

Deposición a Subpotencial de Cd sobre Au(111) Estudio STM *IN-SITU*

¹M.C. del Barrio, ¹S.G. García, ²C.E. Mayer y ¹D.R. Salinas

¹Inst. de Ing. Electroquímica y Corrosión, Dpto. de Ing. Química, Universidad Nacional del Sur,
Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

e-mail: ¹mcdb@uns.edu.ar, ¹sgarcia@criba.edu.ar, ¹dsalinas@uns.edu.ar

²Miembro de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

e-mail: ²cmayer@criba.edu.ar

RESUMEN

La deposición a subpotencial (*upd*) de Cd fue estudiada en el sistema Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻ mediante técnicas electroquímicas convencionales y microscopía STM. El proceso de *upd* de Cd se inicia a $E \leq 0$ mV, con formación de islas de estructura atómica (1x1), las cuales crecen y coalescen siguiendo un mecanismo de deposición capa sobre capa. A potencial constante la carga relacionada con la deposición de Cd aumenta con el tiempo de polarización debido a la formación de una aleación superficial Au-Cd. Se produce un proceso de interdifusión entre los átomos de Cd y Au, el cual provee nuevos sitios para la adsorción, facilitándose la formación continua de la aleación. De esta forma, la cantidad de Cd depositada a subpotencial no está limitada a una monocapa. En función del potencial y tiempo de polarización existe una transición de fase, sugiriendo la formación de diferentes fases de la aleación Au-Cd.

Palabras claves: Au(111), cadmio, STM, *upd*, aleación superficial.

ABSTRACT

The underpotential deposition (UPD) of Cd was studied in the system Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻ by conventional electrochemical techniques and scanning tunneling microscopy (STM). The Cd UPD process is initiated at $E < 0$ mV, with the formation of islands of a (1x1) atomic structure on the Au(111) substrate. These islands grow and coalesce following a layer by layer mechanism. At a constant potential, the charge related with the Cd deposition increases with the polarization time due to the formation of a Au-Cd surface alloy. An interdiffusion process takes place between Au and Cd atoms, which provides new sites for the Cd adsorption and thus facilitating the continuous alloy formation. Therefore, the Cd amount deposited at underpotentials is not limited to one monolayer. Depending on the potential and the polarization time a phase transition occurs, suggesting the formation of different phases of the Au-Cd alloy.

Keywords: Au(111), cadmium, STM, *upd*, surface alloy.

1 INTRODUCCIÓN

La electrodeposición metálica constituye un fenómeno de formación de fase, siendo uno de los procesos más sensibles a la estructura del sustrato. Este proceso de formación de fase y el de su disolución ocurren por reacciones de adsorción/desorción, y mecanismos de nucleación y crecimiento, permitiendo obtener, en forma controlada, películas delgadas y uniformes, siendo una de las tecnologías más importantes para este fin. En este sentido, la deposición a subpotencial (*upd*) de metales sobre sustratos diferentes provee superficies modificadas ordenadas, con propiedades adecuadas para su utilización en electrocatálisis, electrodeposición de aleaciones, etc.

Un aspecto importante de la deposición electroquímica de fases metálicas sobre sustratos sólidos distintos del metal a depositar, es la formación previa de fases metálicas de baja dimensionalidad (0D, 1D, 2D), pudiéndose observar dichas fases mediante la técnica de Microscopía por Efecto Túnel (STM). La misma permite analizar además, los procesos atómicos individuales mediante la observación de los cambios locales en la estructura y morfología superficial.

En muchos de los sistemas que presentan el fenómeno de *upd* se produce la rápida interdifusión de los átomos superficiales, lo que favorece la formación de aleación superficial, siendo el sistema Au(hkl)/Cd, uno de ellos.

En el presente trabajo se estudió el proceso de deposición a subpotencial de Cd en el sistema Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻, empleando técnicas electro-químicas convencionales y Microscopía STM *in-situ*, con el objetivo de analizar la región de subpotenciales donde comienza a evidenciarse el fenómeno de aleación superficial y caracterizar la morfología de los depósitos formados.

2 EXPERIMENTAL

Las soluciones de trabajo fueron, para la caracterización del sustrato 5 mM H₂SO₄ + 0.1 M Na₂SO₄ y para los estudios de adsorción/desorción de Cd, 1 mM CdSO₄ + 5 mM H₂SO₄ + 0.1 M Na₂SO₄, ambas desoxigenadas con nitrógeno previo a cada experiencia.

