

Efecto electrocatalítico de nanopartículas bimetálicas de Ag y Cd hacia la reducción de iones nitrato y/o nitrito

Electrocatalytic effect of Ag and Cd bimetallic nanoparticles towards the reduction of nitrate and/or nitrite ions

Rubén Eduardo Ambrusi¹, Miguel Darío Sánchez²,
Silvana Graciela García¹

¹ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur (UNS), 8000 Bahía Blanca, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

² Instituto de Física del Sur y Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), 8000 Bahía Blanca, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: ruben.ambrusi@uns.edu.ar; sgarcia@criba.edu.ar

RESUMEN

El efecto electrocatalítico de nanopartículas bimetálicas de Cd y Ag soportadas sobre sustratos de grafito pirrolítico altamente orientado (HOPG) y carbón vítreo (CV), fue evaluado para la reacción de reducción de iones nitrato y/o nitrito. Para ello, se obtuvieron inicialmente, los depósitos metálicos y bimetálicos sobre los sustratos carbonosos (SC) empleando la técnica electroquímica de simple pulso potencioestático. En el caso del par bimetalico, la cantidad de Cd fue depositada selectivamente sobre las nanopartículas de Ag previamente soportadas sobre HOPG o CV, debido a la fuerte interacción entre ambos metales, empleando diferentes tiempos de polarización. Los estudios potenciodinámicos del sistema Cd-Ag/SC, indicaron que, a tiempos de polarización relativamente grandes, es factible que los átomos de Ag y Cd formen una aleación superficial, debido a un proceso de interdifusión entre ellos, pudiendo afectar su actividad catalítica. Las partículas generadas sobre HOPG, fueron caracterizadas por AFM ex-situ y XPS, corroborando este último análisis la formación de una aleación Cd-Ag. Posteriormente, los electrodos modificados con nanopartículas metálicas y bimetálicas, y también los sustratos libres de depósitos, fueron analizados mediante voltamperometría cíclica en una solución conteniendo iones nitrato. Se detectó que los procesos de reducción de iones nitrato y/o nitrito comienzan a valores de potenciales más positivos para el caso de los depósitos bimetalicos, correspondiendo a un efecto catalítico más pronunciado debido a la presencia de Cd y Ag, los cuales pueden encontrarse aleados en la superficie, produciendo un efecto sinérgico hacia la reducción de los aniones. Incluso, se verificó un cambio en el comportamiento catalítico para mayores tiempos de polarización empleados en la deposición del Cd sobre las nanopartículas de Ag soportadas, que puede estar relacionado con la formación de dicha fase aleada. Los productos de reacción fueron analizados por colorimetría y cromatografía de intercambio iónico determinándose cantidades de nitrato, nitrito y amonio en solución.

Palabras clave: nanopartículas, CV, HOPG, par bimetalico Cd-Ag, electrocatálisis.

ABSTRACT

The electrocatalytic effect of Cd-Ag bimetallic nanoparticles supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and vitreous carbon (VC) substrates was evaluated for the nitrate and/or nitrite ions reduction reaction. For this, in a first stage, the metallic and bimetallic deposits were obtained on the carbonaceous substrates (CS) using the electrochemical technique of the single potentiostatic pulse. In the case of the bimetallic pair, the amount of Cd was selectively deposited on the Ag nanoparticles previously supported on HOPG or CV, due to the strong interaction between the two metals, using different polarization times. Potentiodynamic studies of the system Cd-Ag/(CS) indicated that, for relatively large polarization times, it is feasible the formation of a surface alloy between Ag and Cd atoms, due to an interdiffusion process between them, which may affect its catalytic activity. The generated particles on HOPG, were characterized by ex-situ AFM and XPS analysis, corroborating the latter the formation of a Cd-Ag alloy. Subsequently, the electrodes modified

with metallic and bimetallic nanoparticles, and also the substrates free of deposits, were analysed by cyclic voltammetry in solutions containing nitrate ions. It was found that the reduction of nitrate and/or nitrite ions processes begin at more positive potential values in the case of bimetallic deposits, corresponding to a more pronounced catalytic effect by the presence of Cd and Ag, which could be alloyed in the surface, producing a synergistic effect for the reduction of the anions. Even, a change in the catalytic performance by using longer polarization times for the deposition of Cd on supported Ag nanoparticles was verified, that could be related with that alloyed phase. The reaction products were analyzed by colorimetry and ion exchange chromatography for determining nitrate, nitrite and ammonium amounts in solution.

Keywords: nanoparticles, VC, HOPG, bimetallic Cd-Ag pair, electrocatalysis.

1. INTRODUCCIÓN

Diferentes métodos han sido empleados para desarrollar nanoestructuras metálicas [1], siendo uno de ellos la deposición electroquímica, la cual resulta un método atractivo ya que la cantidad de material depositado puede ser fácilmente controlada a través del tiempo de polarización y del potencial aplicado [1]. Una de las principales aplicaciones de este tipo de nanoestructuras es su uso como material electrocatalizador para distintas reacciones de interés tecnológico [2-4].

Por otro lado, trabajos recientes han demostrado que la preparación de nanopartículas bimetalicas soportadas sobre sustratos carbonosos, puede aumentar la actividad catalítica de un material por efecto sinérgico de los componentes [5]. Particularmente, las reacciones de iones nitrato y/o nitrito han cobrado gran interés dentro del área de detección y tratamientos de efluentes. Varios métodos se encuentran disponibles para remover estos iones de muestras de aguas, tales como: ósmosis inversa, bioinfiltración, proceso de intercambio de iones, etc. [6]. Sin embargo, estas técnicas generalmente requieren tratamientos posteriores de los efluentes que no pueden ser adaptados fácilmente a contenidos de iones nitrato variables o condiciones de flujo de agua. Por eso, la estrategia general basada en la reducción de iones nitratos por métodos electroquímicos recibieron considerable atención a través de las últimas tres décadas para remover este analito de muestras de aguas contaminadas [7]. Los productos de reacción (H_2 , NO_2^- , NH_3 , N_2 y otros óxidos nitrogenados) para este proceso de reducción resultan fuertemente dependientes del material del electrodo así como también del pH del medio [8].

En este sentido, el Cd y la Ag, han demostrado en forma individual, un efecto catalítico hacia la electroreducción del ion nitrato [9,10]. Bonfil y colaboradores [9] compararon el efecto catalizador de Cd y Pb sobre electrodos de disco rotante de Au y Ag, empleando el método de voltametría de desorción anódica sustractiva. Los autores encontraron que cuando el Cd está presente, aparece un pico de corriente de reducción de iones nitrato, cuya intensidad es mayor en un electrodo de Ag que en uno de Au, bajo idénticas condiciones de polarización. Esto implica que los átomos de Cd adsorbidos sobre la superficie de Ag tienen un mayor efecto electrocatalizador que aquellos adsorbidos sobre el sustrato de Au. Un estudio comparativo sobre la reactividad del ion nitrato usando distintos electrodos policristalinos, entre ellos la Ag y el Au, fue desarrollado por Dima y colaboradores [10], aplicando técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectrometría de masas diferencial electroquímica. Se determinó que la densidad de corriente para la reducción del nitrato depende fuertemente de la naturaleza del sustrato siendo mayor para la Ag que para el Au, y concluyendo además que la etapa determinante de la velocidad para esos casos es la reacción de reducción de nitrato a nitrito.

Teniendo en cuenta que el Cd presenta el fenómeno deposición a subpotencial (UPD), mediante el cual el depósito formado está limitado a 1-2 monocapas metálicas, Xing y colaboradores [11], investigaron el efecto electrocatalítico para la reducción de nitratos inducido por el Cd depositado a subpotenciales (UPD) sobre Au y Ag. A partir de experiencias de voltamperometría cíclica y disco rotante, estos autores concluyeron que el electrodo de Au no presenta un efecto catalizador para dicha reacción, mientras que el sustrato de Ag presenta alguna actividad electrocatalítica. Un considerable aumento en el efecto catalizador para la reducción de NO_2^- a partir de soluciones ácidas, fue obtenido para el caso de Cd depositado en UPD sobre Au, Ag o Pt. Además, resultados voltamperométricos de películas ultradelgadas de Cd/Ag obtenidas sobre sustratos monocristalinos de Au a través del método de capa sobre capa, mostraron en forma cualitativa, efectos sinérgicos en la catálisis de las reacciones de iones nitrato y/o nitrito [12]. Pero no se ha reportado hasta el momento, si esta propiedad también se verifica para el caso de nanopartículas de Cd y Ag formadas sobre sustratos carbonosos. De esta manera, se podría anticipar la factibilidad de formar electrodos con un área específica elevada sobre soportes de bajo costo, como los sustratos carbonosos, características importantes para su uso como material electrocatalizador.

