

Estimación de parámetros de superficie para electrodos de Au policristalino por depósito de Cu a subpotencial

M.A. QUIROZ

*Departamento de Química y Biología
Escuela de Ciencias, Universidad de las Américas - Puebla
Apartado postal 100, 72820 Cholula, Pue., México*

U. MORALES, Y. MEAS

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.
Apartado postal 064, 76700 Pedro Escobedo, Querétaro, México*

Y

L. SALGADO

*Area de Electroquímica, Departamento de Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apartado postal 55-534, 09340 México, D.F., México*

Recibido el 4 de febrero de 1993; aceptado el 8 de junio de 1993

RESUMEN. Se presenta el estudio electroquímico del proceso de depósito de Cu a subpotencial sobre electrodos de Au policristalino y su aplicación como método de caracterización superficial. La isoterma electroquímica, Q_{Cu} vs. E_d , muestra claramente la formación de una monocapa compacta de átomos de Cu, a través de la cual fue posible calcular el área real expuesta y, por tanto, el factor de rugosidad de la superficie. Este último parámetro fue usado, posteriormente, en el análisis de las características del proceso de electrosorción de oxígeno. Mediante esta correlación se confirma la formación de una monocapa de oxígeno con estequiometría Au_2O_3 , para la cual se han calculado como parámetros característicos un grado de recubrimiento (θ_0) de 0.9 y un espesor promedio ($d_{Au_2O_3}$) de 3.5 Å. La notable concordancia de estos resultados con los valores esperados, valida el uso del factor de rugosidad como posible referencia para la estimación de parámetros de superficie.

ABSTRACT. The underpotential deposition (UPD) of Cu on polycrystalline Au electrodes as well as their use for surface characterization were studied in this work. The real surface area and the roughness factor parameters were calculated from the charge involved at the potential plateau of the electrochemical isotherm, Q_{Cu} vs. E_d . The estimation of the fractional oxygen coverage, θ_0 , as well as the mean thickness of the Au_2O_3 layer, $d_{Au_2O_3}$, were carried out by means of the roughness factor, f_{Au} , used here as a reference parameter. The corresponding values obtained, 0.9 and 3.5 Å respectively, are in good agreement with those expected for an oxygen monolayer. From these results, the Cu UPD is proposed as an evaluation method of surface parameter of metallic electrodes for which a well defined primary inner reference is lacking.

PACS: 68.55.Gi; 81.15.Lm; 82.80.Fk

1. INTRODUCCIÓN

En los procesos de caracterización superficial de electrodos constituidos de metales nobles, uno de los objetivos que mayor atención recibe es la determinación del área real expuesta, ya que su conocimiento permite la correlación entre las medidas de actividad electrocatalítica y las correspondientes propiedades de la electrosorción. La determinación *in situ* de este parámetro es comúnmente posible en aquellos casos en donde se ha podido definir una *referencia interna*, tal como la formación de una monocapa de adatomos de hidrógeno. Este es el caso para electrodos de Pt, Rh e Ir [1-3], pero no así para electrodos de Au, Pd y Ru debido a la baja afinidad para electroadsorber hidrógeno del primero, y la ocurrencia simultánea de un proceso de absorción de hidrógeno de los dos siguientes. Debido a esto, Rand y Woods [2,4,5] propusieron el uso del proceso de electrodesorción de oxígeno como método alternativo de caracterización superficial de electrodos de Au y Pd, siempre y cuando se tuviera conocimiento previo de la estequiometría Au:O y Pd:O a nivel de la monocapa formada. Sin embargo, en el caso particular de los electrodos de Au se ha mostrado claramente que la relación Au/O es fuertemente dependiente de factores tales como temperatura [6], pH [6,7,11], electrolito soporte [8] y principalmente del programa de potencial impuesto al electrodo [9], el cual determina el tipo de especies oxigenadas formadas.

Más aún, las bases experimentales que permiten diferenciar el oxígeno quimisorbido a nivel de la monocapa de la formación de la fase de óxido, no pueden ser adecuadamente usadas en electrodos de Au debido a que ellos no exhiben un recubrimiento límite en su correspondiente isoterma Q_0 vs. E [2]. Esta situación ha originado que hayan sido propuestas diferentes estequiometrías Au:O, para la monocapa de oxígeno formada [5,10-12]. Así, en los trabajos de Rand y Woods [2,5] el área real expuesta de electrodos de Au policristalino ha sido calculada en base a la carga involucrada durante la electrodesorción de la monocapa de oxígeno formada a 1.8 V, para la cual asumen una relación Au/O de uno por analogía con los metales del grupo del Pt. Sin embargo, desde los trabajos de Hickling [13] se ha mostrado que la carga involucrada en la adsorción de oxígeno, y antes de que ocurra la evolución del mismo, parece ser más consistente con una relación Au/O de 3/2 dada la estabilidad de la especie en la región de potencial de formación de la monocapa.

Estudios desarrollados sobre electrodos de Au monocristalino y policristalino han mostrado, además, que la estructura de la especie Au_2O_3 parece ser independiente de la orientación del sustrato, aunque la cinética de formación del óxido y el espesor medio de la capa formada varían con el tipo de plano cristalográfico involucrado [12].

Por otro lado, Arvía *et al.* [14] han estudiado exhaustivamente el mecanismo de formación del óxido Au_2O_3 . De acuerdo al modelo, los autores proponen que las especies predominantemente formadas durante el proceso de electrooxidación son $AuOH_{ads}$, Au_2O y Au_2O_3 , las cuales están en concordancia con los perfiles potenciodinámicos reportados para las interfases Au/ H_2SO_4 0.5 M y Au/ $HClO_4$ 1 M. Entonces, ya que la formación de la especie Au_2O_3 es particularmente favorecida a bajas velocidades de barrido de potencial, parece muy probable que en la región de potencial de formación de la monocapa de oxígeno, ésta esté constituida esencialmente de especies Au_2O_3 que de especies AuO como fue sugerido por Rand y Woods [5].

Por tanto, no es posible calcular los parámetros de superficie para electrodos de Au policristalino en base a una estequiometría 1:1 de átomos de oxígeno adsorbido, pero además, la falta de una referencia interna hace que no sea totalmente confiable la estequiometría Au_2O_3 .

