

DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE Rh SOBRE SUSTRATOS DE Ag A PARTIR DE SALES CON IONES CLORUROS Y SULFATOS.

Eduardo N. Schulz^{*a,b}, Andrés Ruderman^{b,c}, Germán J. Soldano^b, Silvana G. García^a, Elizabeth Santos^{b,c}.

- a. Instituto de ingeniería Electroquímica y Corrosión, (INIEC) - Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.
- b. Institute of Theoretical Chemistry, Ulm University, Ulm, Alemania.
- c. FaMAF: Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET) – Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina.

*nschulz@uns.edu.ar

RESUMEN

Se estudió por vía electroquímica la deposición de Rh a partir de sales conteniendo iones cloruros (Na_3RhCl_6) y sulfatos ($\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$), sobre sustratos de Ag. Se emplearon técnicas electroquímicas tales como la voltametría cíclica y la cronoamperometría con el objeto de formar y caracterizar dichos depósitos. Se estudió la estabilidad de los depósitos desde el punto de vista teórico, mediante simulación computacional aplicando la teoría del funcional densidad (DFT). En primera instancia, ambos sistemas muestran diferencias significativas, desde el punto de vista experimental, en cuanto al mecanismo de nucleación y crecimiento observado. El sistema analizado conteniendo iones cloruros, muestra una interacción más fuerte del Rh con los sustratos de Ag, observándose en los estudios voltamétricos la aparición de un pico debido a un mecanismo de deposición de tipo bidimensional (2D) del Rh, seguido de un proceso de nucleación y crecimiento tridimensional (3D) con control difusional. Estas observaciones experimentales parecen estar en concordancia con las predicciones realizadas por la teoría sobre el efecto estabilizante de los cloruros sobre los depósitos de Rh. En el caso del sistema con iones sulfatos, la deposición de Rh parece seguir un camino 3D con control difusional.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores bimetalicos, ya sea soportados sobre sustratos carbonosos o mono/policristalinos, han sido un tema de estudio intensivo desde que se demostró que las monocapas de Pd sobre sustratos de Au(111) constituyen un excelente catalizador para la reacción de desprendimiento de hidrógeno^{1,2}. A este respecto, la formación de sistemas bimetalicos mediante técnicas electroquímicas presenta numerosas ventajas frente a otros métodos de preparación, debido principalmente a la facilidad con la que se pueden controlar a escala nanométrica las propiedades de las estructuras resultantes, mediante el control del potencial aplicado y/o de la carga circulada. En particular, el Rh ha sido depositado previamente sobre sustratos tales como el carbono vítreo^{3,4}, Au policristalino y Au(100)⁵, así como Au(111)⁶ entre otros. Cabe destacar que el sistema conformado por una monocapa de Rh sobre Au(111) presenta propiedades catalíticas similares a las del Pt(111) hacia la reacción de desprendimiento de hidrógeno⁷.

El presente estudio se centra en el análisis de los primeros estadios de la electrodeposición de Rh sobre sustratos de Ag, y la influencia de los aniones presentes en solución.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los voltagramas obtenidos para los sistemas a) Ag / 2,5 mM $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ y b) Ag / 5mM $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 0,5 \text{ M NaCl}$. En el primer caso (Fig. 1 a) se observan dos picos (I y II) asociados con procesos de deposición 3D de Rh sobre Ag. Dicha observación se basa en el análisis de los resultados obtenidos mediante experiencias cronoamperométricas. El pico denotado como III, corresponde a un proceso reversible controlado por difusión y se encuentra asociado al pico IV. Ambos picos están relacionados con procesos del hidrógeno sobre los depósitos frescos de Rh, tal y como ha sido observado por otros autores para depósitos de Rh sobre carbono vítreo³. Finalmente, el pico V corresponde a la desorción del hidrógeno UPD, en conjunto con la formación de una capa de óxido pasivante sobre la superficie de Rh.

El voltagrama registrado en la solución conteniendo iones cloruros (Fig. 1 b) presenta rasgos notablemente distintos a los observados en el caso anterior. El pico denotado como I' corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento de tipo bidimensional, observación corroborada mediante las experiencias cronoamperométricas realizadas. A su vez, oculto en el pico I' se encuentra el pico debido a la adsorción de hidrógeno a subpotencial (UPD), característico del Rh³. Dicho proceso es observable a medida que se varía la velocidad de barrido, desfasándose con respecto al pico I'. El pico