Particularmente, con respecto a la formación del sistema bimetalico Cd-Ag, el UPD de Cd sobre mo-

nocristales de Ag ha sido estudiado ampliamente por técnicas electroquímicas convencionales y microscopía de efecto túnel (STM) in-situ [13-17], mostrando principalmente que la deposición de Cd presenta un comportamiento de adsorción diferente sobre electrodos de Ag(111) y Ag(100). Además, se pudo inferir la formación de una fase aleada entre los adátomos de Cd formados y los átomos de Ag superficiales a tiempos largos de polarización, fenómeno que fue corroborado por STM mediante cambios de rugosidad de la superficie. En un trabajo previo [18], nanopartículas bimetálicas de Cd-Ag fueron generadas sobre carbón vítreo (CV) por deposición secuencial de ambos metales, evidenciándose el fenómeno de UPD de Cd sobre las nanopartículas de Ag predepositadas y analizándose por primera vez, en forma cualitativa, la formación de aleación superficial entre los metales [18].

Por lo tanto, el trabajo se enfoca inicialmente en la preparación de partículas bimetálicas de Cd-Ag sobre sustratos carbonosos (CV y HOPG), mediante la técnica de simple pulso potencioestático, y en el estudio de la formación de aleación superficial entre estos metales. Particularmente, el sistema Cd-Ag/HOPG fue caracterizado mediante las técnicas de microscopía por fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Posteriormente, se empleó voltamperometría cíclica, para evaluar el efecto electrocatalítico hacia la reacción de reducción de iones nitrato y/o nitrito de los sistemas bimetálicos generados sobre CV y HOPG, y de los sistemas constituidos por un solo metal, así como también de los sustratos libres de depósitos. Se procedió también a analizar cuantitativamente, para estos electrodos, los productos de reacción mediante colorimetría y cromatografía de intercambio iónico, con el fin de determinar cantidades de nitrato, nitrito y amonio en solución.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Electrodo y soluciones de trabajo

Los electrodos de trabajo empleados fueron placas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de 10x10x1 mm y cilindros de carbono vítreo (CV) de 3 mm de diámetro. Estos electrodos fueron incluidos en un soporte de Teflón, dejando expuesta sólo su área transversal, $A=0,2165 \text{ cm}^2$. El HOPG utilizado es de grado SPI 2, el cual presenta gran densidad de escalones paralelos, conteniendo gran cantidad de sitios activos. El plano basal del HOPG fue preparado mediante clivaje con cinta adhesiva antes de cada experiencia, aprovechando la estructura lamelar del mismo. La superficie del electrodo de CV fue pulida mecánicamente en forma sucesiva con lijas de fina granulometría y por último con pastas de alúmina de $0,3 \mu\text{m}$. En todos los casos, los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con agua tridestilada previo a cada medición.

Los distintos estudios electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica estándar de tres bocas. Como electrodo de referencia se utilizó un Electrodo de Sulfato Saturado (ESS), Hg/Hg₂SO₄/Na₂SO₄ saturado, $E_{\text{ESS}} = +0,658 \text{ V vs. ENH}$. Todos los potenciales en este trabajo fueron referidos al ESS. Como contraelectrodo se empleó una lámina de Pt de 1x1 cm.

Las soluciones de trabajo utilizadas fueron preparadas con reactivos ultra puros (MERCK, Darmstadt) y agua tridestilada. Las soluciones utilizadas para la obtención de los depósitos metálicos fueron:

1. 1 mM Ag₂SO₄ + 0,1 M Na₂SO₄ , pH= 2 (deposición de Ag)
2. 2 mM CdSO₄ + 0,1 M Na₂SO₄ , pH= 2,42 (deposición de Cd)
3. 0,1 M NaNO₃ + 0,1 M Na₂SO₄ (electrocatalisis)
4. 0,1 M Na₂SO₄ (blanco)

En cada caso, las soluciones fueron desaireadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso antes de cada experiencia.

2.2 Técnicas electroquímicas y caracterización

Durante el desarrollo de este trabajo se emplearon técnicas electroquímicas convencionales tales como pulsos simples potencioestáticos y barridos potenciodinámicos. Los primeros fueron empleados para realizar la deposición metálica sobre los distintos sustratos carbonosos, estableciendo condiciones de polarización adecuadas.

La técnica de simple pulso o escalón de potencial consiste en llevar al electrodo de trabajo desde un valor inicial de potencial, tal que éste sea mayor que el potencial de equilibrio del metal en solución ($E_{\text{Me/Me}^{z+}}$) de manera de evitar la deposición del metal, a un valor de potencial final menor que el potencial de equilibrio con control potencioestático. Este último potencial es tal que permite el inicio de la nucleación metálica sobre el sustrato y el crecimiento posterior de los cristales. Los barridos potenciodinámicos fueron empleados para

obtener los espectros de desorción de los diferentes sistemas, aplicando un barrido de potencial a velocidad constante de un potencial negativo (en el cual se efectuó potencioestáticamente la deposición del metal) hasta un potencial más positivo, registrándose la corriente en función del potencial. Esta experiencia, permite registrar el comportamiento de los picos de disolución anódicos del sistema en la región de potenciales analizada, lo cual es de gran utilidad para hallar información relativa de la formación de aleación de los sistemas analizados.

Adicionalmente, se utilizaron técnicas de microscopía por fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para la caracterización de los depósitos metálicos y bimetálicos.

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas empleando un potenciostato - galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 controlado por una computadora. Las imágenes de AFM se obtuvieron en modo contacto, utilizando un escáner de 15 μm y sondas con un radio de curvatura entre 5-40 nm, y una constante de elasticidad del cantilever de 0,06 N/m. La fuerza entre la muestra y la sonda fue optimizada para cada imagen a fin de que fuera menor a 10^{-8} N para evitar efectos de arrastre de los depósitos formados. Las mediciones de AFM fueron realizadas con un equipo Nanoscope III Digital Instruments (Santa Barbara, USA). La caracterización superficial de las muestras Cd-Ag/HOPG se realizó utilizando un equipo marca PHI modelo 548 ESCA/Auger con una presión base en la cámara de análisis de $5,0 \times 10^{-9}$ Torr. Los espectros fueron tomados con una resolución instrumental de 0,5 eV adecuada para este tipo de caracterización. Como referencia interna de calibración se tomó la señal de C 1s, para el enlace C-C, a 284,5 eV. La deconvolución de las señales se utilizó funciones suma Gaussianas-Lorentzianas y fondo tipo Shirley.

Los distintos estudios electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica estándar de tres bocas. Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un Electrodo de Sulfato Saturado, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ saturado (ESS), $E_{\text{ESS}} = +0,658$ V vs. ENH. Todos los potenciales en este trabajo fueron referidos al ESS. Como contraelectrodo (CE) se empleó una lámina de Pt de 1x1 cm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Formación de nanopartículas bimetálicas sobre HOPG y su caracterización por AFM

La deposición de Ag sobre HOPG fue llevada a cabo utilizando las condiciones de polarización de un trabajo previo [19], $E=0,214$ V durante $t=10$ s, y luego el electrodo modificado fue introducido en la solución conteniendo iones Cd^{2+} , generando cristales de Cd sobre el electrodo mediante un pulso potencioestático a $E= -1,14$ V durante $t= 500$ s. El potencial seleccionado en este pulso, fue elegido de manera de evitar la electrodeposición del Cd sobre el HOPG, lo cual es posible debido a la alta afinidad existente entre los metales (UPD), traduciéndose la misma en una menor sobretensión del Cd para depositarse sobre las nanopartículas de Ag.

Con el fin de analizar el tamaño de las partículas bimetálicas de Cd-Ag sobre HOPG, se caracterizó mediante AFM ex-situ, la superficie del sustrato con el depósito de Ag y posteriormente, esta superficie modificada, Ag(nanopartículas)/HOPG, con los depósitos de Cd. La Figura 1 (a) y (b) muestra las imágenes de AFM de las nanopartículas de Ag y de Cd-Ag sobre el electrodo de HOPG, respectivamente. Se observa que las partículas existentes aumentan de tamaño corroborando que el depósito de Cd ocurre sobre los cristallitos de Ag previamente formados y no sobre el sustrato libre de depósitos. La correspondiente distribución de tamaños de partículas (Figura 1 (c)), muestra un corrimiento de las distribuciones hacia radios equivalentes de mayores tamaños, con el subsecuente aumento en la media aritmética de la distribución mostrado en la Tabla 1, denotando que la deposición del Cd ocurre selectivamente sobre el depósito previo de Ag sobre el HOPG. La forma de la distribución no cambia en gran medida aunque, como es de esperar, la distribución se sesga hacia la derecha, apartándose del comportamiento normal. En la tabla 1, también se incluyen los coeficientes de asimetría y curtosis. El primero, cuantifica el nivel de simetría de la distribución, para el cual, un valor nulo corresponde a una distribución perfectamente simétrica como la normal, pero valores positivos o negativos representan una distribución con mayor concentración de valores a la derecha e izquierda de la media, respectivamente. Por otro lado, el coeficiente de curtosis, es una medida de forma de la distribución que nos indica si los valores de la misma están más o menos concentrados alrededor de los valores medios de la muestra siendo nulo para una distribución normal. Por lo tanto, la observación de un sesgo hacia la derecha y en consecuencia un distribución más alejada del comportamiento normal al incorporar el segundo metal, se ve reflejado en los estadísticos de curtosis y asimetría calculados. El coeficiente de variación, que es el cociente entre la desviación estándar y la media aritmética, no presenta variaciones apreciables y por lo tanto, tampoco aparecen modificaciones notables en la uniformidad de la distribución.