Como electrodo de trabajo se empleó un monocristal de oro de orientación (111) y diámetro $\phi = 0,4$ cm. La superficie de este electrodo fue preparada por pulido mecánico con pastas de diamante y pulido electroquímico en solución de iones cianuro.

Para las experiencias electroquímicas convencionales se utilizó un potenciostato/galvanostato EG&G PAR Modelo 273A. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s. En este caso se empleó una celda electroquímica de tres bocas con electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado (SSE) y contraelectrodo de Pt.

En las experiencias STM *in-situ* se utilizó un microscopio ECSTM Nanoscope III (Digital Instruments Inc.). Como electrodo de quasi- referencia y contraelectrodo se emplearon alambres de Pt. Las sondas fueron de Pt-Ir.

Todos los potenciales se encuentran referidos al SSE.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Experiencias Electroquímicas

En la Figura 1 se muestran los voltagramas correspondientes a los sistemas: Au(111)/SO₄²⁻ y Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻. En la solución sin cadmio el voltagrama registrado muestra las singularidades típicas de este sustrato [1,2], con una zona muy extensa de doble capa y picos amplios relacionados con la adsorción de aniones. A potenciales $E \geq 600$ mV se inicia el proceso de oxidación del sustrato.

El proceso de *upd* de Cd sobre Au(111) se observa claramente en la zona de potenciales $-1000 \leq E/mV \leq -400$. En concordancia con resultados de otros autores [3,4] el voltagrama presenta dos picos de adsorción A₂, A₃, previo a la deposición masiva, y dos de desorción D₂, D₃. Sin embargo, a mayores subpotenciales, $-400 \leq E/mV \leq 200$, puede notarse un ligero aumento en la carga circulada, en relación con la registrada en la solución sin Cd, así como un tercer pico de desorción D₁, el cual se solapa con los picos relacionados a la adsorción de aniones. Por otro lado, el ciclado continuo en la zona $-1000 \leq E/mV \leq 200$ origina espectros que varían con el número de ciclados (Figura 2), lo que indicaría la existencia de procesos irreversibles relacionados con la formación de la aleación superficial.

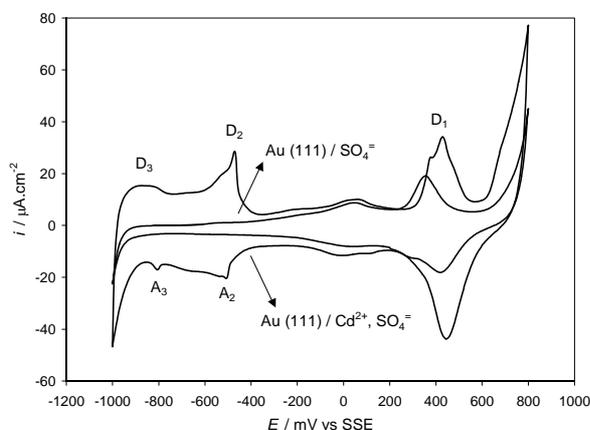


Figura 1: Voltagramas correspondientes a los sistemas Au(111)/SO₄²⁻ y Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻, $|dE/dt|=50$ mV.s⁻¹

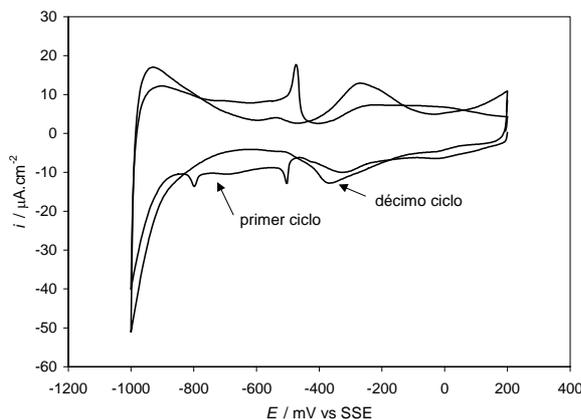


Figura 2: Sistema Au(111)/Cd²⁺,SO₄²⁻. Variación del voltagrama cíclico con el número de ciclados.

Con el objeto de determinar la región de subpotenciales en la cual se inician los procesos de no-equilibrio relacionados con la formación de la aleación superficial Au-Cd, se efectuaron experiencias de polarización del sustrato a distintos subpotenciales E_k , durante distintos tiempos, realizando luego un barrido de potencial en sentido anódico a fin de remover el Cd depositado, mientras se obtuvo el registro i vs E . Posteriormente, se determinó por integración la carga total circulada, la cual se encuentra directamente relacionada con la cantidad de Cd depositada. Los espectros de desorción (Figura 3) muestran que el pico D₁ aumenta con el tiempo de polarización para potenciales $E_k \leq 0$ mV. Estos resultados indican que la formación de la aleación superficial Au-Cd se produce ya a ese valor alto de subpotencial, y que el pico D₁ está relacionado con la disolución de esa aleación. A medida que el potencial E_k al cual es polarizado el electrodo se hace más catódico, aparecen otros picos de desorción durante el subsecuente barrido anódico, en función del tiempo de polarización, indicando la formación de fases diferentes durante el proceso de aleación superficial.

