

ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE UN ELECTRODO DE HOPG EN SOLUCIONES AMONIACALES

David Garrido Márquez, Luís Humberto Mendoza-Huizar

*Área Académica de Ciencia Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
adam_ddemon02@yahoo.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio cinético y morfológico de la electrodeposición de paladio en un electrodo de grafito pirolítico altamente orientado a partir de una solución [0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl (pH=7)]. A partir de un estudio potencioestático se calculó el coeficiente de difusión ($1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), el número de sitios activos de nucleación (N_0), la velocidad de nucleación (A) y la constante del proceso de reducción de protones (k_{PR}). Se encontró que los valores de A , N_0 y k_{PR} son dependientes del potencial y estos incrementan con el aumento del mismo. A mayores sobrepotenciales, es posible inducir a la formación de pequeños cúmulos de Pd con una altura de 5 nm y un tamaño promedio de 20-30 nm de diámetro.

Palabras clave: Paladio, cúmulos, electrodeposición, cinético, nucleación.

ABSTRACT

In the present work we have carried out a kinetic and morphological study of the palladium electrodeposition onto highly oriented pirolytic graphite electrode from an aqueous solution [0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl (pH=7)]. From the potentiostatic study were calculated the diffusion coefficient ($1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), the number of active nucleation sites (N_0), the nucleation rate (A) and the rate constant of the proton reduction process (k_{PR}). A , N_0 and k_{PR} values were potential dependent and they increased with an augment in the applied overpotential. At higher overpotential, it is possible to induce the formation of small Pd clusters with 5 nm in height and an average size of 20–30 nm in diameter.

Keywords: Palladium, Cluster, Electrodeposition, Kinetic, Nucleation.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales basados en paladio han sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas de combustible [1,2], el almacenamiento de hidrógeno [3], en la catálisis [4] y en el uso de sensores [5-7]. Sin embargo, debido a su alto costo el paladio no puede ser utilizado en

varias áreas a nivel industrial. Es por eso que se ha tratado de resolver esta situación mediante el incremento del área específica a través de la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre un sustrato más económico, como los formados a base de carbono.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para los experimentos sobre el electrodo de HOPG se utilizaron películas de diferente área, obtenidas mediante el desprendimiento de las mismas a partir de una placa de HOPG con una cinta adhesiva. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato-galvanostato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software BASI-EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos. Los estudios voltamperométricos se llevaron a cabo en el rango de 0.800 V a -1.100 V a diferentes velocidades de barrido. El mecanismo cinético de Pd sobre HOPG fue estudiado en condiciones potenciostáticas por medio del análisis de los transitorios de corriente experimentales, obtenido con la técnica de doble paso de potencial. La perturbación del potencial de electrodo comenzó siempre en 0.800 V.



Figura 1. Imagen del potenciostato EPSILON conectado al ordenador personal que ejecuta el software de BASI EPSILON EC, junto con la celda electroquímica utilizada durante los experimentos.

Los electrodeósitos sobre HOPG se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa que contiene 10^{-3} M de PdCl_2 y 1 M de NH_4Cl a un pH de 7. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico en agua ultra pura (*sistema Millipore-Q*) y desoxigenada por burbujeo en N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. Con el fin de verificar el comportamiento electroquímico del electrodo en el baño de electrodeposición, se llevó a cabo una voltamperometría en el rango de 0.800 a -1.100 V de potencial. En cuanto al estudio potenciostático, el paso de potencial en cada experimento se impuso a diferentes potenciales, los que se detallan en este trabajo. Para el tratamiento de los datos obtenidos durante los experimentos se utilizaron hojas de cálculos en el software Microsoft Excel y también se utilizó el software Origin 6.1. Finalmente se realizó el análisis morfológico del depósito obtenido sobre el sustrato de HOPG; tratando de establecer una