Se sabe que el depósito de metales a subpotencial sobre sustratos metálicos ajenos, permite la formación de una monocapa metálica a valores de potencial más positivos que el potencial reversible del adsorbato [15]. También, se ha establecido con certeza que debido a la fuerte interacción adsorbato-sustrato, originada por la diferencia de funciones trabajo de cada metal, la estructura de la monocapa estará predominantemente determinada por aquella del sustrato. Esta dependencia estructural es particularmente favorecida, cuando los radios atómicos del adsorbato (r_a) y del sustrato (r_s) cumplen con la condición $r_s/r_a \geq 1$ [16]. Más aún, cuando la concentración en solución del ion metálico a depositar y el potencial de deposición han sido adecuadamente elegidos, y el sistema sustrato/metal no forma aleaciones en la región de subpotencial, se puede tener por seguro que se formará una capa metálica sobre la superficie del sustrato [32-34].

El depósito de Cu a subpotencial a niveles de sub- y monocapa sobre electrodos de Au, ha sido un tema ampliamente estudiado. La mayoría de trabajos reportados al respecto se han desarrollado sobre superficies monocristalinas [16-21], y sólo un número escaso de ellos sobre superficies policristalinas [22-24]. En estos trabajos, se ha mostrado que los adatomos de Cu forman películas de estructura ordenada sobre la superficie de Au. Sin embargo, diferencias en la extensión y tipo de arreglo formado sobre superficies de la misma orientación, Au (111), son evidentes al comparar la literatura disponible: por RHEED se ha encontrado que el depósito a subpotencial de 2/3 de una monocapa forma una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [17]; mientras que por EXAFS se ha sugerido una estructura (1×1) para una capa de adatomos de Cu a recubrimiento total [18]. El uso de diferentes electrolitos soportes en estos trabajos, parece indicar que el anión presente en la solución (ClO_4^- o HSO_4^-) es el factor que determina tanto el grado de recubrimiento, como el tipo de estructura adquirida por la capa metálica adsorbida [26].

Por otro lado, se ha sugerido la formación de una aleación Cu-Au cuando el depósito de Cu se lleva a cabo en la región de sobrepotencial [17,25], es decir, a valores de potencial $\leq E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$. La información sobre la ocurrencia de este proceso en la región de subpotencial es sumamente escasa. Sin embargo, hay evidencias que señalan que ningún tipo de aleación Cu-Au es formada al menos hasta $\theta_{\text{Cu}} = 1$ [17,20,24].

En este trabajo reportamos el uso del depósito de Cu a subpotencial, como un método confiable para la evaluación *in-situ* de parámetros de superficie de electrodos de Au policristalinos. Se propone, asimismo, el uso del factor de rugosidad como parámetro de referencia para el análisis de las características de electrooxidación de la superficie de Au.

2. EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional a tres electrodos, usando como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.5 M preparada a partir de H_2SO_4 96% (Suprapur Merck) y agua triplemente destilada. Como electrodo

de trabajo se emplearon alambres de Au (Johnson Matthey, 99.99%) sellados a tubos de vidrio suave, con áreas geométricas de 0.084 y 0.188 cm². Se usó grafito vidriado (Carbone Lorraine) como electrodo auxiliar y Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat) como electrodo de referencia. Los potenciales reportados en el texto se citan respecto al electrodo reversible de hidrógeno y a temperatura ambiente.

Se usó como equipo electrónico un Potenciostato-Galvanostato EG & G PARC, modelo 273, y un graficador numérico Hewlett-Packard modelo 7090 A.

El proceso de electrodeposición de Cu se realizó mediante electrólisis de una solución H₂SO₄ 0.5 M + CuSO₄ 1 × 10⁻⁴ M, a potencial controlado (E_d) y como función del tiempo de depósito (t_d). Sin embargo, debido a la alta afinidad del Au por el Cu parece razonable esperar que aun en la región de subpotencial, tenga lugar un proceso lento de difusión sólida de Cu en Au a tiempos largos de depósito. Por ello, con el propósito de confirmar esta situación y establecer las condiciones experimentales a las cuales la ocurrencia del proceso pueda ser minimizada, se llevaron a cabo experimentos cuidadosos de electrólisis a tiempos prolongados. Además, ya que el objetivo central del trabajo es la formación y caracterización de una monocapa de Cu, la extensión de la cantidad depositada no fue más allá de la requerida para formar dos monocapas. Esta condición evita el depósito masivo de Cu, cuyo comportamiento puede afectar las características electroquímicas de la monocapa y restringe el análisis justo a nivel de una monocapa.

Todos los estudios relativos al efecto del depósito de Cu sobre los perfiles potenciodinámicos de los electrodos de Au, se desarrollaron por la técnica de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de potencial, (dE/dt), de 50 mV/s y en electrolito soporte libre de iones Cu²⁺. En todos los casos, la cantidad depositada de adatomos de Cu fue calculada por integración de los perfiles potenciodinámicos de oxidación correspondientes y referida en el texto como carga de oxidación de cobre, Q_{Cu} . La integración de los picos de oxidación se llevó a cabo mediante el método de corte y pesada, a partir del cual se obtuvo una precisión σ_{rel} de $\sim 1.7\%$.

3. RESULTADOS

3.1 Características electroquímicas del depósito de Cu a subpotencial

Un estudio preliminar sobre el depósito de Cu a subpotencial fue llevado a cabo como una función de t_d a un potencial constante de $E_d = 0.458$ V. El Cu depositado se analizó a partir de los perfiles potenciodinámicos de oxidación mostrados en la Fig. 1. Al inicio, sólo un pico de corriente anódica (I) fué observado a 0.560 V, el cual se asocia al proceso de electrooxidación de adatomos de Cu. Como se puede observar en las Figs. 1a y 1b, tanto la altura del pico (I) como la carga de oxidación a él asociada alcanzan un valor constante dentro de los primeros 5 min. de electrólisis, manifestándose un decrecimiento lento en estos valores cuando t_d excede los 10 min. de depósito. A $t_d > 10$ min., los perfiles potenciodinámicos de oxidación desarrollan un nuevo pico (D) a un valor de potencial más positivos (1.19 V), (Fig. 1a) modificando simultáneamente la región de electroadsorción de oxígeno. El comportamiento observado a $t_d > 10$ min. es indicativo de la ocurrencia de un proceso secundario el cual puede estar relacionado, probablemente, con una difusión