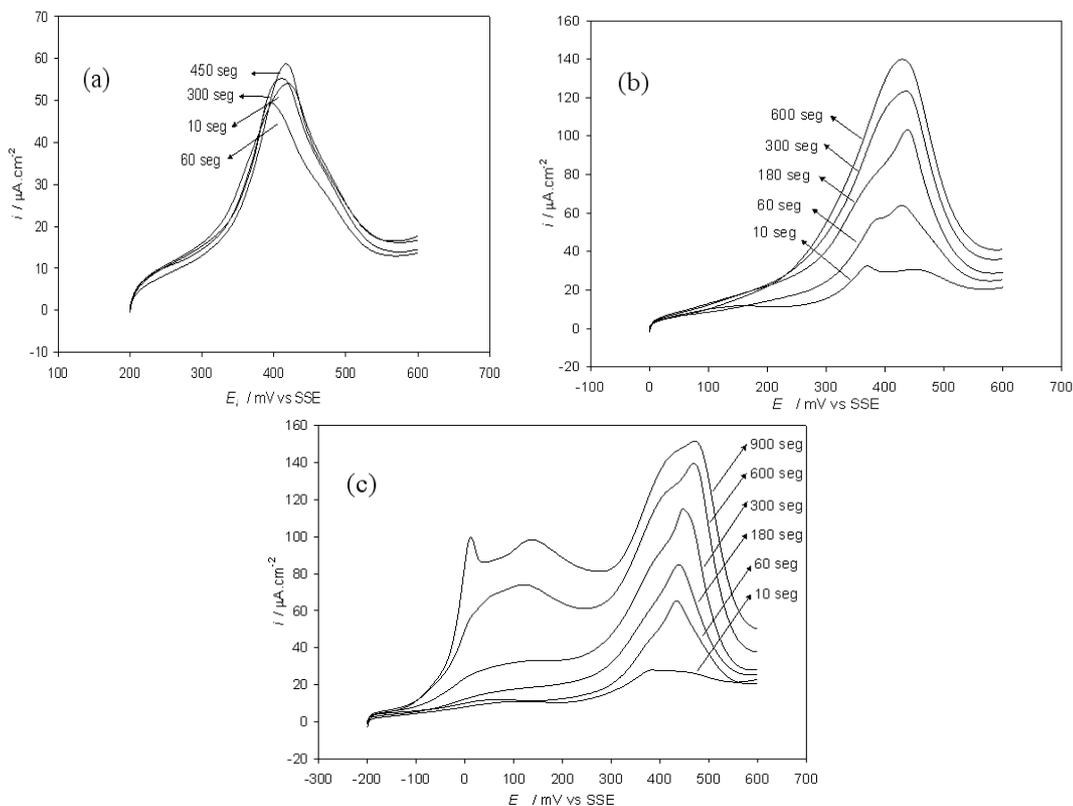


Figura 3: Espectros de desorción, a 50 mV/s, del sistema Au(111)/Cd²⁺, SO₄²⁻.
(a) $E_k = 200$ mV, (b) $E_k = 0$ mV y (c) $E_k = -200$ mV.

En la Figura 4 se muestra que la carga Δq sigue una relación lineal con $t^{0.5}$, lo que indica que la cinética de formación de la aleación Au-Cd está controlada por difusión del Cd en la matriz de Au bajo condiciones de difusión semi-infinita [5,6]. Sin embargo, en la medida que los valores de E_k son más negativos se observa una transición de fase, lo que se deduce de los dos comportamientos lineales registrados para un mismo E_k , uno para tiempos relativamente cortos y otro a tiempos de polarización más largos. De todas formas, aún para tiempos cortos de polarización, la pendiente es elevada, lo que se puede relacionar con la existencia de un proceso de "turn-over" [7], dado que el recubrimiento de Cd, proporcional a la carga registrada, rápidamente alcanza la monocapa y la supera. Esto también se correlaciona con la aparición de otros picos anódicos. Ambos resultados indican la formación de diferentes fases de la aleación [6].