correlación entre las condiciones experimentales de obtención del electrodepósito y las estructuras que presentan, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA), cuyas imágenes fueron obtenidas con un microscopio JEOL JSPM 4210 en su modo de elevación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra un voltamperograma cíclico típico obtenido a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} . El barrido se inició en 0.800 V en la región de corriente nula, donde no se presentan procesos electroquímicos sobre la superficie del electrodo y en -1.100 V se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica. Durante el barrido directo, es posible notar la formación de dos picos en -0.720 V (pico A) y -0.950 V (pico B). Para poder analizar si los picos A y B corresponden a la electrodeposición del paladio se realizó un estudio voltamperométrico sobre el electrodo de HOPG inmerso en una solución acuosa que contenía solo el electrolito soporte ($1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$). A partir de la comparación entre los voltamperogramas mencionados, se pudo concluir que efectivamente los picos A y B corresponden al paladio electrodepositado durante el barrido directo. La existencia de estos picos puede ser asociada con la presencia de dos complejos predominantes de paladio en el baño a $\text{pH}=7$. Observe que a potenciales más catódicos que el correspondiente al pico B, existe un cambio de pendiente, el cual puede ser asociado con la reacción de evolución de hidrógeno. La que está ocurriendo sobre el paladio previamente formado sobre la superficie del electrodo. Al invertir el barrido de potencial hacia la región anódica se pudo registrar la formación del pico C en -0.056 V . Este pico fue asociado con la disolución de paladio previamente electrodepositado durante el barrido directo.

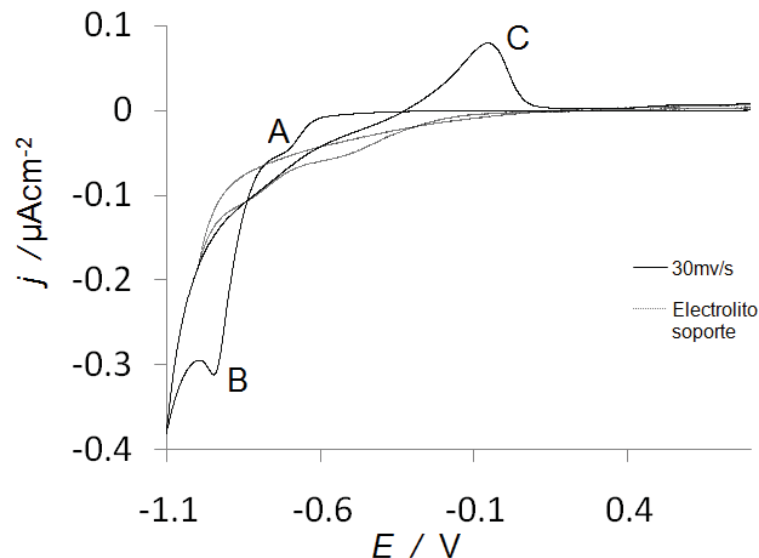


Figura 2. Voltamperograma cíclico registrado a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} obtenido a partir del sistema $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre HOPG (línea gruesa) y voltamperograma cíclico para el sistema 1 M de NH_4Cl (línea tenue).

Mediante el uso de la ecuación 1, es posible determinar la etapa limitante de la electrodeposición del paladio asociada al pico B.

$$j_p = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (1)$$

Observe la existencia de una relación lineal en la figura 3, lo que sugiere un proceso controlado por difusión para la electrodeposición del ion paladio en estas condiciones de trabajo. A partir de la pendiente obtenida en esta gráfica y la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 1), se obtuvo el valor del coeficiente de difusión calculado de $1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