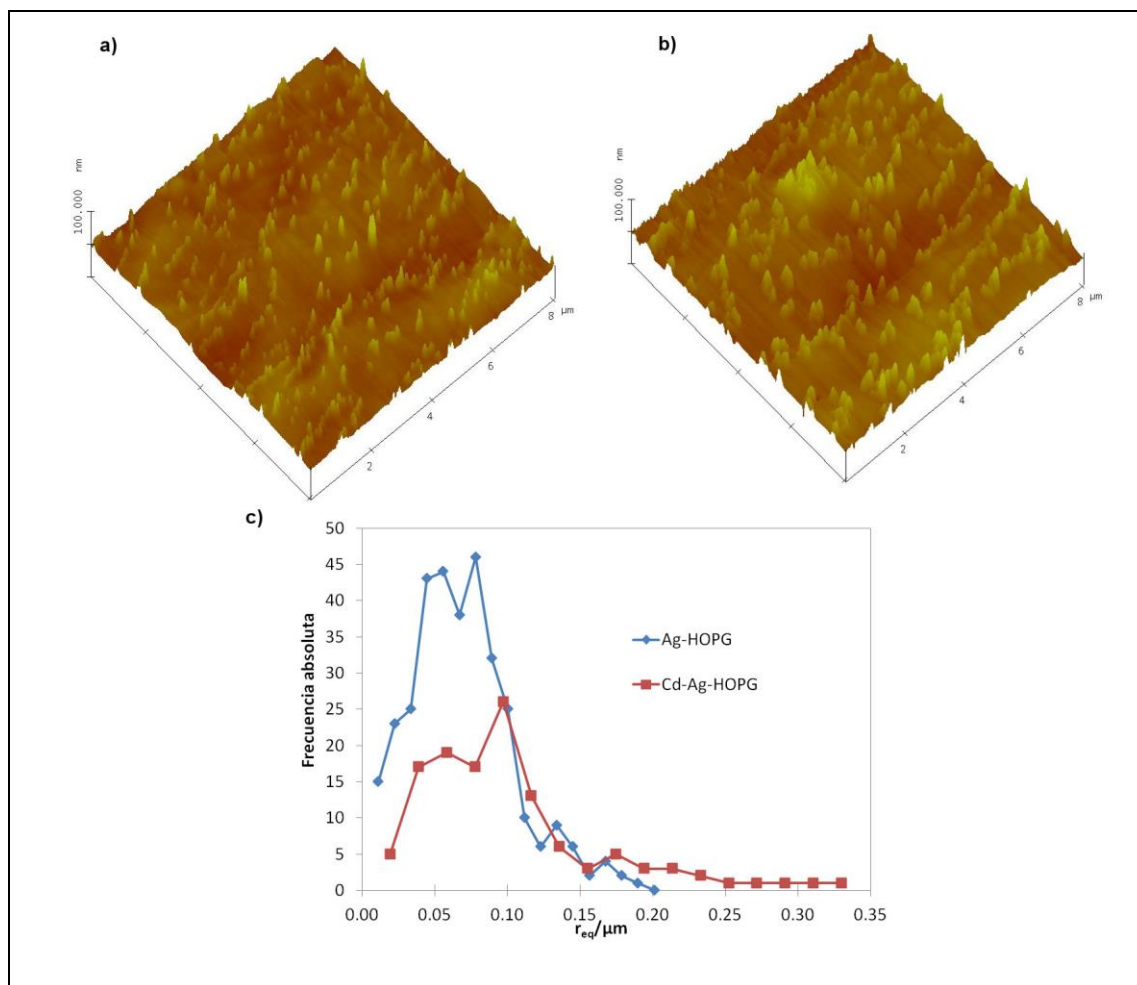


Figura 1: Imágenes AFM ex-situ de las partículas de Ag (a) y Cd-Ag (b) sobre HOPG. (c) Comparación de la distribución de tamaños de partículas correspondientes a ambos sistemas.

Tabla 1: Estadísticos descriptivos de las distribuciones detalladas en la Figura 1.

SISTEMA	Ag-HOPG	Cd-Ag-HOPG
Media Aritmética ($R_{eq}/\mu\text{m}$)	0,069	0,101
Varianza ($\sigma^2/\mu\text{m}^2$)	0,001	0,004
Coef. de Variación (σ/μ)	0,509	0,614
Moda (μm)	0,078	0,100
Curtosis	0,571	2,196
Asimetría	0,717	1,438

Cabe aclarar que la metodología empleada para llevar a cabo la caracterización mediante AFM, es solo un estudio que intenta apreciar si existen cambios en la morfología de los depósitos o si se aprecia algún cambio en el tamaño de las nanopartículas formadas, lo cual sería una evidencia a favor de la formación de un depósito bimetálico. Para un análisis más específico, lo más adecuado es la utilización de AFM in-situ y estas experiencias están en progreso [20].

3.2 Espectros de desorción de Cd sobre Ag/CV y Ag/HOPG

En el caso de las nanopartículas de Ag y Cd-Ag sobre CV, se tomaron como base los resultados del trabajo previo [18], con el fin de compararlos con aquellos obtenidos empleando sustratos de HOPG. Cabe destacar

que el carbón vítreo presenta un mayor número de sitios activos debido a la mayor rugosidad de su superficie, con respecto al HOPG, y por lo tanto pueden observarse procesos de adsorción/desorción diferentes. En dicho trabajo, se analizó la electrodeposición de Cd sobre las nanopartículas de Ag soportadas sobre CV y la posible formación de aleación entre los metales, el sustrato modificado fue sumergido en la solución conteniendo iones Cd^{2+} , y se le aplicó un pulso potencioestático a $E=-1,14$ V para diferentes tiempos de polarización (t_p). En la Figura 2 se observan los resultados de las mediciones obtenidas.

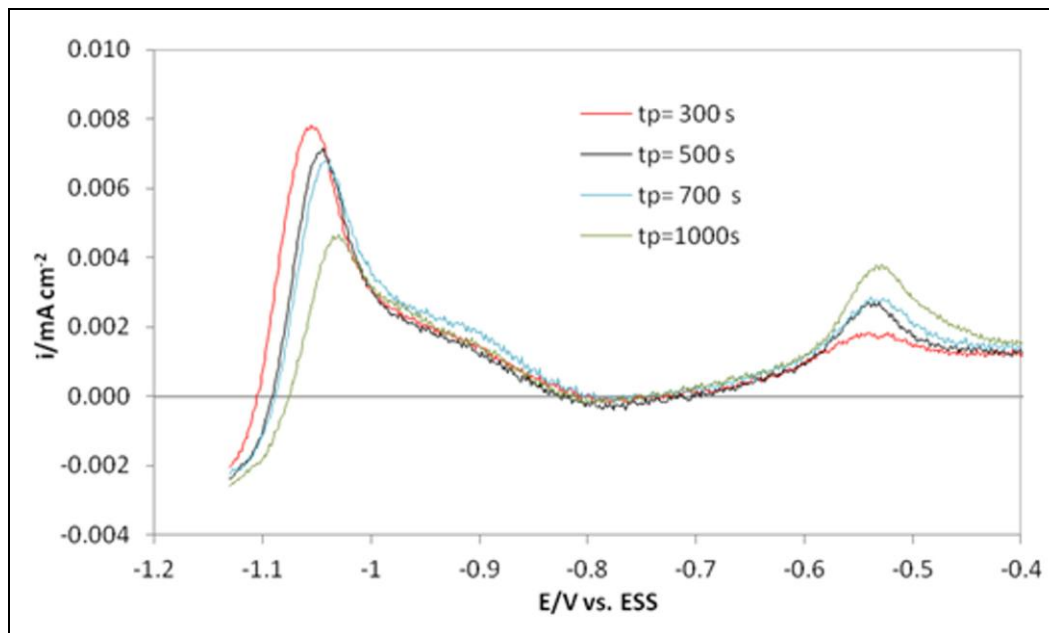


Figura 2: Espectros de desorción del sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopartículas})/\text{CV}$ obtenidos a diferentes tiempos de polarización, t_p , $dE/dt=10$ mV/s.

El primer pico de desorción observado en la Figura 2 (localizado entre $E=-1,14$ V y $E=-1$ V), y el segundo pico (entre $E=-1$ V y $E=-0,81$ V), están principalmente relacionados a la disolución del depósito de Cd sobre las nanopartículas de Ag, debido a que estos picos no aparecieron cuando esta experiencia fue llevada a cabo sobre un sustrato de CV sin depósito previo de Ag usando $t_p=500$ s, como se indica en la Figura 3.