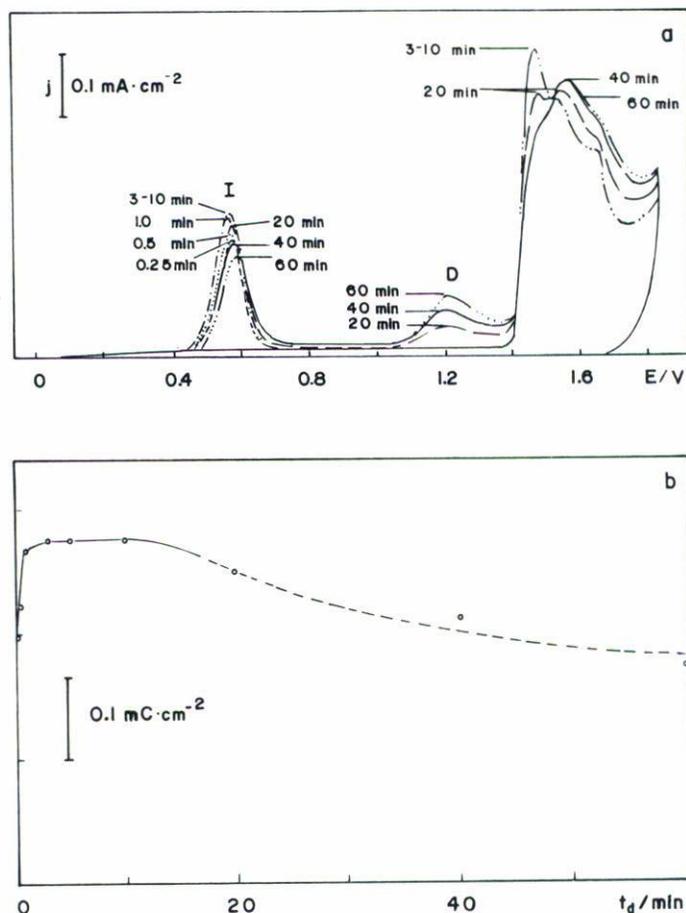


FIGURA 1. (a) Perfiles potenciodinámicos de oxidación de Cu en una superficie policristalina de Au ($A_{\text{geom}} = 0.188 \text{ cm}^2$), obtenidos en electrolito soporte libre de iones Cu^{2+} . Condiciones de electrodeposición de Cu: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $E_d = 0.458 \text{ V}$; t_d los que se indican en la figura y $(dE/dt) = 50 \text{ mV/s}$. (b) Variación de Q_{Cu} con t_d . La carga fue calculada por integración de los perfiles anódicos de (a) correspondientes.

sólida de adatomos de Cu o con la formación incipiente de una aleación Cu-Au, ambos procesos favorecidos a tiempos de depósito prolongados [25,35-37].

Por lo tanto, con el objeto de minimizar este efecto y asegurar que el depósito de Cu se de sólo a nivel de la sub- y monocapa, el tiempo de depósito se fijó a $t_d \leq 10 \text{ min}$. para todos los experimentos de electrodeposición de Cu.

Una vez establecida esta condición, se obtuvieron los perfiles potenciodinámicos de oxidación de Cu en función del potencial de depósito, E_d , mostrados en la Fig. 2. Como se puede observar, el proceso de oxidación de Cu está caracterizado por un "pico de adatomo" a 0.60 V y un "desplazamiento de subpotencial", $\Delta E_p = 0.38 \text{ V}$, relativo al valor reversible del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ a la concentración utilizada: $\Delta E_p = E_p - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$). En el intervalo de potencial $0.38 \text{ V} \leq E_d \leq 0.53 \text{ V}$, el pico anódico I se incrementa con el grado de recubrimiento superficial, θ_{Cu} , y la carga asociada a la

oxidación de Cu, Q_{Cu} , muestra una variación lineal con E_d , Fig. 3. A $E_d = 0.38$ V el pico anódico I está caracterizado por un $E_p = 0.55$ V, una media anchura de pico $\delta_{1/2} = 75$ mV, y una carga de oxidación de $Q_{Cu} = 132 \mu C$. De la Fig. 2 se puede observar también, que a partir de $E_d = 0.36$ V los perfiles potenciodinámicos de oxidación de Cu desarrollan gradualmente un segundo pico anódico (II) próximo al pico I (curva d). El pico anódico II se hace claramente perceptible a $E_d \approx 0.31$ V, incrementándose preferencialmente respecto al pico I conforme E_d toma valores más negativos que 0.31 V (curva e). La variación de Q_{Cu} con E_d no sigue más una dependencia lineal, como se observa en la Fig. 3, pero alcanza un valor límite de $Q_{Cu}^* = 207 \mu C$ alrededor de 0.23–0.25 V. La carga asociada a esta meseta de potencial puede ser relacionada al proceso de oxidación de una monocapa completa de átomos de Cu, si tomamos en consideración la siguiente observación experimental: a medida que el valor de E_d se aproxima al valor reversible del par Cu^{2+}/Cu^0 , $E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.22$ V a $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ M, la aparición de un tercer pico anódico (III) se hace evidente en los perfiles potenciodinámicos de oxidación mostrados en la Fig. 2. La importante contribución del pico anódico III al perfil de oxidación completo a potenciales $E_d < E_{Cu^{2+}/Cu^0}$, curvas h-i, y el aumento súbito sin límite aparente de la carga asociada a dicho pico (Fig. 3) sugieren fuertemente que el Cu oxidado fue depositado en una cantidad mayor a la requerida para la formación de una monocapa.

3.2 Procesos de electroadsorción de oxígeno

La Fig. 4a muestra los perfiles potenciodinámicos típicos para un electrodo de Au policristalino, obtenidos como una función del límite superior de potencial, E_u . Los voltamperogramas exhiben tres regiones de potencial bien definidas, las cuales son específicas para este tipo de electrodos: entre 1.36–1.86 V tienen lugar los procesos de electroadsorción y evolución de oxígeno, presentando un mínimo de corriente entre ellos a 1.7 V; en la región catódica de 0.90–1.36 V ocurre el proceso de electrodesorción de oxígeno; y, entre 0.03–0.90 V, se tiene la región de la doble capa eléctrica, la cual se extiende hasta 1.36 V en la parte anódica de los voltamperogramas.

La región de electroadsorción de oxígeno, muestra la presencia de tres picos de corriente anódica: O_{A1} a 1.41 V, O_{A2} a 1.48 V y O_{A3} a 1.59 V; los cuales parecen estar asociados a la formación sucesiva de especies oxigenadas de Au conforme el valor de E_u se incrementa.

Se observa también que la corriente anódica pasa por un mínimo a 1.7 V, y luego vuelve a incrementarse. Este incremento de corriente podría ser originado por el comienzo del proceso de evolución de oxígeno, o bien por un proceso de compactación de la capa de óxido formada a 1.7 V.

La región de electrodesorción de oxígeno (0.90–1.36 V en la Fig. 4a) también muestra una marcada dependencia con E_u . Para valores de $E_u \leq 1.6$ V se observa claramente un pico de corriente catódica (O_{C1}) a 1.2 V con un hombro de corriente (O_{C2}) a 1.1 V, pero a valores de $E_u \geq 1.6$ V sólo el pico O_{C1} es observado. Sin embargo, para todos los valores de E_u se ha obtenido una relación $Q_0^a/Q_0^c \approx 1$, como se puede observar en la Fig. 4b. En esta figura, se ha representado la variación de la carga de adsorción (Q_0^a) y desorción (Q_0^c) de oxígeno en función de E_u .