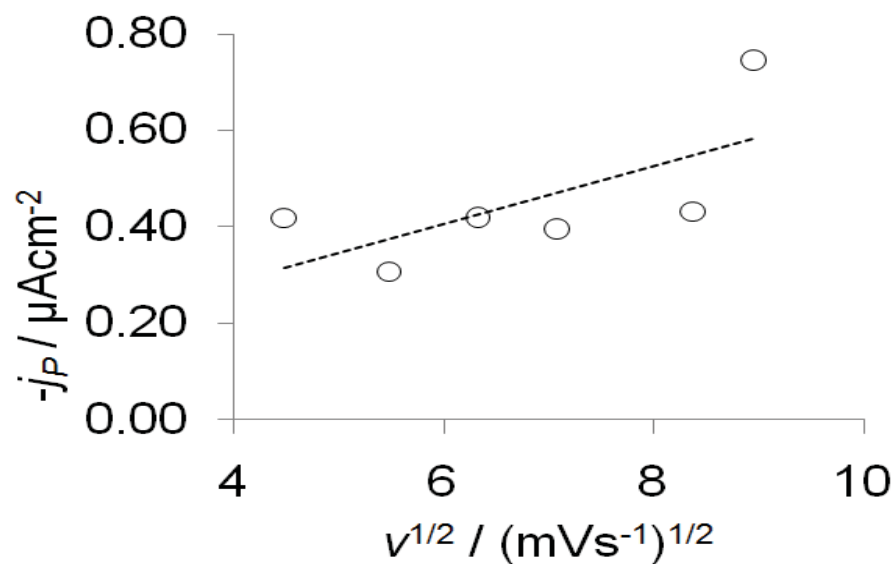


Figura 3. Gráfico experimental de la máxima densidad de corriente catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.

La figura 4 muestra un conjunto de cronoamperogramas (densidad de corriente (j) vs tiempo (t)) adquiridos a diferentes potenciales mediante la técnica de doble pulso de potencial. En la misma figura observamos que a tiempos cortos hay una caída de corriente, que puede asociarse a un proceso de adsorción y corriente capacitiva. Después de esta primera caída de corriente, en cada caso, j vs t pasa por un máximo y entonces se aproxima a la corriente de difusión límite planar. Por lo cual es importante mencionar que este comportamiento se relaciona con una nucleación tridimensional múltiple y con un proceso de crecimiento controlado por transferencia de masa.

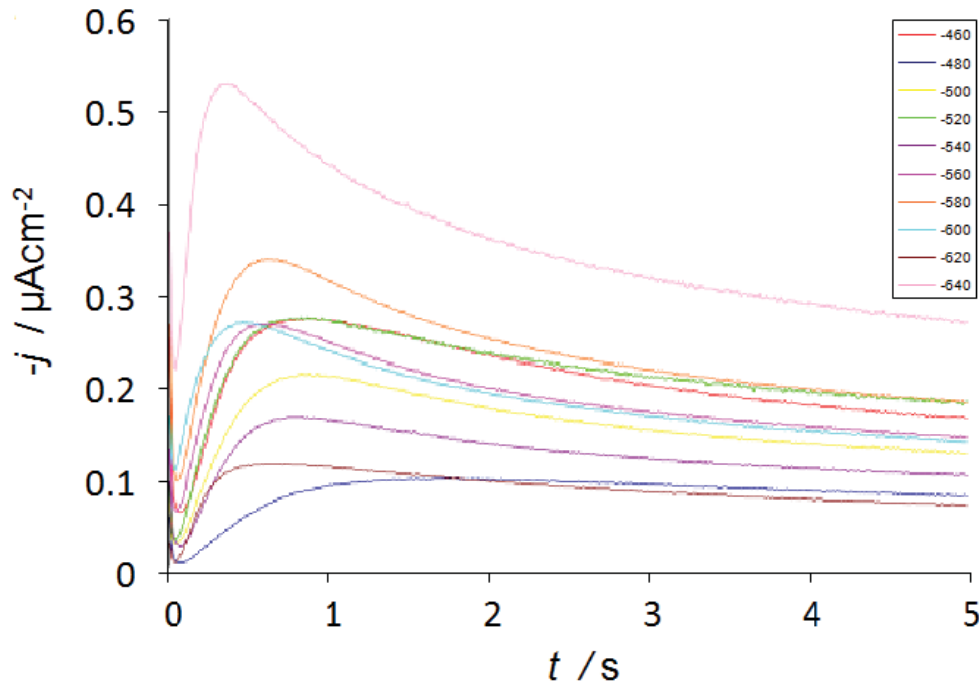


Figura 4. Conjunto de transitorios obtenidos del sistema 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre HOPG. El sistema fue obtenido por medio de la técnica de doble pulso de potencial para diferentes valores de potencial (mV) como se indica en la figura.