De forma más específica, el primer y segundo pico a potenciales más negativos, corresponden a la disolución de los depósitos de Cd formados a sobrepotencial (OPD) y subpotencial (UPD), respectivamente, en concordancia con el comportamiento observado previamente sobre electrodos de Ag mono- y policristalinos [14-16,21]. Luego, la presencia del tercer pico, estaría vinculado a la disolución de una fase aleada entre el Cd y la Ag, motivo por el cual se observa un incremento de la intensidad del mismo junto a un leve desplazamiento a potenciales más positivos al aumentar t_p [18]. Este comportamiento puede explicarse debido al hecho que este proceso de formación de aleación ocurre por difusión en fase sólida, y por lo tanto, requiere tiempos prolongados a temperatura ambiente para llevarse a cabo [13,16].

Para verificar si el comportamiento de los depósitos bimetalicos soportados sobre HOPG presentan un comportamiento similar al observado sobre el CV, se obtuvieron también las curvas de desorción del sistema Cd/Ag/HOPG para diferentes t_p , repitiendo el mismo procedimiento. Para ello se realizó primero el depósito de Ag mediante un simple pulso de potencial ($E=-0,214$ V, $t=10$ s). Luego el electrodo modificado fue sumergido en la solución conteniendo iones Cd^{2+} , donde se polarizó a $E=-1,15$ V con diferentes t_p , y posteriormente, para cada una de las polarizaciones se realizó un barrido anódico obteniendo el correspondiente espectro de desorción, los cuales se grafican en la Figura 4. Los valores superiores de densidad de corriente observados, se deben a que la polarización se llevó a cabo a un potencial más negativo.

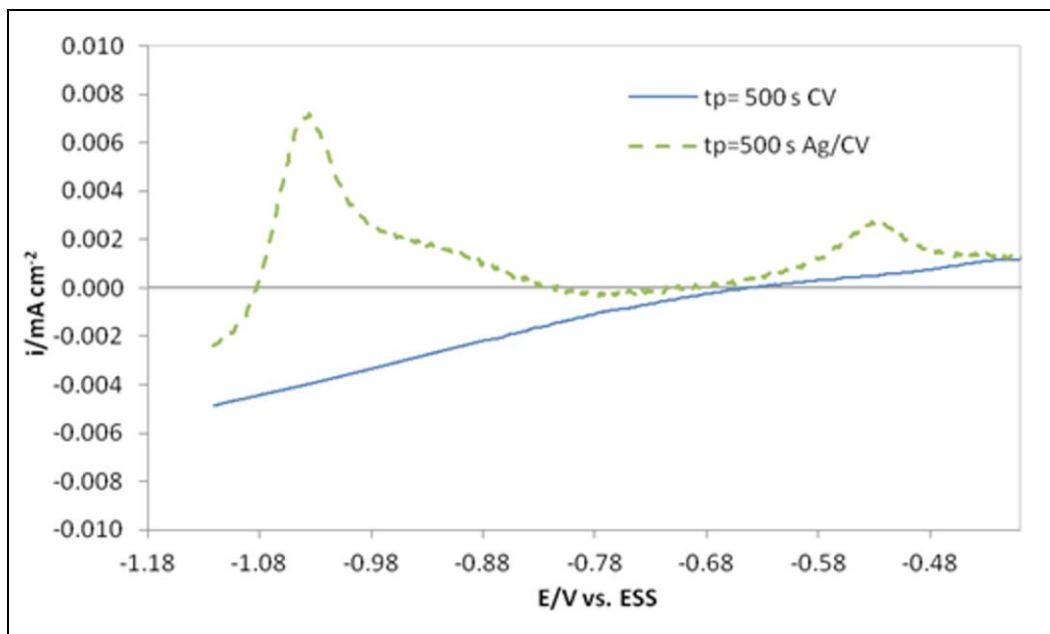


Figura 3: Espectro de desorción de los sistemas Cd^{2+}/CV y $Cd^{2+}/Ag(\text{nanopartículas})/CV$ obtenidos a un tiempo de polarización, $t_p=500$ s. Solución: 2 mM $CdSO_4$ + 0,1 M Na_2SO_4 (pH=2,42), $dE/dt= 10$ mV/s.

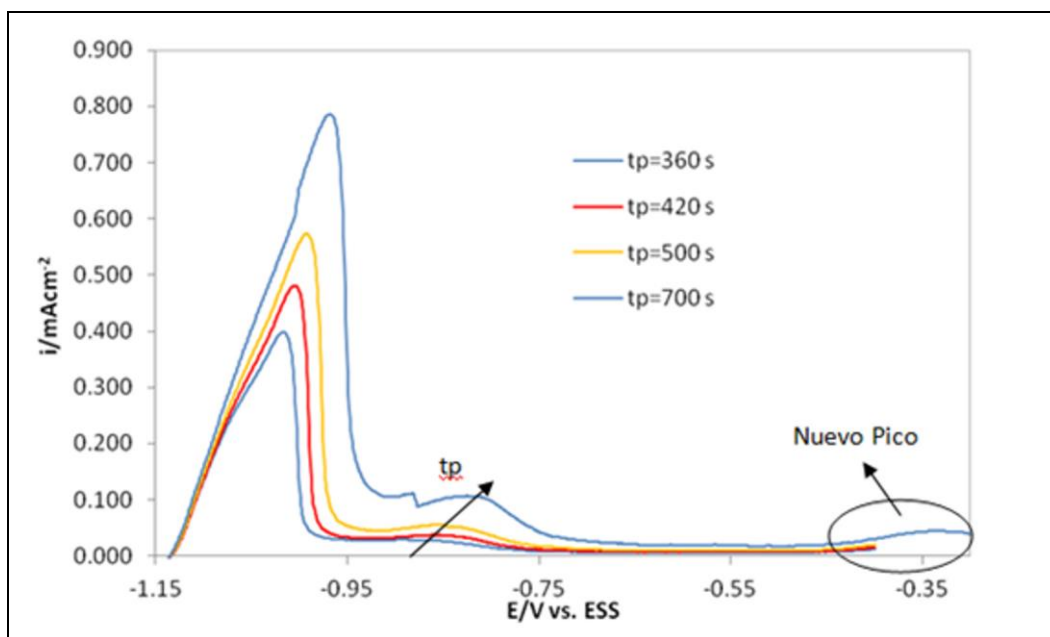


Figura 4: Espectros de desorción del sistema $Cd^{2+}/Ag(\text{nanopartículas})/HOPG$ obtenidos a diferentes tiempos de polarización, t_p . Solución: 2 mM $CdSO_4$ + 0,1 M Na_2SO_4 (pH=2,42), $dE/dt= 10$ mV/s.

En la Figura 4, se observa nuevamente la aparición de tres picos de desorción. Se aprecia el corrimiento hacia la derecha de los primeros dos picos y la aparición de un tercer pico a partir de aproximadamente -0,4 V, lo cual está asociado a la formación de aleación entre la Ag y el Cd. Este nuevo pico denota la disolución de una nueva fase aleada y se incrementa cuando mayor es t_p , como es de esperar si se trata de un proceso relacionado con la formación de aleación el cual necesita largos tiempos a bajas temperaturas. La hipótesis de la formación de fases aleadas entre la Ag y el Cd se encuentra respaldada también por la tendencia comprobada de estos metales a formar aleaciones [13,16]. Además, los cambios observados en la posición de los tres picos, denotan que el proceso de formación de aleación se encuentra influenciado por el potencial empleado para llevar a cabo la deposición, aunque el comportamiento cualitativo es similar tanto sobre el CV como sobre HOPG.

3.2 Caracterización del sistema Cd-Ag/HOPG por XPS

Resultados de la composición del electrodo conformado por nanopartículas bimetalicas de Ag y Cd soportadas sobre HOPG, se presentan en las condiciones descritas anteriormente, a través de XPS. Los depósitos de Ag se obtuvieron aplicando al sustrato de HOPG un escalón de potencial a $E = -0,214$ V durante $t = 10$ s, en la solución conteniendo iones Ag^+ . Luego, este electrodo modificado se sumergió en la solución conteniendo iones Cd^{2+} , y se polarizó a $E = -1,15$ V durante 1000 s, para la generación de los depósitos de Cd.

En la Figura 5, se muestra el espectro XPS amplio de la muestra Cd-Ag/HOPG. En el mismo se observan los picos, correspondientes a los orbitales de los diferentes elementos C, O, Cd y Ag. La señal a ~ 285 eV corresponde a la transición 1s del C, elemento que constituye el sustrato. Luego se observan picos de menor intensidad, en el rango entre los 360 y 380 eV, que se pueden asignar a la transición 3d de la Ag. Los picos correspondientes al Cd, se encuentran en el intervalo de energía entre 400 y 415 eV, para los orbitales 3d, y entre 600 y 650 eV para los orbitales 3p. Por último, las señales correspondientes al oxígeno se observan entre los valores de energía 530-535 eV, para la transición 1s y 950-1000 eV para la estructura correspondiente a las transiciones Auger.