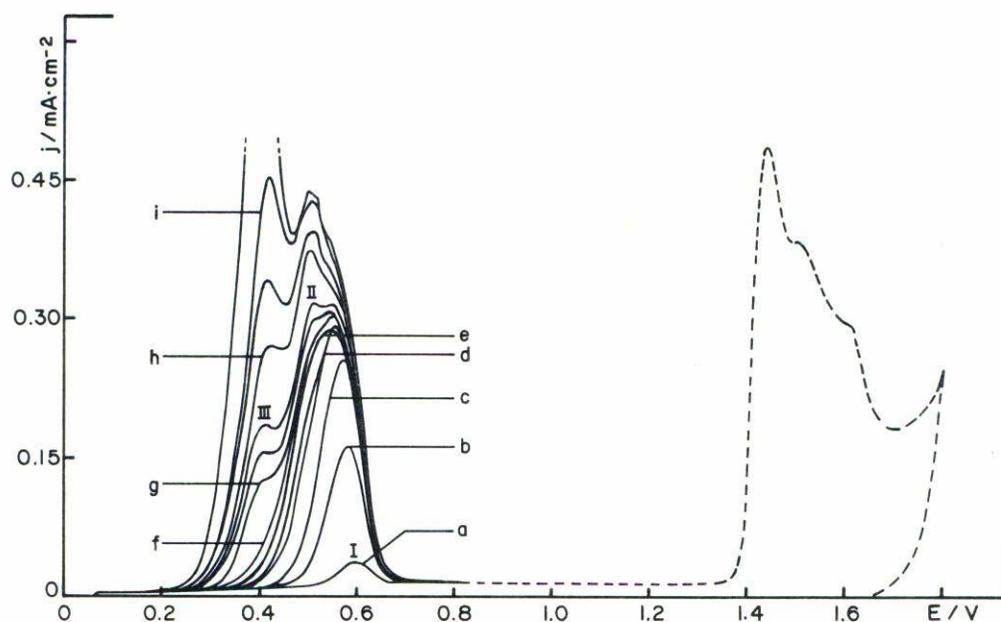


FIGURA 2. Perfiles potenciodinámicos de oxidación de Cu en una superficie policristalina de Au ($A_{\text{geom}} = 0.188 \text{ cm}^2$), obtenidos en electrolito soporte libre de iones Cu^{2+} . Condiciones de electrodeposición de Cu: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $t_d = 10 \text{ min}$; y E_d variable (a) 0.53, (b) 0.46, (c) 0.38, (d) 0.36, (e) 0.31, (f) 0.28, (g) 0.24, (h) 0.21, (i) 0.20 V; $(dE/dt) = 50 \text{ mV/s}$.

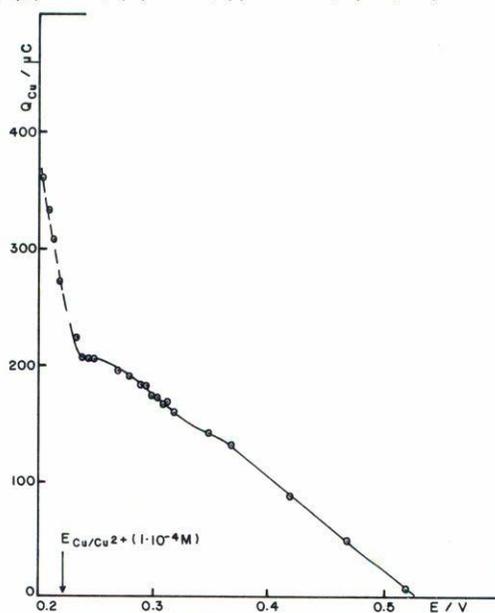


FIGURA 3. Isotherma electroquímica, Q_{Cu} vs. E_d , para el depósito de Cu a subpotencial sobre Au policristalino ($A_{\text{geom}} = 0.188 \text{ cm}^2$). Las cargas fueron calculadas por integración de los perfiles anódicos correspondientes a la Fig. 2.

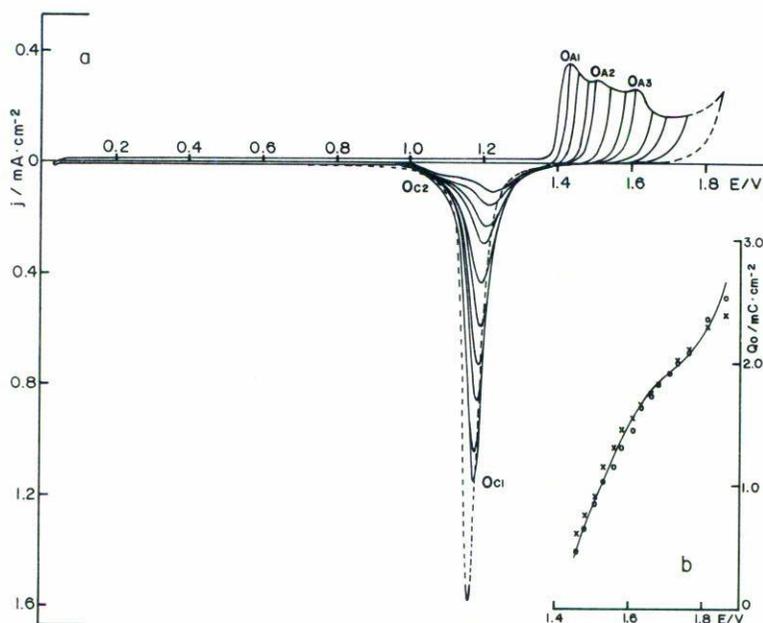


FIGURA 4. (a) Voltamperogramas para el electrodo de Au policristalino como una función del límite superior de potencial: $1.43 \text{ V} \leq E_u \leq 1.86 \text{ V}$. (b) Isotherma electroquímica, Q_0 vs. E_u , correspondiente a los procesos de electroadsorción de oxígeno de (a). Los símbolos (o) y (x) representan las cargas asociadas a la adsorción, Q_0^a , y desorción, Q_0^c , respectivamente. Estas fueron calculadas por integración de los perfiles anódicos y catódicos respectivos.

Estos resultados sugieren que aun cuando más de un tipo de especies oxigenadas de Au se han formado durante el proceso de oxidación, sólo un tipo de ellas permanece estable a valores altos de E_u . La presencia de un pico catódico simple, altamente simétrico, obtenido a partir de $E_u \approx 1.7 \text{ V}$ apoya esta suposición.