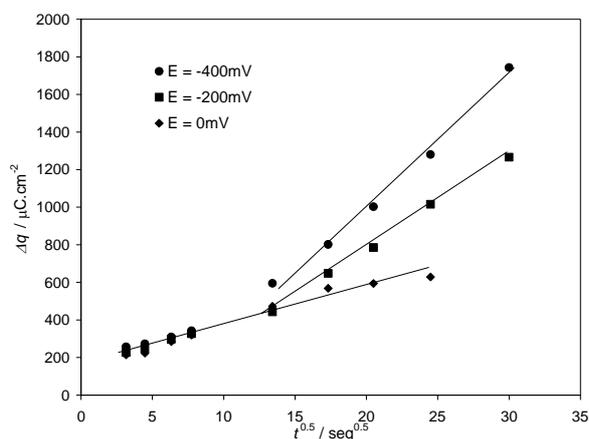


Figura 4: Cinética de formación de la aleación Au-Cd.

3.2 Experiencias por STM in-situ

La caracterización por STM-*in situ* del sustrato en solución libre de iones Cd^{2+} , muestra que la superficie está formada por terrazas planas (Figura 5), de altura monoatómica (Figura 6).

Imágenes obtenidas a mayor magnificación muestran una estructura atómica superficial de tipo hexagonal, con espaciado interatómico de $0,29 \pm 0,01$ nm, la cual corresponde a la estructura Au(111)-(1x1).

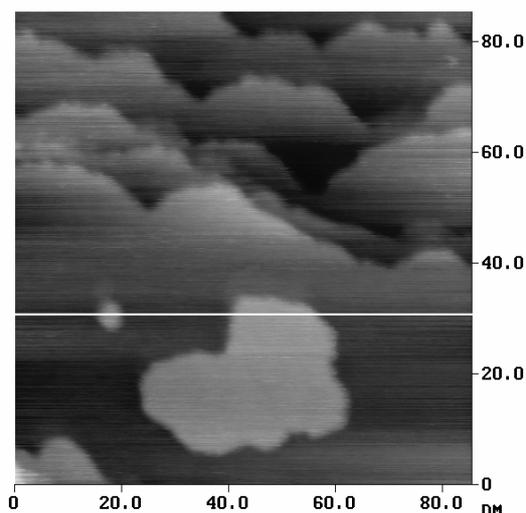


Figura 5: Imagen STM-*in situ* de la superficie del sustrato Au(111) obtenida en solución libre de iones Cd. $E = 300\text{mV}$.

A subpotenciales suficientemente positivos se pueden observar estructuras expandidas posiblemente relacionadas con la adsorción de aniones, como se ve en las Figura 7 y 8.

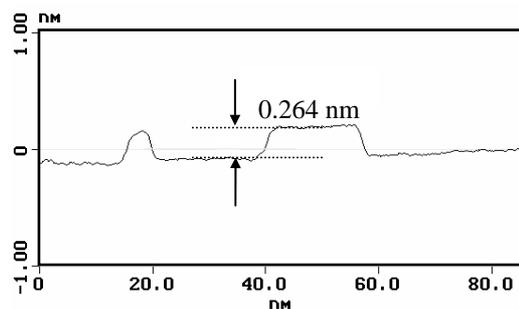


Figura 6: Corte transversal realizado sobre la línea indicada en la Figura 5.

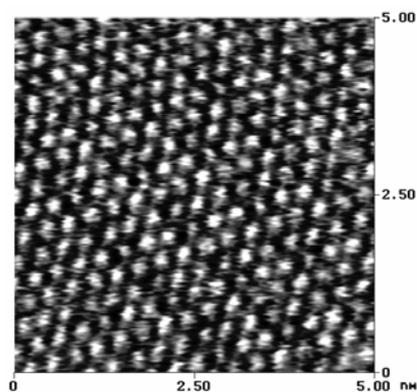


Figura 7: Imagen STM-*in situ*, mostrando la estructura atómica del sustrato en el sistema Au(111)/SO₄⁻. $E = 300\text{mV}$.

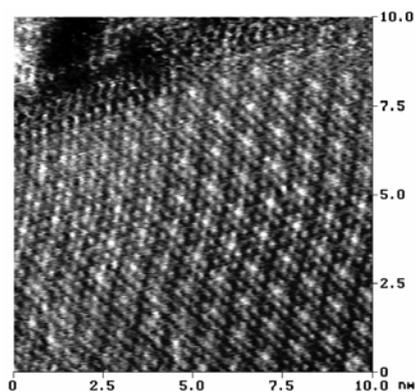


Figura 8: Imagen STM-*in situ*, mostrando la estructura atómica expandida del sustrato en el sistema Au(111)/SO₄⁻. $E = 300\text{mV}$.