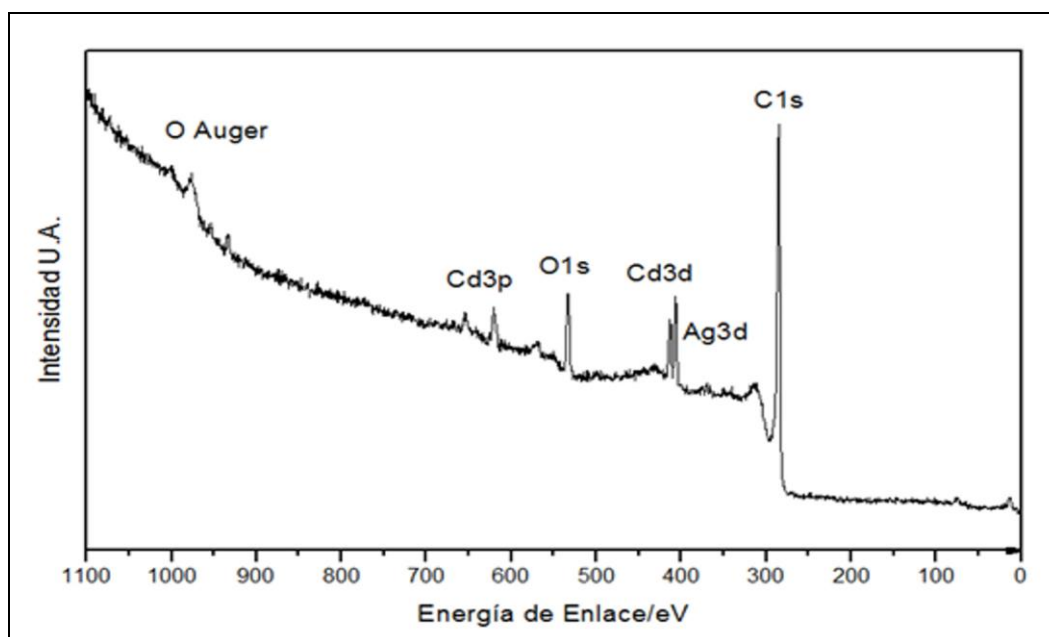


Figura 5: Espectro XPS de muestra de nanopartículas bimetalicas de Ag-Cd soportadas sobre HOPG.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros de resolución de las señales identificadas. Para cada especie identificada, se consigna su correspondiente energía de enlace, ancho del pico a la mitad de altura (FWHM) y la concentración atómica.

En base a las concentraciones atómicas determinadas se puede observar que la cantidad de Cd es 4 veces mayor que la de Ag. Este escenario podría corresponderse con la formación de una estructura tipo *core-shell*, debido a la mayor concentración superficial de Cd. Por otro lado, las concentraciones de las aleaciones superficiales Cd-Ag formadas por el UPD de Cd sobre monocristales de Ag [13], tienen una composición aproximada de 0,7 (fracción molar), estando el Cd en casi una proporción 4:1 con respecto a la Ag, por lo cual una aleación superficial no puede ser descartada en base a estos datos. Estos resultados serían consistentes con aquellos obtenidos por medio del análisis de los espectros de desorción.

Las asignaciones asociadas a las regiones del C 1s y el O 1s se corresponden con grupos funcionales de oxígeno presentes en la superficie.

En la Figura 6, se aprecia el doblete característico del nivel 3d de la Ag. En esta figura se muestra también la curva correspondiente a la emisión de fondo, y el ajuste teórico de los datos correspondientes al doblete (*Envolvente*). Considerando los valores reportados en la bibliografía para la energía de ligadura de la Ag en estado metálico (368,2 eV), estos picos exhiben un corrimiento hacia mayores energías de aproximadamente 1 eV (ver Tabla 2), compatible con la formación de una aleación. El análisis detallado de esta región junto con la del O 1s, descartan la existencia de óxidos de Ag, ya que los estados de oxidación de este metal generan corrimientos químicos a energías de ligadura menores a la de Ag metálica [22].

Tabla 2: Energías de ligadura y concentración atómica de los distintos elementos.

ELEMENTO	NOMBRE	POSICIÓN/eV	FWHM/eV	% CONC. AT.
Ag 3d	Ag 3d5/2	369,1	2,0	0,1
	Ag 3d3/2	374,9	2,1	0,1
Total	-	-	-	0,2
C 1s	C-C	284,5	1,6	60,3
	C-O	285,6	1,5	19,3
	C=O	286,9	1,8	8,9
	COO	288,4	1,5	1,5
Total	-	-	-	90,0
Cd3d	Cd 3d5/2	406,0	2,1	0,5
	Cd 3d3/2	412,7	2,1	0,3
Total	-	-	-	0,8
O 1s	C=O	532,2	2,4	2,9
	C-O	533,3	2,6	2,3
Total	-	-	-	5,2

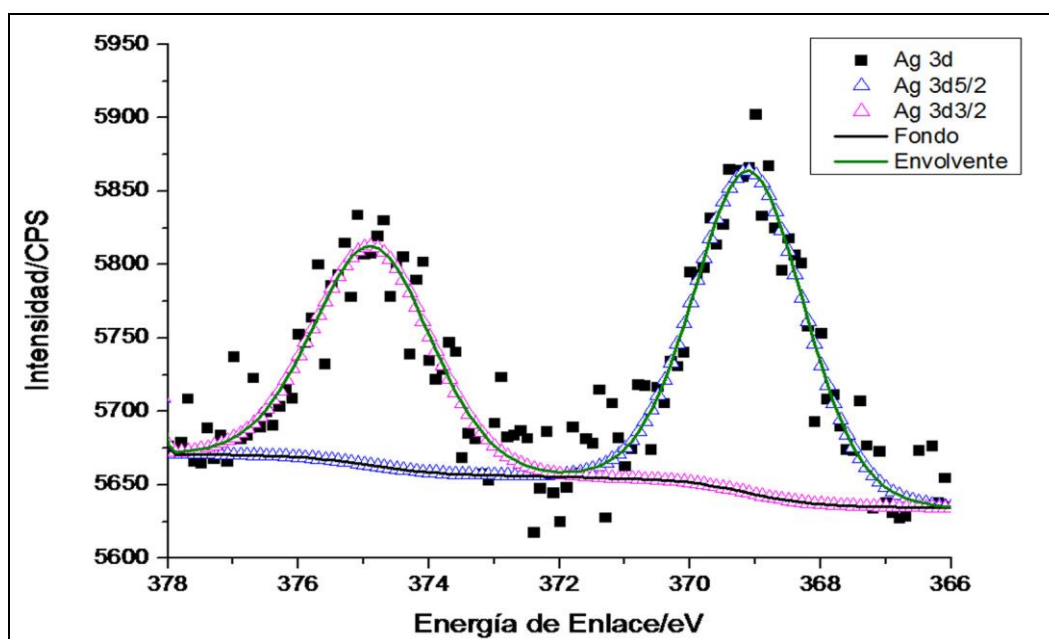


Figura 6: Doblete del orbital 3d de la Ag.

En la Figura 7, que es análoga a la Figura 6, es posible observar los picos del doblete correspondiente al nivel 3d del Cd. En este caso, también existe un corrimiento de los picos hacia mayores energías, del orden de 1 eV respecto del valor aceptado para el Cd 3d 5/2 de 405,1 eV [22]. Teniendo en cuenta los valores reportados para el Cd⁺² y Cd⁺⁴ de 405,2 y 403,6 respectivamente, se descarta la presencia de óxidos de Cd en la superficie.

Este análisis de la posición de los picos con respecto a sus posiciones características, permite inferir la existencia de una aleación Ag-Cd, corroborando los resultados electroquímicos obtenidos. Cabe destacar que estos datos de XPS son preliminares y se deben efectuar más experiencias, modificando por ejemplo la cantidad de Cd depositado en el par bimetálico, para estudiar en mayor profundidad el sistema a través de esta técnica y obtener resultados fehacientes de la formación de aleación.

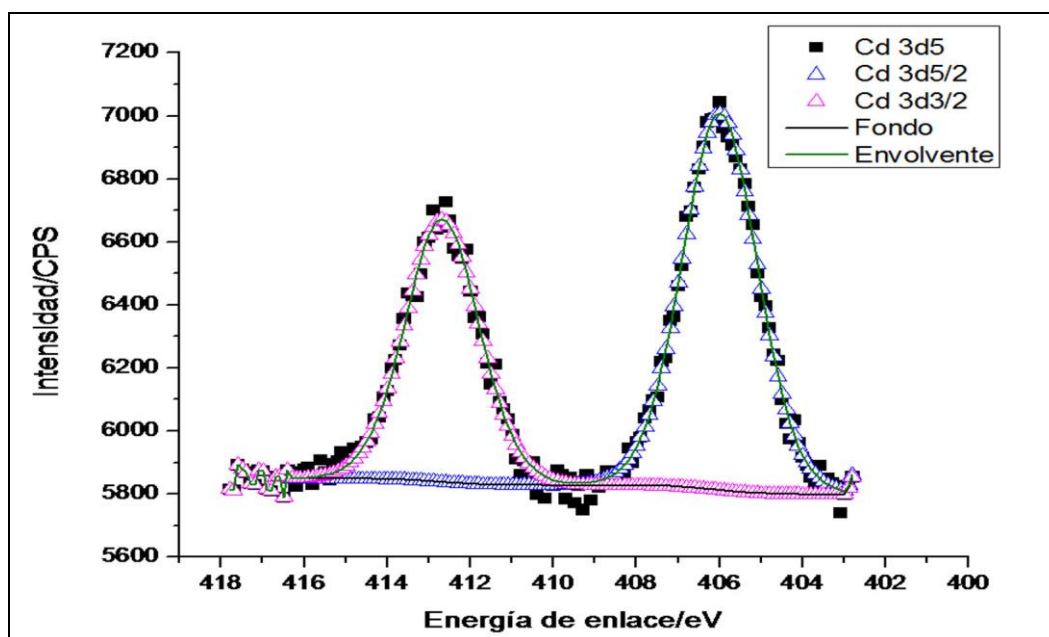


Figura 7: Doblete del orbital 3d del Cd.