Por otro lado, debido al hecho de que algunas características superficiales de los electrodos de Au dependen marcadamente de los programas de potencial impuestos, se analizó el efecto de la amplitud de potencial y la velocidad de barrido sobre los procesos de electroadsorción de oxígeno.

La Fig. 5 muestra los voltamperogramas para un electrodo de Au policristalino, obtenidos a diferentes amplitudes de potencial: 1.67 V (0.03–1.70 V), 1.30 V (0.40–1.70 V) y, 1.00 V (0.70–1.70 V). Se observa que conforme la amplitud de potencial decrece se modifica la relación de alturas de los picos anódicos, pero los potenciales de pico permanecen constantes. Los voltamperogramas obtenidos a una amplitud de potencial de 1.00 V, pero con variación en los valores de E_u , se muestran en la Fig. 6. En este caso, la región de electroadsorción de oxígeno muestra también un mínimo de corriente anódica a 1.70 V, pero sólo exhibe los picos anódicos O_{A1} y O_{A3} . En la región catódica se observa que conforme el valor de E_u se incrementa, el proceso de electrodesorción de oxígeno se

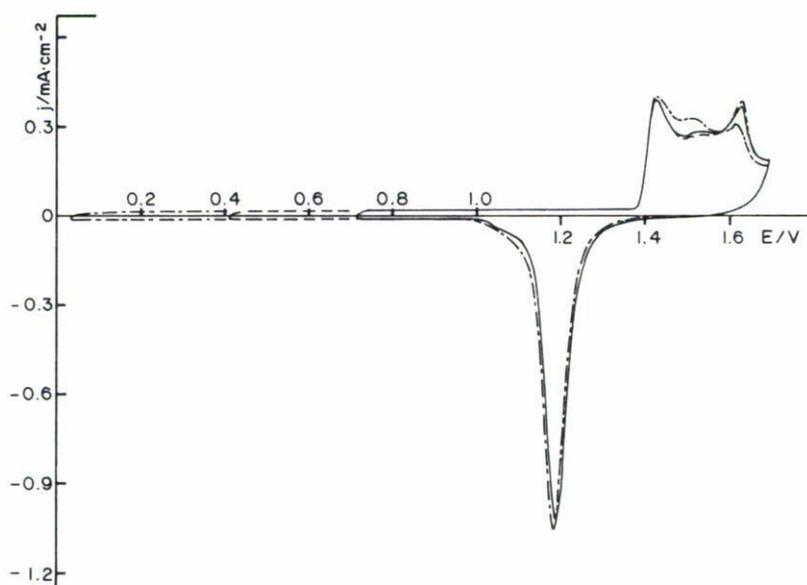


FIGURA 5. Efecto de la amplitud de potencial sobre los perfiles de electroreducción de oxígeno de un electrodo de Au ($A_{\text{geom}} = 0.084 \text{ cm}^2$): (---) 0.03–1.70 V; (- - -) 0.40–1.70 V y (—) 0.70–1.70 V. Todos ellos obtenidos en H_2SO_4 0.5 M a $(dE/dt) = 50 \text{ mV/s}$.

torna más irreversible (el potencial del pico O_{C1} se desplaza a potenciales negativos), y aunque la contribución del hombro O_{C2} al perfil catódico disminuye éste no desaparece en su totalidad a valores altos de E_u .

Efectos igualmente interesantes se observan cuando la velocidad de barrido de potencial se cambia, manteniendo la amplitud de potencial a 1.00 V. En la Fig. 7 se puede observar que a medida que la velocidad de barrido se incrementa la contribución del pico anódico O_{A2} se hace más pronunciada sobre el perfil anódico completo y, simultáneamente, el hombro de corriente O_{C2} se desarrolla en el barrido inverso. Sin embargo, aun cuando la contribución de la especie responsable de la aparición de los picos O_{A3} y O_{C1} sigue siendo la predominante, la distribución de todas las especies oxigenadas de Au formadas en función de la velocidad de barrido, no puede ser estimada directamente de los voltamperogramas.

Estos resultados sugieren que cuando la amplitud de potencial y la velocidad de barrido cambian, se tiene que considerar que la monocapa de oxígeno formada sobre la superficie del electrodo de Au, esta constituida por al menos dos tipos de especies oxigenadas con diferente estequiometría Au/O.

4. DISCUSIÓN

Los resultados experimentales concernientes al depósito de Cu a subpotencial sobre electrodos de Au policristalino, revelan dos aspectos importantes:

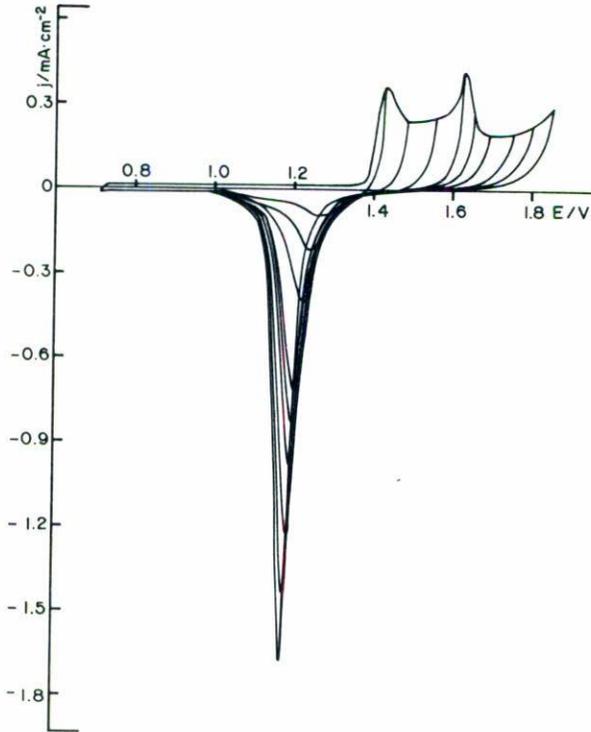


FIGURA 6. Voltamperogramas obtenidos a amplitud de potencial constante, 0.7–1.86 V, con variación en el límite superior de potencial, $1.43 \text{ V} \leq E_u \leq 1.86$, para el mismo electrodo de Au de la Fig. 5.