II' presenta la forma característica de un pico asociado con un proceso de nucleación seguido de un crecimiento 3D rápido. En el intervalo de potenciales entre $-100 < E/mV \text{ vs ECS} < -150$ se observa un lazo de nucleación, siendo el potencial de "cross over", $E_{Co} \approx -150$ mV. Debido a la irreversibilidad del proceso de deposición del Rh, es difícil relacionar dicho potencial con el potencial de equilibrio de la cupla Rh(III)/Rh⁰. El pico denotado como III' se encuentra acoplado con el pico IV' y se corresponde con un proceso reversible controlado por difusión. Nuevamente, dichos picos están asociados, como en el caso de la solución con iones sulfatos, a procesos de hidrógeno, sobre la superficie de Rh. A $E \approx -900$ mV vs ECS se observa un aumento de corriente asociado a la reacción desprendimiento de hidrógeno. El pico denotado como V', se encuentra asociado a la oxidación del hidrógeno gaseoso remanente en la superficie del electrodo durante el barrido en sentido positivo. Finalmente, el análisis teórico-computacional permitió corroborar que la presencia de iones cloruro en solución facilita el proceso de deposición de Rh, cambiando de esta manera el mecanismo de nucleación con respecto al obtenido en presencia de iones sulfato.

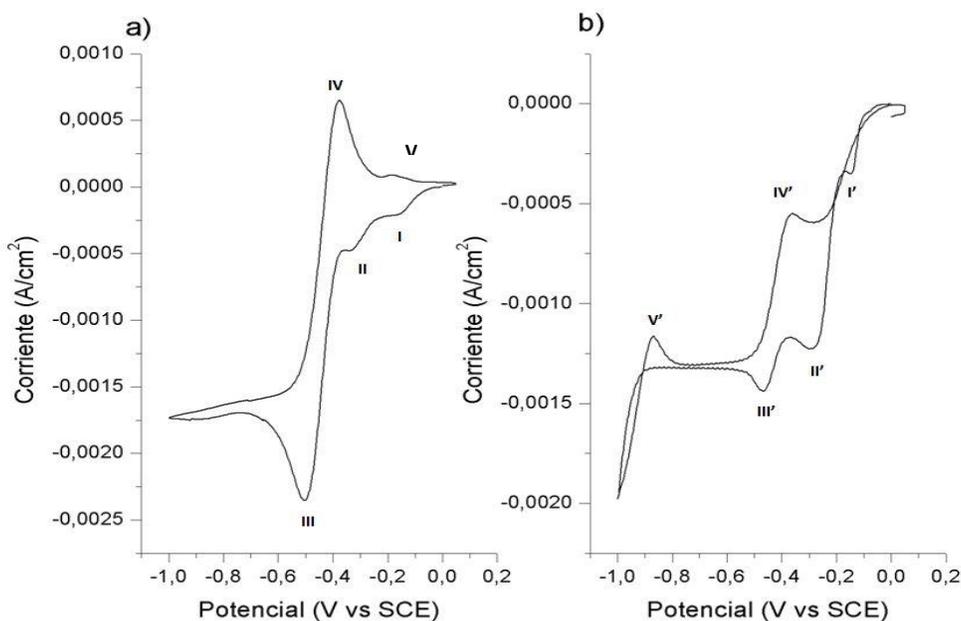


Figura 1: Voltametría cíclica para los sistemas a) Ag / 2,5 mM Rh₂(SO₄)₃ + 0,05 M Na₂SO₄ y b) Ag / 5 mM Na₃RhCl₆ + 0,5 M NaCl, velocidad de barrido 20 mV/s.

REFERENCIAS

1. Quaino P., Santos E., Wolfschmidt H., Montero M. and Stimming U., Catal. Today, 177 (2011) 55.
2. Köntje C., Kibler L. and Kolb D., Electrochim. Acta, (2009), 54(14), 3830.
3. Pletcher, D., Urbina, R.I., J. Electroanal. Chem. 421 (1997) 137.
4. Schulz E. N., Salinas R. D., García S. G., Electrochem. Commun. 12 (2010) 583.
5. M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, J. Electroanal. Chem. 510 (2001) 67.
6. Kibler L. A., Kleinert M., Kolb D. M., J. of Electroanal. Chem. 467 (1999) 249.
7. Soldano G., Schulz E. N., Salinas D. R., Santos E., Schmickler W., Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 16437.
8. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G., J. Electroanal. Chem. 159 (1983) 267.

AGRADECIMIENTOS

E. Santos agradece a Deutsche Forschungsgemeinschaft (FOR1376), la unión europea bajo el proyecto FP7-People-2007-1-1 (ELCAT Grant Agreement No. 214936-2) y a CONICET (PIP 112-201001-00411).

E. N. Schulz agradece a CONICET por una beca post-doctoral y la unión Europea bajo el proyecto ELCAT, Marie Curie Initial Training Networks (ITN) Call: FP7-PEOPLE-2007-1-1-ITN.

A. Ruderman agradece a Deutsche Forschungsgemeinschaft (FOR1376). S.G. García y E. N. Schulz agradecen a la Universidad Nacional del Sur (PGI 24/M128).

E. Santos y A. Ruderman agradecen a FaMAF (Segundo Plan de Inversiones para Equipamientos).