3.3 Efecto electrocatalítico

El efecto electrocatalítico de los sistemas nanoestructurados bimetalícos fue evaluado para la reacción de reducción de iones nitrato y comparado con los sistemas metálicos conformados por un solo metal. De esta manera, se pretende anticipar la factibilidad de formar materiales electrocatalizadores a partir de las estructuras estudiadas, las cuales al estar soportadas sobre sustratos carbonosos, otorgarían la posibilidad de preparar electrodos bimetalícos con propiedades electroactivas para la reducción de iones nitrato, a bajo costo.

En este sentido, se buscó determinar si los distintos electrodos conformados por nanopartículas de Ag, Cd y Ag-Cd sobre HOPG y CV, muestran diferencias en sus propiedades electrocatalíticas sobre el proceso de electroreducción del ion nitrato.

Con ese fin, se realizaron estudios potenciodinámicos empleando electrodos de CV y HOPG modificados con nanopartículas de Ag o Cd y también bimetalícas.

Los depósitos de Ag y Cd sobre CV fueron obtenidos en la región de OPD a través de pulsos simples de potencial con $E_{\text{dep}} = -0,230 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 1 \text{ s}$, y $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 4 \text{ s}$, respectivamente. El depósito bimetalíco se obtuvo aplicando los procedimientos descritos anteriormente, depositando el Cd durante distintos tiempos de polarización, para analizar el efecto del incremento de la cantidad de Cd presente en la composición bimetalíca. La Figura 8 muestra los registros i vs E obtenidos para el sustrato de CV, la superficie modificada con nanopartículas de Ag, Cd y bimetalícas obtenidas con $t_p = 300 \text{ s}$ en la solución conteniendo iones nitrato. A su vez se muestra la respuesta voltamétrica de los electrodos en la solución blanco de Na_2SO_4 .

El aumento de la densidad de corriente catódica a valores de potencial muy negativos de los sistemas estudiados en la solución blanco, está relacionado con la reacción de desprendimiento de hidrógeno [12]. En presencia de iones nitrato, la respuesta voltamétrica obtenida para todos los sistemas cambia sustancialmente debido a la presencia de reacciones vinculadas con la reducción de estos iones [9,10,12]. Se observa en la misma figura que el voltamperograma en la solución de iones nitrato correspondiente al electrodo modificado Cd-Ag/CV, obtenido con un $t_p = 300 \text{ s}$ muestra un notable incremento de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales analizado, a partir de aproximadamente $-1,25 \text{ V}$, evidenciando un sobrepotencial más bajo para esta reacción en comparación con los sistemas Ag/CV, Cd/CV y CV. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia de ambos metales produce un efecto sinérgico que favorece la reducción de iones nitrato. Este comportamiento es el esperado en base a lo observado en trabajo previos, donde un notable efecto catalítico para la reducción de nitratos fue observado por el Cd UPD sobre Ag(111) [11] y sobre películas de Cd/Ag sobre Au(111) y Au(100) [12].

Con el propósito de evaluar la influencia del Cd sobre el proceso de reducción de iones nitrato, se procedió a formar el par bimetalíco usando el sustrato modificado de Ag/CV con distintas proporciones de Cd. La cantidad de Cd se controló mediante el tiempo de polarización utilizado en la electrodeposición del metal. En la Figura 9, se muestran las respuestas voltamperométricas de los electrodos bimetalícos con distintas

cantidades de Cd, con la correspondiente al electrodo Cd-Ag/CV en la solución blanco. Es notable la diferencia en la disminución de sobrepotencial para la reacción de reducción del anión nitrato a medida que se utiliza una mayor cantidad de Cd. Este comportamiento podría deberse no solo por la presencia de más Cd, sino también a la formación de una mayor cantidad de aleación entre el Cd y la Ag por el mayor tiempo de polarización empleado[13,16,18]. Cuando se utiliza un $t_p=1000$ s para el depósito de Cd, se observa en el gráfico un incremento abrupto de la densidad de corriente a partir de -1,3 V, consiguiendo para este caso un efecto catalítico más importante que en los casos anteriores.

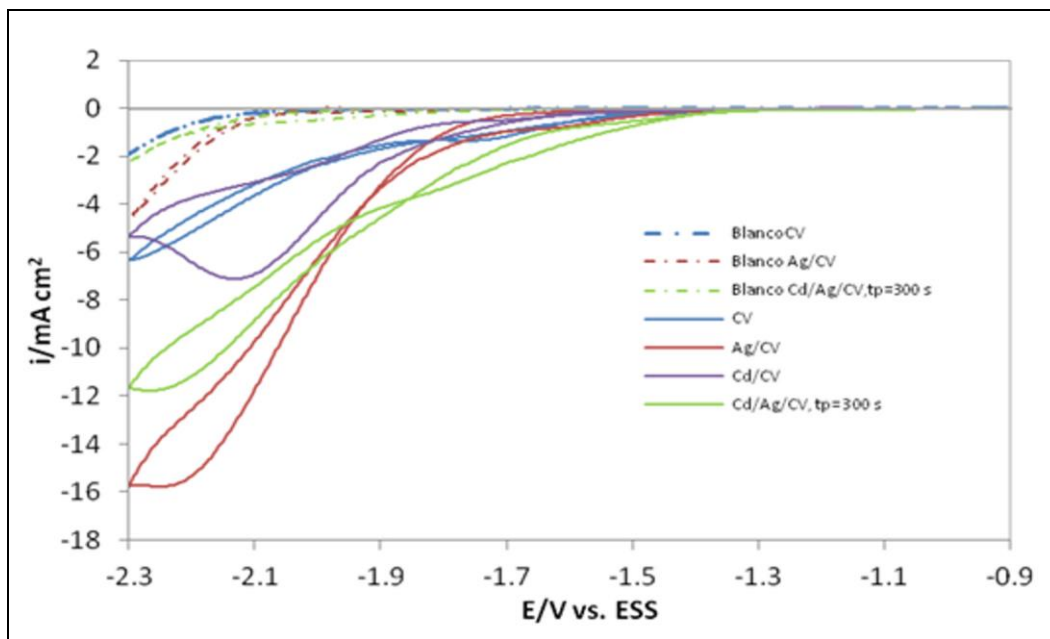


Figura 8: Comparación de la respuesta voltamperométrica de los sistemas: CV, Ag/CV,Cd/CV, Cd/Ag/CV, en solución 0,1 M Na₂SO₄ y 0,1 M NaNO₃+0,1 M Na₂SO₄, T=298 K, dE/dt= 10 mV/s.

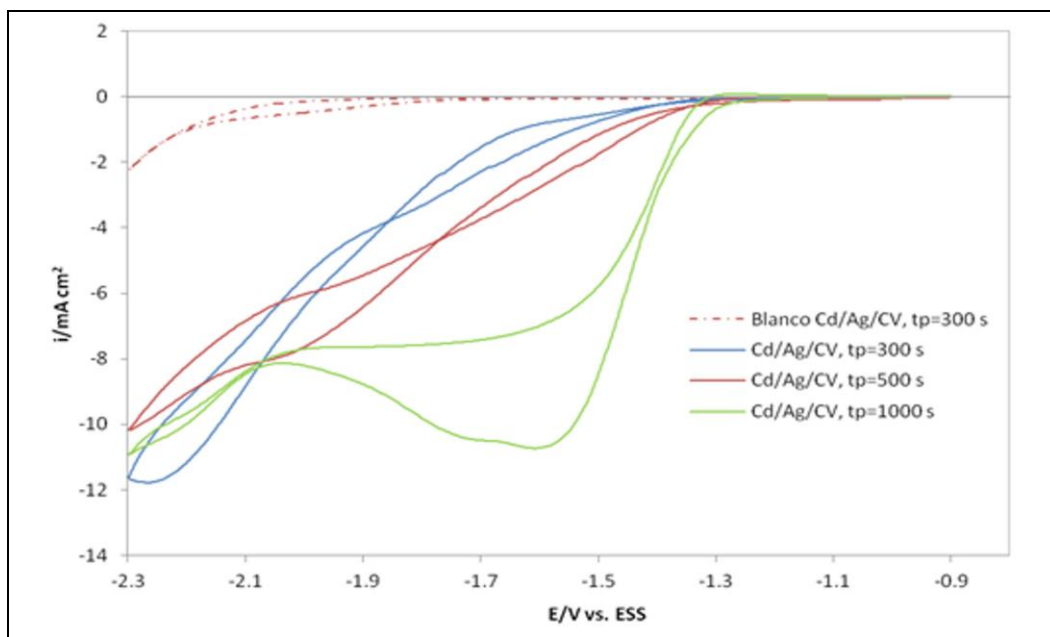


Figura 9: Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: Cd/Ag/CV obtenidos con distintos t_p , en solución 0,1 M Na₂SO₄ y 0,1 M NaNO₃+0,1 M Na₂SO₄, T=298 K, dE/dt= 10 mV/s.