(a) El proceso de difusión sólida y/o formación de aleación puede ocurrir aun en la región de subpotencial, y no solamente en la región de sobrepotencial como ha sido reportado [17,24]; hecho que no es sorprendente en vista de la alta afinidad del Au por Cu. En la región de sobrepotencial, las condiciones de concentración de Cu, tiempo y, sobretodo, potencial de depósito favorecen marcadamente la ocurrencia de este tipo de procesos. Por tanto, es de esperar que en la región de subpotencial, $E_d > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$ y $[\text{Cu}^{2+}] \ll 1 \text{ M}$, dicho proceso sea preferencialmente dependiente del tiempo de depósito, como se observa en las Figs. 1a y 1b. Mantener el proceso de electrólisis por periodos prolongados de t_d , a un cierto valor de E_d dentro de la región de subpotencial, podría modificar significativamente las características superficiales del electrodo de Au. Debido a los pequeños valores de tiempo utilizados en otros trabajos ($t_d \leq 10 \text{ min.}$), el proceso secundario no había sido observado ni en superficies monocristalinas ni en policristalinas de Au [17,24]. Por consiguiente, concluimos que en tanto t_d se restrinja a los valores adecuados que minimizen dichos procesos, toda la carga involucrada en el proceso de oxidación será asociada únicamente a la desorción de adátomos de Cu.

Sobre esta base, podemos discutir el segundo resultado importante observado durante

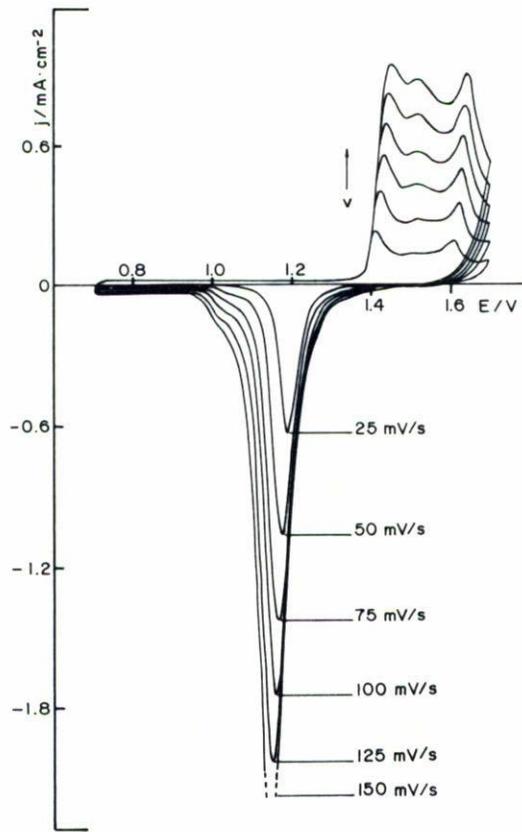


FIGURA 7. Efecto de la velocidad de barrido de potencial, (dE/dt) , sobre los perfiles de electroreducción de oxígeno del electrodo de Au de la Fig. 5. Amplitud de potencial constante, 0.70–1.70 V, y velocidad de barrido como se indica en la figura.

el análisis del proceso de deposición de Cu a subpotencial sobre electrodos de Au policristalino.

(b) La isoterma electroquímica Q_{Cu} vs. E_d mostrada en la Fig. 3, revela que la cantidad de Cu depositada alcanza una meseta de potencial alrededor de 0.23–0.25 V, la cual indica la formación completa de una monocapa. Tomando en consideración la diferencia en radios atómicos sustrato/adsorbato, $(r_{Au}/r_{Cu})^2 = 1.27$ [31], la carga de oxidación de adatomos de Cu asociada a la meseta ($Q_{Cu}^* = 207 \mu C$), y el área geométrica del electrodo de Au usado ($A_{geom} = 0.188 \text{ cm}^2$), se calcularon los parámetros de superficie correspondientes:

$$A_{real} = \frac{Q_{Cu}^{mc}}{nQ_{Au}^0} = \frac{Q_{Cu}^*(r_{Au}/r_{Cu})^2}{nQ_{Au}^0} = \frac{207 \mu C (1.27)}{2 \times 184 \mu C \text{ cm}^{-2}} = 0.712 \text{ cm}^2, \quad (1)$$

en donde n es el número de electrones involucrados en la descarga total de Cu sobre Au $\{Cu_{(soln)}^{2+} + 2e_{(Au)}^- \rightarrow Cu/Au\}$ y Q_{Au}^0 es el estándar convencional de carga para electrodos

de Au [2], recalculada para tomar en cuenta la naturaleza policristalina del electrodo. Del área geométrica y la real calculada en (1), se evaluó el factor de rugosidad de la superficie de Au:

$$f_{\text{Au}} = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{geom}}} = \frac{0.712 \text{ cm}^2}{0.188 \text{ cm}^2} = 3.76. \quad (2)$$

De estos últimos valores, se calculó una cantidad máxima de Cu depositada a 0.235 V de $1.9 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, en buena concordancia con el valor esperado para la formación de una monocapa metálica compacta [15]. El número total correspondiente de adatomos de Cu, es de $N(\text{Cu})_{\text{mc}} = 1.15 \times 10^{15} \text{ át. Cu cm}^{-2}$. Si suponemos una estequiometría Cu:Au = 1:1, justificable dado que $r_{\text{Cu}}(1.28 \text{ \AA}) < r_{\text{Au}}(1.44 \text{ \AA})$, sobre todos los planos cristalográficos de Au, entonces, el número de átomos de Au expuestos debe ser igual al de átomos de Cu en la monocapa, esto es, $N(\text{Au})_{\text{s}} = N(\text{Cu})_{\text{mc}}$. Por consiguiente, es posible asumir la formación de una monocapa compacta (1 × 1) de adatomos de Cu sobre la superficie de Au expuesta [17].

Es importante señalar también, que el comportamiento lineal observado en la isoterma electroquímica (Fig. 3) en la región de bajos recubrimientos, está fuertemente relacionado a la evolución del pico anódico I de la Fig. 2. La media anchura del pico I ($\delta_{1/2} = 75 \text{ mV}$) a $E_d = 0.380 \text{ V}$ es algo mayor que para un pico de Langmuir (45 mV), lo cual indica la existencia de interacciones repulsivas de baja intensidad entre adatomos de Cu, pero, debido a la naturaleza policristalina del electrodo de Au, el arreglo geométrico de la submonocapa de Cu no puede ser establecido. Sin embargo, se puede observar en la isoterma que hay un cambio de pendiente alrededor del 65% de la monocapa. Este cambio puede estar relacionado a la presencia del pico anódico II, el cual, ahora, podemos asociar a la oxidación de Cu débilmente enlazado a la superficie. Como se observa en la Fig. 2, la relación en magnitud del pico anódico II al pico anódico I se hace dependiente de E_d : para potenciales más positivos ($E_d \geq 0.38 \text{ V}$) el pico I es predominante sobre el pico II, mientras que a potenciales más negativos ($E_d \leq 0.38 \text{ V}$) el pico II se manifiesta por un incremento en $\delta_{1/2}$, o por la aparición de un hombro de potencial (curva g).

