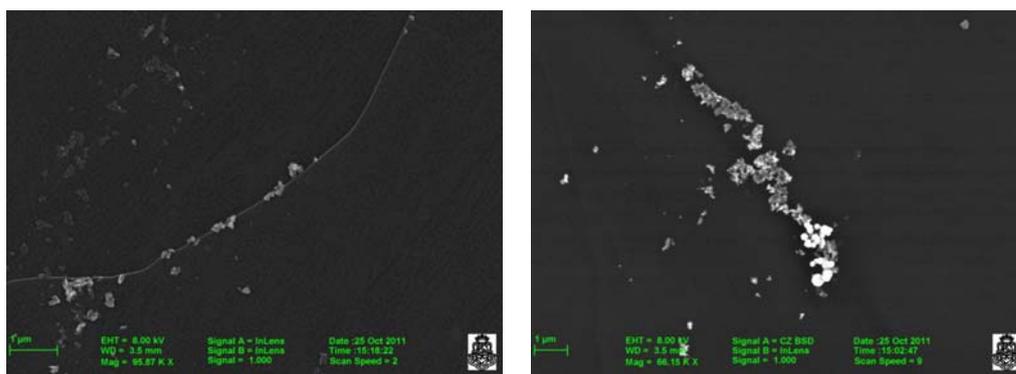


Fig. 2c

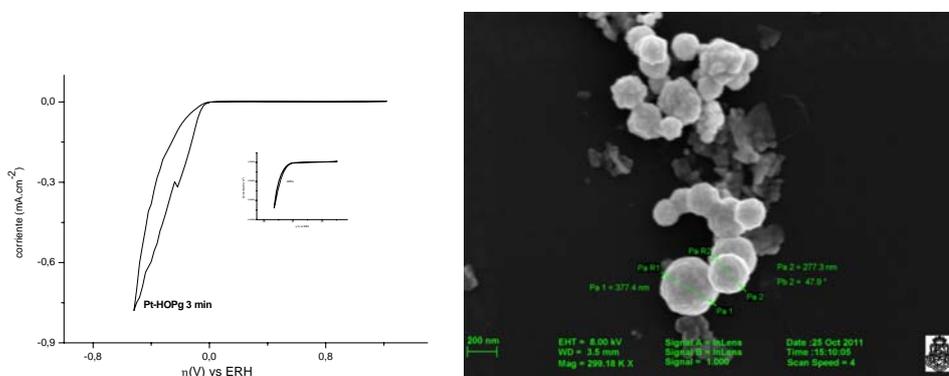


Figura 2. Caracterización morfología y electroquímica (voltametría cíclica en 0,5 M H₂SO₄ a velocidad de barrido de 0.050 V/s) de Pt sobre HOPG, Deposición 1 s, nanoparticulas de Pt depositadas en bordes de escalón del HOPG. **a)** Deposición a 10 s, formación de nanoclusters Pt. **b)** Deposición a 90 s, formación de nanocluster mas compacto. **c)** Deposición a 3 min, formación de nanoclusters de mayor tamaño de Pt.

Determinación de Parámetros Cinéticos para las Decoraciones de Au sobre HOPG

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

mecanismo por el cual esta reacción ocurre, permite una sistematización del conocimiento sobre las propiedades electrocatalíticas de los metales. La reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) implica la formación de hidrogeno adsorbido (reacción de Volmer) y partir de este punto se postulan dos posibles caminos alternativos, la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) o la desorción química (reacción de Tafel), dependiendo del material de electrodo la reacción ocurrirá por uno u otro mecanismo [15]. Se obtuvieron las pendiente de Tafel [16-17], para las Decoraciones de Au y Pt sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición evaluados a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio ácido a una velocidad de barrido de 0.010 V/s. Para ello, se representa el logaritmo de la intensidad frente al potencial, tomando medidas de la corriente en la región del voltamperograma, donde la respuesta está afectada únicamente por la cinética de transferencia electrónica entre la especie electroactiva y la superficie del electrodo. (**Fig. 3 y 4**).