Para poder clasificar la nucleación de los transitorios mostrados en la figura 3 como instantánea o progresiva, se utilizaron las ecuaciones (2) y (3), respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (2)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (3)$$

La figura 5 muestra la comparación de los transitorios teóricos, generados por las ecuaciones (2) y (3), con los transitorios experimentales obtenidos del sistema 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl sobre HOPG. Observe que en $t/t_m < 0.5$ las curvas experimentales no siguen la respuesta para la nucleación progresiva ni la nucleación instantánea. Sin embargo, en $t/t_m > 0.5$ las curvas experimentales siguen de cerca la respuesta esperada para una nucleación instantánea 3D, este comportamiento de las curvas puede ser asociado al proceso adicional de la reacción de evolución de hidrógeno.

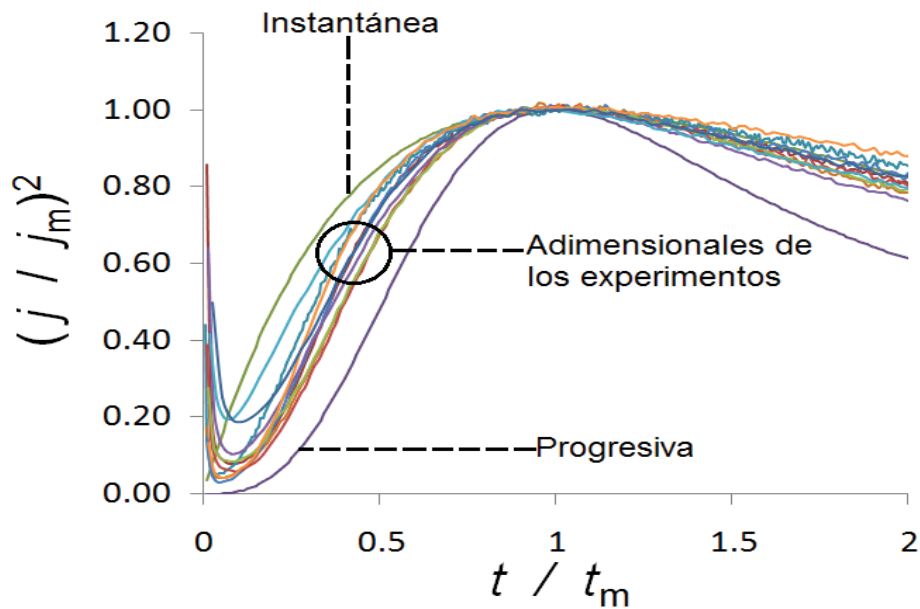


Figura 5. Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos (t_m, j_m), con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación 2) y nucleación 3D progresiva (ecuación 3).

Los parámetros físicos obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación (4) se resumen en la tabla 1[9]. Note un incremento de A cuando el sobrepotencial aplicado es mayor. Sin embargo, podemos observar un decremento en el valor de k_{PR} en un potencial de -0.600 V, esto sugiere un cambio en el control cinético durante la electrodeposición del paladio sobre HOPG. Posiblemente esto se deba a la formación de una capa delgada de hidróxido sobre los cúmulos de paladio formados sobre la superficie del electrodo de trabajo

$$j_T = j_{dl} + j_{3D} \quad (4)$$

Donde:

$$j_{3D}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) * \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5)$$

Y:

$$j_{dl}(t) = k_1 e^{-k_2 t} \quad (6)$$

Tabla 1. Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio en el electrodo de HOPG.