Por tanto, es posible asumir que el recubrimiento de la superficie de Au por adatomos de Cu fuertemente enlazados es alrededor del 65% de la monocapa, luego de lo cual la estructura inicial de la submonocapa cambia a una estructura más densa.

Una vez que los parámetros de superficie del electrodo de Au han sido establecidos por el depósito de Cu a subpotencial, se puede llevar a cabo una evaluación estimativa de la estequiometría Au/O a nivel de la monocapa.

El primer aspecto a considerar es la estructura multipicos de los perfiles anódicos y catódicos observados en la Fig. 4, para los procesos de electrosorción de oxígeno sobre los electrodos de Au policristalino.

La aparición de tres picos de corriente anódica bien definidos, entre 1.3 V y 1.7 V en la región de electroadsorción de oxígeno, sugiere la formación de tres tipos de especies oxigenadas de Au, las cuales se pueden asociar, razonablemente, a las estructuras AuOH_{ads} (O_{A1}), Au_2O (O_{A2}) y Au_2O_3 (O_{A3}) [9,14]. La primera especie se forma mediante un proceso de equilibrio rápido [14] y, por tanto, su pico de reducción sólo puede ser observado bajo condiciones rápidas de perturbación. Por consiguiente, debido a la baja velocidad de

barrido de potencial usada para la obtención del perfil potenciodinámico de la Fig. 4a, es muy posible que se favorezca la oxidación completa de las especies AuOH_{ads} hacia Au_2O y Au_2O_3 . La aparición de los picos catódicos $\text{O}_{\text{C}1}$ y $\text{O}_{\text{C}2}$ durante el barrido inverso de potencial, así como la obtención de una relación $Q_0^{\text{a}}/Q_0^{\text{c}}$ cercana a la unidad, apoyan esta suposición.

En la mayoría de trabajos publicados se ha supuesto que la especie oxigenada de Au más estable tiene la estructura Au_2O_3 , aun cuando la especie Au_2O presenta la mayor energía de enlace O–Au [14]. Sobre esta base, es posible asociar el pico de corriente catódica $\text{O}_{\text{C}1}$ al proceso de electroreducción de la especie Au_2O_3 , mientras que el hombro $\text{O}_{\text{C}2}$, el cual ocurre a valores de potencial más negativos, a la electroreducción de la especie Au_2O . Conforme el potencial de oxidación se hace más positivo, la contribución del hombro de corriente catódica $\text{O}_{\text{C}2}$ al perfil de electroreducción se hace menos importante y desaparece a $E_u \geq 1.7$ V. Esta observación sugiere que, a partir del potencial al cual ocurre el mínimo de corriente del perfil anódico (~ 1.7 V), la superficie de Au está cubierta por una capa de oxígeno adsorbido presentando una estequiometría esencialmente del tipo Au_2O_3 . Esta sugerencia está fuertemente apoyada por el pico simple de corriente catódica observado a 1.17 V en la Fig. 4a, el cual se torna altamente simétrico a partir de $E_u \geq 1.7$ V.

Ahora, tomando en consideración el factor de rugosidad de la superficie de Au calculado por el depósito de Cu a subpotencial, $f_{\text{Au}} = 3.76$, el grado de recubrimiento por oxígeno y las características de la monocapa formada pueden ser analizadas mediante la variación de la carga catódica con el potencial impuesto, durante el proceso de electroreducción de oxígeno.

Como se observa en la Fig. 4b, la curva Q_0 vs E_u no exhibe un valor límite al cual pueda ser calculada la carga asociada a la monocapa de oxígeno. Sin embargo, el punto de inflexión observado a 1.71 V, para el cual la pendiente (dQ_0/dE_u) alcanza su valor mínimo, sugiere la aproximación a una etapa de recubrimiento total por oxígeno. Para dicha etapa se ha estimado, por extrapolación, una carga catódica de $Q_0^{\text{mc}} = 1.90 \text{ mC cm}^{-2} \text{ geom}$. A 1.71 V, este valor de Q_0^{mc} puede considerarse como la cantidad de electricidad involucrada en la reducción (o formación si Q_0^{a} es usada) de una cantidad fija de Au_2O_3 . De aquí, el grado de recubrimiento por oxígeno puede ser calculado por medio de la ecuación [12,29].

$$\theta_0 = \frac{Q_0^{\text{c}}}{f_{\text{Au}} Q_{\text{Au}}^0} \quad (3)$$

Al punto de inflexión de la curva Q_0 vs E_u , un recubrimiento fraccional de 0.9 se ha obtenido para un valor de $Q_0^{\text{c}} = Q_0^{\text{mc}} = 1.90 \text{ mC cm}^{-2} \text{ geom}$.

Si tomamos en consideración que para una superficie de Au (111) una monocapa de Au_2O_3 representa un recubrimiento fraccional de tan sólo 0.6 [12], entonces, un valor de 0.9 parece razonable para un recubrimiento fraccional de una superficie de Au de naturaleza policristalina. Más aun, el área calculada para el electrodo de Au en cuestión por medio del valor de Q_0^{mc} , $0.645 \text{ cm}^2 \text{ real}$, es tan sólo 9 % menor que aquella calculada por el depósito de Cu a subpotencial, $0.712 \text{ cm}^2 \text{ real}$. Este hecho reafirma la validez del valor de 0.9 para θ_0 del electrodo de Au estudiado.

Ahora, asumiendo que la capa de Au_2O_3 no esta hidratada [27] podemos estimar el espesor medio de la misma mediante la relación [12,28,29]

$$d_{\text{Au}_2\text{O}_3} = \frac{Q_0^c}{6F} \frac{M_{\text{Au}_2\text{O}_3}}{f_{\text{Au}} \rho_{\text{Au}_2\text{O}_3}}, \quad (4)$$

en donde, $M_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 441 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 11.0 \text{ g cm}^{-3}$ [12] son el peso molecular y la densidad de la especie Au_2O_3 , respectivamente. Tomando los valores de $Q_0^{\text{mc}} = 1.90 \text{ mC cm}^{-2} \text{ geom}$ y $f_{\text{Au}} = 3.76$, calculados previamente, se ha estimado un valor de $d_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 3.5 \text{ \AA}$ para la capa de oxígeno formada a $E_u = 1.7 \text{ V}$, el cual concuerda aceptablemente con el valor esperado para una monocapa de oxígeno con estequiometría Au_2O_3 [28].