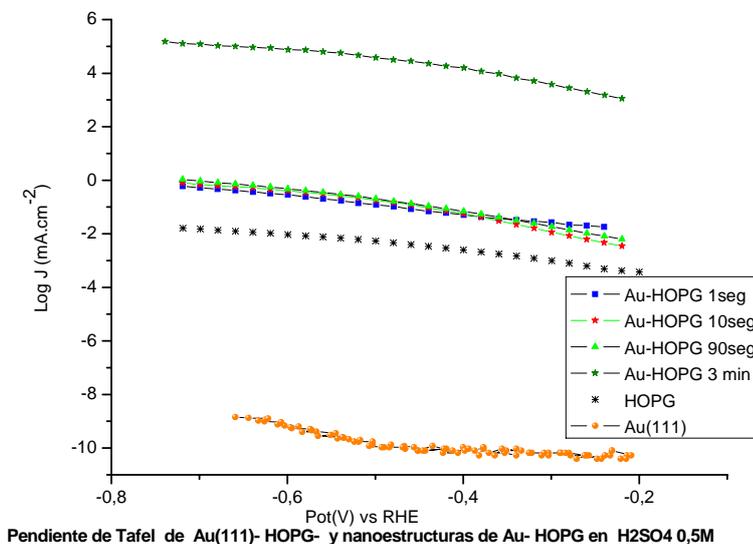


Fig. 3: Gráficos de Tafel para el Au(111), HOPG y nanoestructuras de Au-HOPG sobre H₂SO₄ 0,5 M

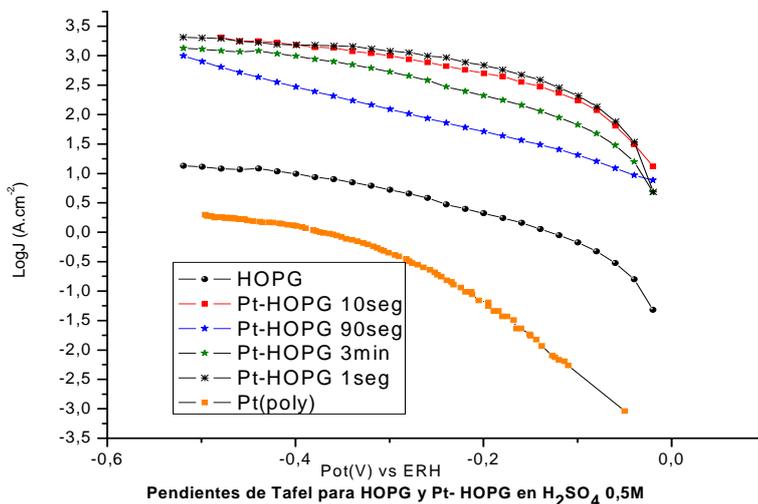


Fig. 4: Gráficos de Tafel para el Pt(poly), HOPG y nanoestructuras de Pt-HOPG sobre H₂SO₄ 0,5 M

De acuerdo a lo que se puede apreciar en las graficas de Tafel obtenidas tanto para los depósitos de Au y Pt sobre HOPG las pendientes varían continuamente con el potencial, por lo que no podemos afirmar que la reacción transcurra a través de un solo tipo de mecanismo como el de un policristal o monocristal del mismo metal [17-23] si no que varían constantemente durante toda el intervalo de potencial.

En el **Fig. 3** de Tafel para las decoraciones de Au sobre HOPG se observa que en deposiciones de Au las nanoestructuras generadas en un tiempo de deposición de 3 min poseen mayor actividad catalítica que las demás deposiciones con actividades catalíticas similares.