El mismo análisis se llevó a cabo con nanocristales de Ag y Cd-Ag soportados sobre HOPG. La prepa-

ración de los electrodos Ag/HOPG y Cd-Ag/HOPG se realizó mediante pulsos simples de potencial en las soluciones respectivas, aplicando al sustrato carbonoso un $E_{\text{dep}}=-0,214$ V durante 10 s para la generación de nanopartículas de Ag, y al sustrato modificado Ag/HOPG un $E_{\text{dep}}=-1,15$ V durante 300 s para los depósitos de Cd. Nuevamente, los resultados voltamétricos en la solución de 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 0,1$ M Na_2SO_4 , incluidos los correspondientes al HOPG libre de depósitos, indican, como se observa en la Figura 10, que la utilización de electrodos conformados por nanopartículas bimetálicas de Ag y Cd sobre HOPG, produce densidades de corriente mayores a potenciales más positivos, en comparación con el resto de los electrodos estudiados. Debido a que los blancos para todos los sistemas no presentan valores apreciables de densidad de corriente en la región de potenciales $-1,9 \leq E/V \leq -0,9$, los incrementos en la densidad de corriente para los distintos electrodos, son atribuidos, como anteriormente se mencionó para el caso de CV como soporte, a procesos asociados a la reducción de iones nitrato.

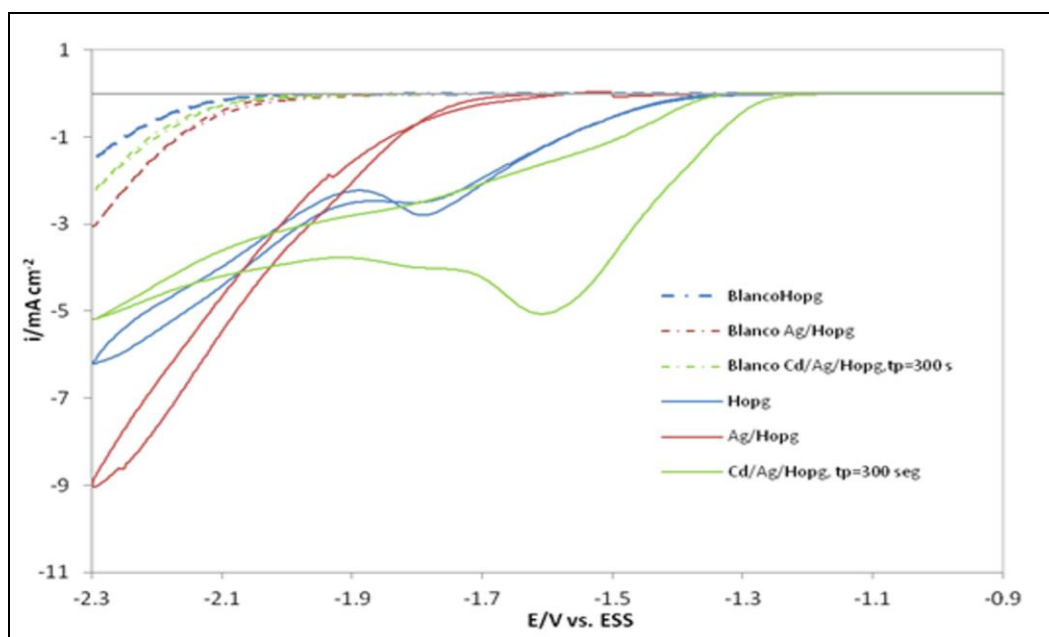


Figura 10: Comparación de la respuesta voltamperométrica de los sistemas: HOPG, Ag/HOPG, Cd-Ag/HOPG, en solución 0,1 M Na_2SO_4 y 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 0,1$ M Na_2SO_4 , $T=298$ K, $dE/dt=10$ mV/s.

Por otro lado, también se decidió estudiar el efecto del incremento de la cantidad de Cd en los depósitos bimetálicos. Se procedió a aplicar el mismo valor de potencial de deposición para el depósito metálico ($E= -1,15$ V) variando el tiempo de polarización. La Figura 11 muestra los resultados voltamperométricos obtenidos: el comportamiento del electrodo modificado Cd/Ag/HOPG en la solución blanco de 0,1 M Na_2SO_4 , obtenido para $t_p=300$ s, junto con los voltamperogramas en solución conteniendo iones nitrato de los electrodos preparados a diferentes tiempos de polarización. Se decidió solamente incluir uno de los sistemas en la solución blanco debido a que el comportamiento voltamperométrico no difería en gran medida de los restantes, mostrando el comienzo del desprendimiento de H_2 a aproximadamente -2 V. Se puede observar el considerable aumento de la densidad de corriente de los electrodos en solución de nitratos en comparación con la solución blanco, debido a los procesos vinculados a la reducción de nitratos [23]. Nuevamente se halla que un mayor tiempo de polarización contribuye a un mayor efecto catalítico sobre la reducción del anión, aunque en este caso la diferencia para distintos t_p , es sustancialmente menor que para el sustrato de CV. Por ende, se infiere que el estado superficial de las nanopartículas no cambia notoriamente después de los 300 s de polarización. Esto implica que en las condiciones utilizadas pareciera existir una velocidad de formación aleación entre la Ag y el Cd de considerable mayor magnitud, dado que el sobrepotencial observado para la reducción de iones nitrato es aproximadamente el mismo independientemente del tiempo de polarización aplicado para la obtención de las partículas bimetálicas.

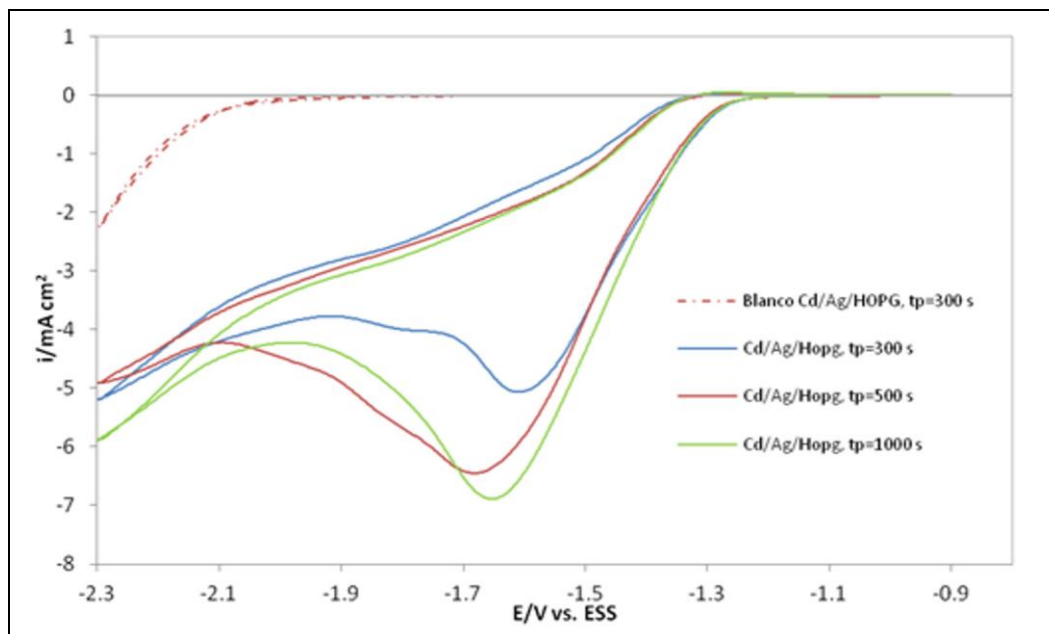


Figura 11: Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: Cd/Ag/HOPG obtenidos a distintos t_p , en solución 0,1 M Na_2SO_4 y 0,1 M NaNO_3 + 0,1 M Na_2SO_4 , $T=298\text{ K}$, $dE/dt= 10\text{ mV/s}$.