E / mV	$k_{PR} \times 10^6 / cm^2 s^{-1}$	$A \times 10^2 / cm^2 s$	$N_0 \times 10^8 / cm^{-2}$	Q_{ad}/C
-540	10.305	8.493	1.363	8.330
-560	12.650	14.718	1.704	8.178
-580	16.606	20.298	1.332	13.732
-600	9.814	24.436	1.467	7.371
-620	7.352	25.570	1.250	6.479
-640	27.776	26.624	2.241	13.650

De los valores de nucleación presentados en la tabla 1, es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la ecuación (5):

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{\eta^2}\right) \quad (7)$$

Con el fin de calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la nucleación de los transitorios experimentales, se construyó una gráfica $\ln A$ vs η^2 de acuerdo a la ecuación 7, posteriormente de la pendiente k_4 de la relación lineal observada, ΔG fue calculada en cada potencial particular mediante la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad (8)$$

Donde T es la temperatura absoluta, K . Los gráficos de $\ln A$ vs η^2 , mostraron una relación lineal dando un valor de pendiente de 0.060 y 0.688 para los rangos de potenciales: -0.540 V a -0.580 V y -0.600 V a -0.640 V, respectivamente. El valor de ΔG calculado para cada rango de potenciales fue 2.469×10^{-22} J/núcleo y 2.831×10^{-21} J/núcleo respectivamente.

La morfología de los electrodepósitos fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mediante un microscopio modelo JEOL JSPM 4210. Las figuras (6a), (6b), (6c) y (6d) muestran los depósitos obtenidos a -0.560 V, puede observarse que a este potencial puede obtenerse depósitos altamente ordenados al igual que bien definidos en sus contornos con una estructura del tipo núcleo hemisférico.