Es importante señalar que a pesar de la incertidumbre en el valor de $\rho_{\text{Au}_2\text{O}_3}$ [12,30], la relación (4) se ha aplicado exitosamente para estimar el espesor promedio de las capas de óxido formadas sobre superficies mono- y policristalinas de Au [12].

Por otro lado, cuando la amplitud de potencial aplicado y/o la velocidad de barrido de potencial son cambiadas durante los procesos de electro-sorción de oxígeno, se han observado algunas modificaciones en los perfiles potenciodinámicos correspondientes que merecen algunos comentarios.

Los voltamperogramas de las Figs. 5, 6 y 7 muestran claramente la fuerte dependencia de los perfiles potenciodinámicos con la amplitud de potencial y la velocidad de barrido de potencial. Las modificaciones observadas, parecen estar relacionadas con una mayor contribución de las especies Au_2O a la monocapa de oxígeno formada sobre la superficie de Au. Es probable que la variación de la amplitud de potencial origine modificaciones en la rugosidad superficial afectando, por tanto, los procesos de transformación de las especies oxigenadas de Au formadas. Adicionalmente, se puede observar en la Fig. 7 que cuando la velocidad de barrido de potencial se incrementa la contribución del pico $\text{O}_{\text{A}2}$ al perfil anódico se hace más pronunciada, sugiriendo que no toda la especie Au_2O se ha oxidado a Au_2O_3 . Entonces, de ser así, al límite de potencial al cual se da el mínimo de corriente en los perfiles anódicos, la superficie del electrodo estará cubierta por ambos tipos de especies oxigenadas: Au_2O y Au_2O_3 . Esta posibilidad se apoya en la persistencia del hombro de corriente $\text{O}_{\text{C}2}$, observado en los perfiles catódicos de la Fig. 7.

5. CONCLUSIONES

El tratamiento de los resultados experimentales obtenidos, muestran que es posible depositar una monocapa completa de adatomos de Cu sobre la superficie de Au estudiada. Si variables experimentales tales como la cantidad de metal depositada y el tiempo de depósito son cuidadosamente elegidas y controladas, entonces, la carga involucrada en la formación de la monocapa metálica puede ser usada para estimar los parámetros de superficie correspondientes, esto es, área real expuesta y factor de rugosidad.

La correlación del factor de rugosidad con los datos voltamperométricos obtenidos para el proceso de electro-sorción de oxígeno, proporciona un método directo para la evaluación de los parámetros característicos de la monocapa de oxígeno formada a las condiciones

apropiadas de potencial impuestos: grado de recubrimiento y espesor promedio. Los valores calculados, 0.9 y 3.5 Å, respectivamente, concuerdan bien con los esperados para una superficie de Au policristalina y una monocapa con estequiometría Au₂O₃.

La confiabilidad de estos resultados permite sugerir el uso del factor de rugosidad, calculado por depósito de Cu a subpotencial, como referencia electroquímica de caracterización superficial para electrodos de Au policristalinos.

Es importante señalar también, que el método desarrollado podría ser asimismo aplicable a otros electrodos metálicos en donde la falta de una referencia interna bien definida, monocapa de adatomos de hidrógeno y/o relación O/Me, hace difícil llevar a cabo una adecuada caracterización superficial *in situ*.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (0544/E9108 CONACYT) y del Instituto de Estudios Avanzados de la Universidad de las Américas - Puebla.

REFERENCIAS

1. R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **49** (1974) 217.
2. R. Woods, *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, New York (1976), Vol. 9, Cap. 1, p. 1.
3. G.G. Barna, S.N. Frank and T.H. Teherani, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 746.
4. D.A.J. Rand and R. Woods, *Analytical Chemistry* **47** (1975) 1481.
5. D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **31** (1971) 29.
6. M. Sotito, *C. R. Ser. C.* **274** (1972) 1776.
7. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* **50** (1974) 403.
8. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* **55** (1974) 291.
9. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* **65** (1975) 963.
10. H.A. Laitinen and M.S. Chao, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 726.
11. S.B. Brummer, and A.C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 1122.
12. D. Dickertmann, J.W. Schultze and K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.* **55** (1974) 429.
13. A. Hicking, *Trans. Faraday Soc.* **42** (1946) 518.
14. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* **59** (1975) 239.
15. D.M. Kolb, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Eds. H. Gerischer and C.W. Tobias, John Wiley, New York (1978), Vol. 11, p. 125.
16. J.W. Schultze and D. Dickertmann, *Surface Sci.* **54** (1976) 489.
17. H.O. Beckmann, H. Gerischer, D.M. Kolb and G. Lehmpfuhl, *Faraday Sympos.* **12** (1977) 51.
18. L. Blum, H.D. Abruña, J. White, J.G. Gordon II, G.L. Borges, M.G. Samant and O.R. Melroy, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 6732.
19. T.A. Twomey and D.M. Kolb, *38th Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Maastricht, The Netherlands (1978), p. 334 in Extended Abstracts Book.
20. O.I. Melroy, M.G. Samant, G.L. Borges, J.G. Gordon II, L. Blum, J.H. White, M.J. Albarelli, M. McMillan and H.D. Abruña, *Langmuir*, **4** (1988) 728.
21. G.D. Adzic and D.A. Scherson, *J. Electroanal. Chem.* **263** (1989) 421.
22. W.J. Lorenz, I. Moutzisz and E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **33** (1971) 121.
23. D.M. Kolb, M. Przasnyski and H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **54** (1974) 25.

24. J.C. Farmer, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2640.
25. A. Molenaar and B.C.M. Meenderink, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 574.
26. M.S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl and D.M. Kolb, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **91** (1987) 349.
27. J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **17** (1972) 451.
28. J.M. Otten and W. Visscher, *J. Electroanal. Chem.* **55** (1974) 1.
29. J.W. Schultze and K.J. Vetter, *Electrochim. Acta* **18** (1973) 889.
30. D.M. Kolb and J.D.E. McIntyre, *Surface Sci.* **28** (1971) 321.
31. B.J. Bowles, *Nature (London)* **212** (1966) 4156.
32. M.A. Quiroz, Y. Meas, E. Lamy-Pitara and J. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **157** (1983) 165.
33. M.A. Quiroz, Y. Meas, I. González, H. Vargas, E. Lamy-Pitara and J. Barbier, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 503.
34. M.A. Quiroz, L. Salgado and Y. Meas, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 435.
35. F. Lantelme and S. Belaidouni, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1225.
36. F. Lantelme and M. Chemla, *Z. Naturforsch.* **38a** (1983) 106.
37. Z.Q. Wang, Y.S. Li, C.K.C. Lok, J. Quinn and F. Jona, *Solid State Commun.* **62** (1987) 181.