De los resultados obtenidos, puede deducirse que los sustratos modificados Cd-Ag/CV ó Cd-Ag/HOPG, preparados por vía electroquímica, podrían usarse como potenciales electrodos para la reducción de iones nitrato. Por otro lado, se decidió también investigar los posibles productos de reacción involucrados. Con el objeto de determinar la presencia y cantidad de iones nitrato, nitrito y amonio, se analizaron muestras de las soluciones antes (blanco) y luego de realizadas las experiencias electroquímicas, utilizando los siguientes electrodos: HOPG, Ag/HOPG, Cd/HOPG y Cd/Ag/HOPG con $t_p=1000\text{ s}$. En la determinación de los iones nitrito, fue aplicada una técnica de colorimetría, mientras que para la obtención de la concentración de los iones nitrato se utilizó cromatografía de intercambio iónico. Para la medición de la concentración de iones amonio en solución se empleó el método del *electrodo selector de amonio*. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3: Concentraciones de las especies principales involucradas en la reducción de iones nitrato para los diferentes electrodos formados.

IÓN	HOPG	Ag/HOPG	Cd/HOPG	Cd/Ag/HOPG	BLANCO
Nitrito (mg/L)	0,06	0,2	0,39	0,52	<0,02
Nitrato (mg/L)	6840	6560	7030	6510	6990
Amonio (mg/L)	0,08	0,16	<0,05	0,37	<0,05

Se puede observar que la mayor reducción de nitrato a nitrito se obtiene para el electrodo de Cd-Ag/HOPG, reflejada en la concentración de nitritos en solución por reducción de nitratos [10]. Los electrodos Cd/HOPG y Ag/HOPG también presentan cierta concentración de iones nitrito, siendo mayor para Cd/HOPG, pero también se debe considerar que parte de estos aniones pueden haber sido convertidos a otras especies [11,23], como por ejemplo amonio y de hecho se observa que el Cd prácticamente no presenta una concentración de amonio apreciable, mientras que la Ag sobre HOPG tiene una concentración de 0,16 mg/L. Este argumento sirve para explicar que la escasa diferencia entre la concentración de nitrito entre el depósito bimetalico y el de Cd, se puede deber a que gran parte de los iones nitrito formados fueron reducidos a amonio u otras especies, debido a que la concentración de este producto para el electrodo bimetalico es sustancialmente superior que para los otros electrodos. Debido a que en el blanco la concentración de iones nitrito es despreciable, la aparición de iones nitrito se debe a la reducción de los iones nitrato y por lo tanto se deduce que el incremento de la densidad de corriente en una primera instancia probablemente corresponda a la reducción de nitrato a nitrito [8]. También se observa que los iones nitrito se encuentran en mayor proporción con respecto al amonio para todos los electrodos de HOPG modificado, por lo que pareciera que los electro-

dos formados presentan una mayor conversión hacia este primer producto. Sin embargo, no debe descartarse la presencia de productos de reacción gaseosos como NO y N₂, o especies nitrogenadas como la hidroxilamina [11,23].

4. CONCLUSIONES

Nanopartículas bimetálicas de Ag y Cd se prepararon sobre sustratos de HOPG y CV mediante pulsos potencioestáticos simples. Los estudios potenciodinámicos empleando estos electrodos modificados, indicaron la existencia del fenómeno de UPD de Cd sobre las nanopartículas de Ag predeposadas. A tiempos de polarización relativamente grandes, se demostró que es factible que la Ag y el Cd formen aleaciones superficiales.

Mediante la caracterización por AFM y XPS de las partículas metálicas generadas sobre HOPG, se verificó la deposición selectiva del Cd sobre Ag. Resultados por XPS indicaron la presencia de C, O, Cd y Ag, y corroboraron la formación de una fase aleada Cd-Ag.

Un efecto electrocatalítico más pronunciado para la reacción de reducción de iones nitrato fue detectado en los electrodos bimetálicos de Cd-Ag, los cuales al encontrarse aleados en la superficie, pueden producir un efecto sinérgico hacia la reducción de los aniones. Además, se verificó un cambio en el comportamiento catalítico para mayores tiempos de polarización empleados en la deposición del Cd sobre las nanopartículas de Ag soportadas, que puede estar relacionado con dicha fase aleada. Particularmente, para el sistema Cd-Ag/HOPG, se determinaron mayores cantidades de nitrito y amonio (productos de la reacción de reducción del ion nitrato), corroborando esta suposición. Por lo tanto, de los resultados obtenidos, puede deducirse que los sustratos modificados Cd-Ag/CV ó Cd-Ag/HOPG, podrían usarse como material electrocatalizador para la reducción de iones nitrato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur y al CONICET (PIP-0853) por el aporte financiero de este trabajo. R.E. Ambrusi agradece la beca otorgada por CONICET.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BHUSHAN, B., *Handbook of Nanotechnology*, 2^a ed., New York, Springer, 2007.
- [2] SHANAHAN, A.E., SULLIVAN, J.A., MCNAMARA, M., *et al.*, "Preparation and characterization of a composite of gold nanoparticles and single-walled carbon nanotubes and its potential for heterogeneous catalysis", *New Carbon Materials*, v. 26, pp. 347-355, Aug 2011.
- [3] LIU, X., CHENG, H., CUI, P., "Catalysis by silver nanoparticles/porous silicon for the reduction of nitroaromatics in the presence of sodium borohydride", *Applied Surface Science*, v. 292, pp. 695-701, 2014.
- [4] D'HALLAUN, M., MABIT, T., FAIRLEY, N., *et al.*, "Graphite-supported ultra-small copper nanoparticles- Preparation, characterization and catalysis applications", *Carbon*, v. 93, pp. 974-983, June 2015.
- [5] ROUT, L., KUMAR, A., DHAKA, R.S., *et al.*, "Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support : Synthesis , catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis", *Applied Catalysis A, General*, v. 538 pp. 107-122, March 2017.
- [6] BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M., "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water", *Chemical Engineering Journal*, v.168, pp. 493-504, Jan. 2011.
- [7] CHEN, Y., ZHU, H., RSMUSSEN, M., *et al.*, "Rational design of electrocatalytic interfaces: the multielectron reduction of nitrate in aqueous electrolytes", *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, pp. 1907-1911, June 2010.
- [8] EL-DEAB, M.S., "Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 49, pp.1639-1645, 2004.
- [9] BONFIL, Y., BRAND, M., KIROWA-EISNER, E., "Characteristics of subtractive anodic stripping voltametry of Pb and Cd at silver and gold electrodes", *Analytica Chimica Acta*, v. 464, pp. 99-114, May 2002.
- [10] DIMA, G.E., DE VOOYS, A.C.A., KOPER, M.T.M., "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 554-555, pp.15-23, Nov. 2002.

- [11] XING, X., SCHERSON, D.A., MAK, C., “The Electrocatalytic Reduction of Nitrate Mediated by Underpotential-Deposited Cadmium on Gold and Silver Electrodes in Acid Media”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 137, pp. 2166-2175, July 1990.
- [12] DEL BARRIO, M.C., *Formación de estructuras catalíticas bidimensionales y tridimensionales de Cd y Ag por deposición electroquímica*, Tesis D.Sc., INIEC/UNS, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 2007.
- [13] BORT, H., JUTTNER, K., LORENZ, W.J., *et al.*, “Underpotential alloy formation in the system Ag(hkl)/Cd²⁺”, *Electrochimica Acta*, v. 28, pp. 993-1001, July 1983.
- [14] JOVIĆ, V.D., JOVIĆ, B.M., DESPIĆ, A.R., “The influence of solution composition on lead, cadmium and thallium underpotential deposition on (111) oriented silver single crystal surfaces”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 288, pp. 229-243, August 1990.
- [15] JOVIĆ, V.D., JOVIĆ, B.M., “Underpotential deposition of cadmium onto (111) face of silver from chloride containing solution”, *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 1777-1785, March 2002.
- [16] GARCIA, S.G., SALINAS, D.R., STAIKOV, G., “Underpotential deposition of Cd on Ag(111): an in situ STM study”, *Surface Science*, v. 576, n. 1-3, pp. 9-18, Feb. 2005.
- [17] STAIKOV, G., GARCIA, S.G., SALINAS, D.R., “2D Nucleation and Growth Phenomena in UPD of Cd on Ag(111) and Ag(100)”, *ECS Transactions*, v. 25, pp. 3-13, 2010.
- [18] AMBRUSI, R.E., STAIKOV, G., GARCIA, S.G., “Electrochemical synthesis of Cd-Ag bimetallic particles and the involved alloy formation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 728, pp.130-133, June 2014.
- [19] AMBRUSI, R.E., GARCIA, S.G., “Análisis de la electrodeposición de nanoestructuras de Ag sobre HOPG”, En: *XX Congreso da Sociedade Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)*, CO-73, Fortaleza, 25-30 March 2012.
- [20] KWOK, H.N., PENNER, R.M., “Electrodeposition of silver-copper bimetallic particles having two archetypes by facilitated nucleation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 522, pp. 86-94, March 2002.
- [21] KOWALIK, R., ZABINSKI, P., MECH, K., “Electrochemical studies of Cd UPD on polycrystalline silver”, *Electrochemistry Communications*, v. 31, pp. 49-51, March 2013.
- [22] WAGNER, C.D., RIGGS W.M., DAVIS, M.L.E., *et al.*, MUILENBERG, G.E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1^a ed., Minnesota, Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [23] PAIDAR, M., ROUSAR, I., BOUZEK, K., “Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, pp. 611-617, 1999.