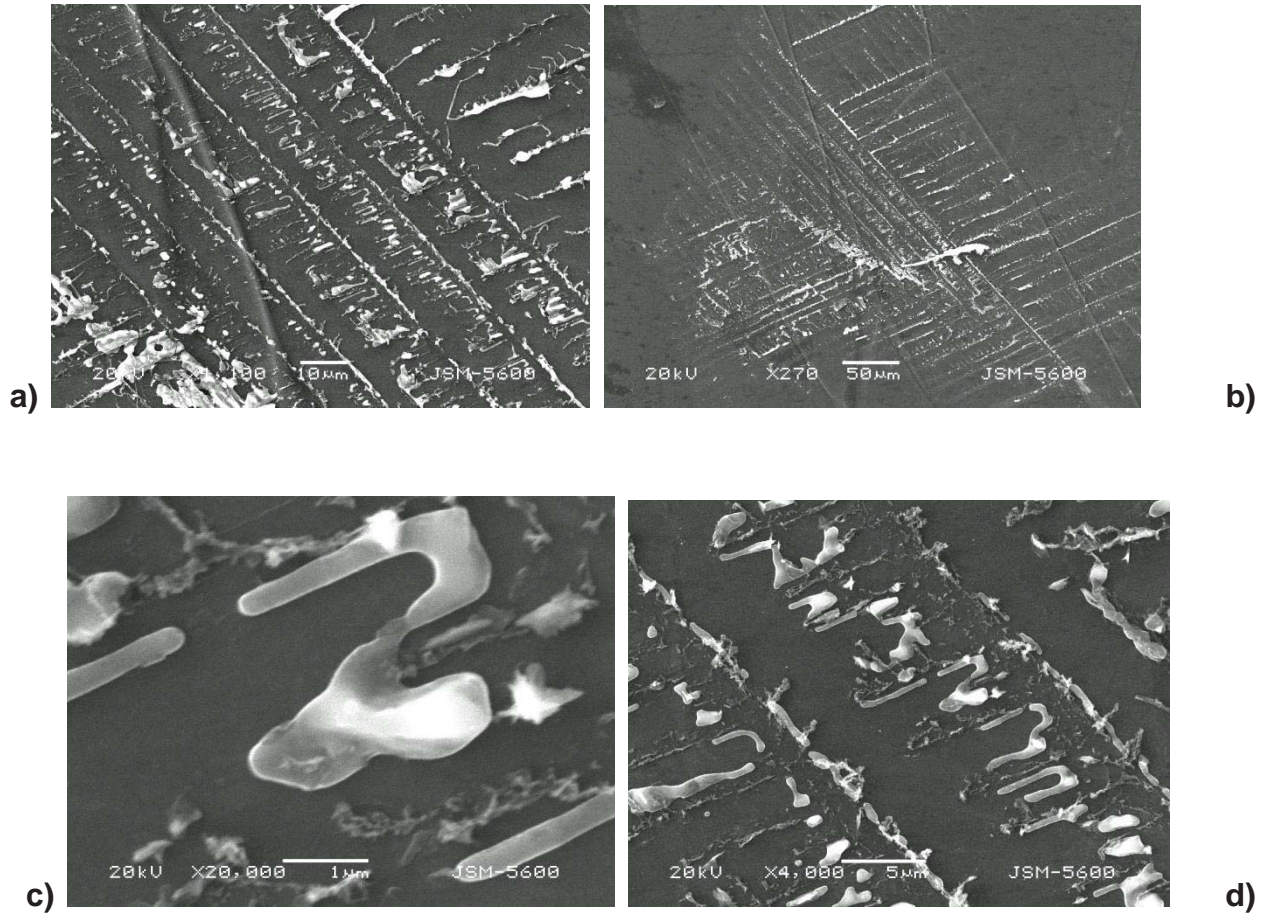


Figura 6. Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.560 V: a) 270X, b) 1100X, c) 4000X y d) 20000X del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$.

Adicionalmente, la morfología de los electrodepósitos fue estudiada mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), las imágenes de los electrodepósitos formados potencioestáticamente a -0.560 V, -0.580 V y -0.620 V son mostradas en la figura 7. Sólo estos potenciales fueron analizados porque en los depósitos obtenidos a sobrepotenciales mayores (< -0.620 V), el traslape de núcleos es mayor, y no fue posible analizar la distribución de núcleos en las imágenes. De la figura (7a), es posible notar la formación de pequeños cúmulos dispersos con tamaño promedio de 30-50 nm de diámetro y 9-11 nm de altura a un potencial de -0.560 V. En -0.580 V (ver figura (7b)), los cúmulos de paladio son de 30-40 nm de diámetro y 7 nm de altura, mientras que a -0.620 V la altura promedio es de 5 nm y su diámetro es de 20-30 nm, figura (7c).