Para en el caso de las representaciones de Tafel para las decoraciones de Pt sobre HOPG (**Fig. 4**) se observa que las nanoestructuras generadas con mayor actividad catalítica es la deposición en 1 seg, esto es debido al tipo de nanoestructura, ya que posee mayor superficie de contacto para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Podemos afirmar además que las nanoestructuras generadas poseen una actividad catalítica mayor que su material masivo y el HOPG utilizado como blanco.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que mediante la decoración de nanopartículas de Au y Pt sobre HOPG a partir de deposición a circuito abierto, es posible organizar un mismo sólido en una gran variedad de estructuras y por lo tanto conferirle nuevas propiedades. El HOPG utilizado como blanco, influye con su topografía, ya que los bordes, escalones y/o defectos se van modificando cada vez que se activan, favoreciendo a la formación de nanoestructuras obtenidas. La actividad electrocatalítica de las nanoestructuras formadas es aun mayor que la de los monocristales y policristales. *Es posible plantear que las decoraciones obtenidas del Au y Pt son mejores candidatos como materiales de electrodo para la generación de hidrógeno en medio ácido* como sugieren los resultados de los experimentos realizados, lo que muestran que efectivamente se requiere menor sobrepotencial para llevar a cabo la RDH con las decoraciones obtenidas.

Bibliografía

1. C. Delerue y M. Lannoo, *Nanostructures* (Springer, Germany, 2004).
2. Blomen, L. J.; Mugerwa, M. N. Eds. *Fuel Cell Systems*, Plenum Press: New York, 1993.
3. Li, X. M.; Paraschiv, V.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. *J. [1] Li, X. M., Paraschiv, V.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. J. Am. De la mañana. Chem. Chem. Soc.* 2003, 125, 4279. [[Links](#)] *Soc.* 2003, 125, 4279. [[Links](#)]
4. Aktary, M.; Lee, C. E.; Xing, Y.; Bergens, S. H.; Mc Dermott, M. T. *Langmuir* 2000, 16, 5837.
5. Remita, H.; Keita, B.; Torigoe, K.; Belloni, J.; Nadjo, L. *Surf. Sci.* 2004, 572, 301.
6. Atashbar, M. Z.; Bliznyuk, V.; Banerji, D.; Singamaneni, S. *J. Alloy Comp.* 2004, 372,107.
7. Walter, E. C.; Zach, M. P.; Favier, F.; Murray, B. J.; Inazu, K.; Hemminger, J. C.; Penner, R. N. *Chem. Phys. Phys. Chem.* 2003, 4, 131.
8. [Guojin Lua, Giovanni Zangari in *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2531–2538]
9. Colby A. Foss and Daniel L. Feldhein, *Metal Nanoparticles: synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press 2001.
10. Z. Zhang, M.G. Lagally, *Science* 276,377 (1997).
11. Zoval, J. V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R. M. *J. Phys.. Chem. B* 1998, 102, 1166. [[Links](#)]
12. Simonov, P. A.; Likholobov, V. A. en *Catálisis y Electrocátalisis en superficies de nanoparticulas*, Wieckowski, A.; Savinova, E. R.; Vayenas, Eds CG. Marcel Dekker: Nueva York, 2003 [[Enlaces](#)].
13. Quaino, P. M.; Gennero de Chialvo, M. R.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. *The Journal of the Argentine Chemical Society -Vol. 93- N° 4/6*, 215-224 (2005)
14. W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 152
15. A. Lasia, *Hydrogen evolution reaction, Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications*, (2003).

16. Behzad Mahdavi, Danielle Miousse, Joel Fournier, Hugues Menard and Jean Lessard, *Can. J.Chem.* Vol 74, (19969).
17. S. PAndelov, A., K., Pal, J. Meier, and U. Stimming, Unpublished results.
18. J. OM. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).
19. D. Eberhardt, E. Sntos, and W. Schmickler, *J. Electroanal, Chem*, 461, 76(1999).
20. O. Savadogo and D. L., Piron, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 715 (1990).
21. N. M. Markovic and P. N, Ross, in *Interfacial Electrochemistry*, A. Wicckowski, Editor, Marcel Dekker, New York (1999).
22. T. Iwasita, W. Schmickler, and J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges.* 89 (1985) 138
23. E. Santos, T. Iwasita, and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 431