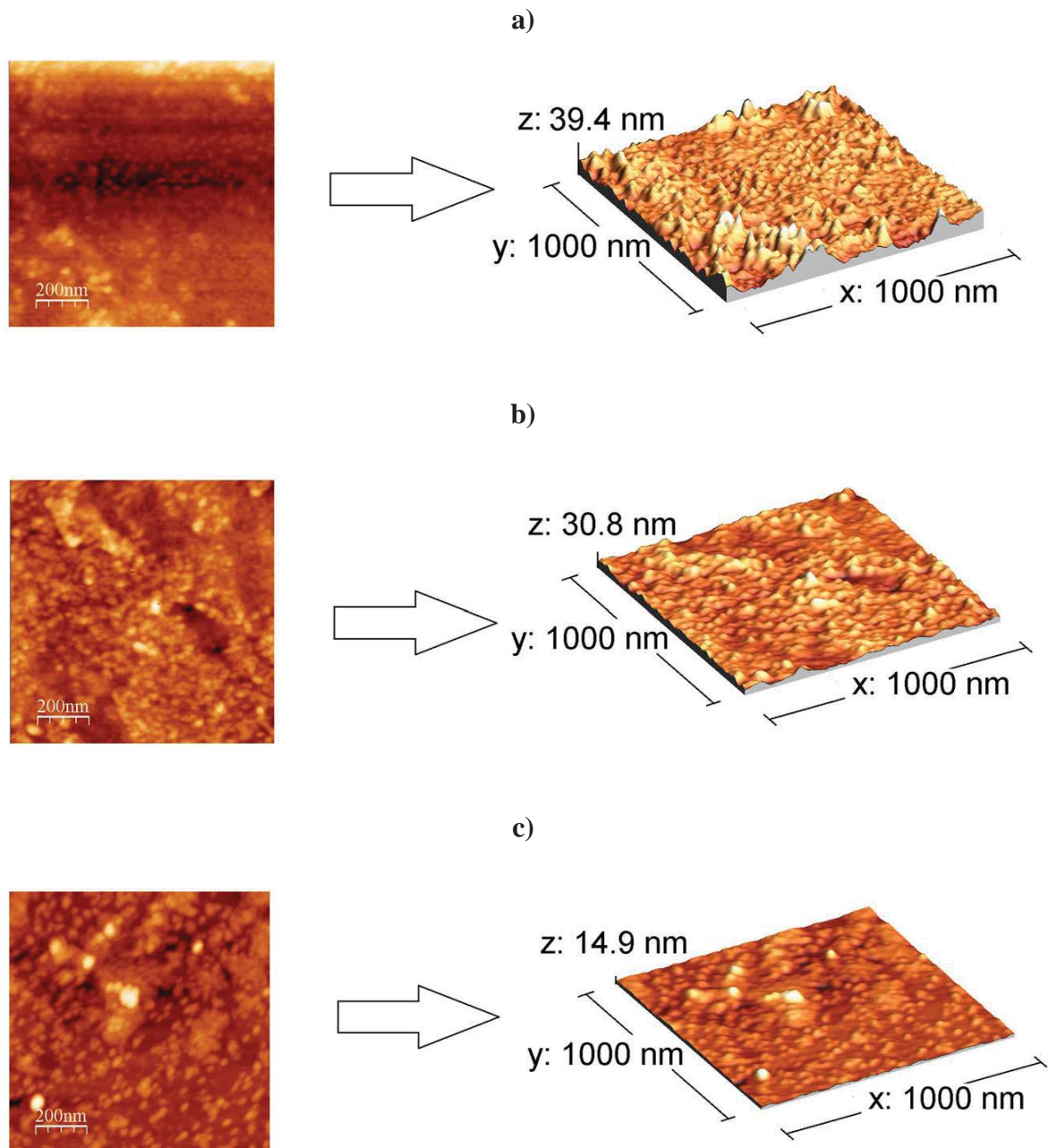


Figura 7. Imágenes AFM de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de a)-0.560 V, b)-0.580 V y c)-0.620 V del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$.

4. CONCLUSIONES

Por medio del estudio voltamperométrico de la solución del depósito se determinó que el proceso de electrodeposición de paladio sobre el sustrato de HOPG es controlado por difusión. El análisis de los transitorios j vs t , en el baño electrolítico y a las condiciones de trabajo, reveló que el proceso de

electrodeposición de paladio sigue un modelo tridimensional e instantáneo. El estudio por AFM, permitió estimar las dimensiones de los cúmulos de paladio, los que se encontraron en un rango de 5 a 11 nm de altura y un diámetro de 30-50 nm aproximadamente, cuando se sintetiza sobre la superficie de un electrodo de HOPG.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios de Licenciatura y agradezco al personal académico del Área Académica de Química por el apoyo brindado.

BIBLIOGRAFÍA

1. HSEIH C.T., LIU Y. Y., ROY A. K. Roy. *Electrochim. Acta*, 64, 2010, p. 205.
2. RISE C., HA S., MASEL R. I., WIECKOWSKI. A. *Journal of Power Source*, 2003, p.115, 229.
3. JEON S.Y., IM H.N., LIM J.S., Wachsman E. D., SONG S. J. *Ionics*, 2013, p. 19, 171.
4. KAPOOR M. P., RAJ A., MATSUMURA Y. *Microporous and Mesoporous Material*, 2001, p. 44-45, 565.
5. ZHANG M., CHENG F. CAI, Z., YAO H. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, 5, p. 1026.
6. YANG D., CARPENA-NÚÑEZ J., FONSECA L.F., BIAGGI-LABIOSA A., HUNTER G. W. *Scientific Reports*, 2014.
7. NOH J., LEE J. M., LEE W. *Sensors*, 2011, p.11, 825.
8. MENDOZA-HUIZAR L. H., GARRIDO-MÁRQUEZ D., RÍOS-REYES C. H., RIVERA M., GARCÍA-SÁNCHEZ E., GALÁN-VIDAL C. J. *Clust. Sci.*, 2015, p. 26, 337.
9. PALOMAR-PARDAVÉ M. E., SCHARIFKER B .R., ARCE E. ROMERO-ROMO M., M. *Electrochimica Acta*, 2005, p. 50, 4736.