La caracterización en solución conteniendo iones Cd²⁺ muestra que a potenciales $E \leq 0$ mV se inicia el proceso de deposición de Cd, con formación de islas bidimensionales de altura monoatómica, las cuales crecen y coalescen a potencial constante (Figura 9). La estructura atómica de estas islas muestra un espaciado interatómico de $0,29 \pm 0,01$ nm lo cual correspondería a una estructura (1x1) de Cd. De todos modos, dado que en esta zona ya se forma la aleación Au-Cd, resulta difícil conocer si la isla formada es de Cd o está conformada con átomos de Au y de Cd, dado que el diámetro atómico de ambos es similar.

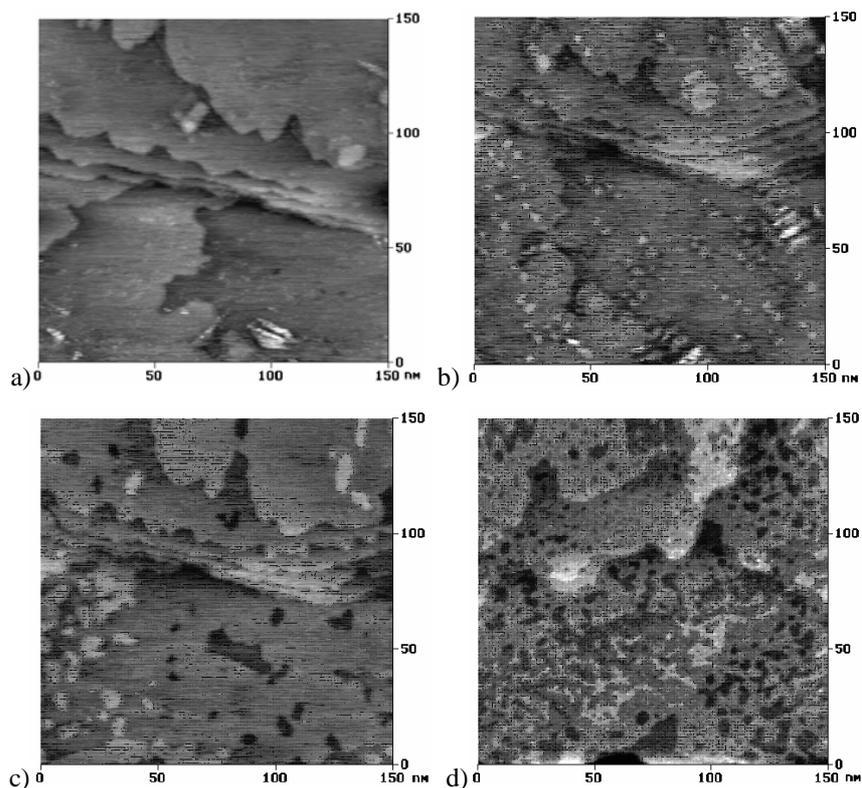


Figura 9: Evolución de la morfología superficial durante el proceso de deposición-disolución de Cd sobre Au(111) (a) $E = 0$ mV, (b) $E = -200$ mV, $t = 450$ seg., (c) $E = -200$ mV, $t = 1050$ seg., (d) $E = 400$ mV.

Por otro lado existen controversias acerca del rol ejercido por los aniones SO_4^- durante este proceso. Algunos autores sostienen que los aniones podrían ser co-adsorbidos con el Cd durante el proceso de *upd*.

Finalmente, la Figura 9 muestra que luego del proceso de adsorción del Cd, la posterior polarización del electrodo a potenciales anódicos produce numerosos huecos e islas de altura monoatómica sobre la superficie. Este comportamiento durante la desorción es una prueba más de que el Cd ha alcanzado zonas más profundas del electrodo durante el proceso de aleación superficial.

4 CONCLUSIONES

En el sistema $\text{Au}(111)/\text{Cd}^{2+}$, SO_4^- el proceso de *upd* de Cd se inicia a $E \leq 0$ mV, con formación de islas de estructura atómica (1x1), las cuales crecen y coalescen siguiendo un mecanismo de deposición capa sobre capa. A potencial constante, $E \leq 0$ mV, la deposición de Cd se incrementa gradualmente con el tiempo de polarización, lo que es atribuible a la formación de aleación superficial. A través de un proceso de interdifusión, los átomos de Au, que se encuentran debajo de los átomos de Cd inicialmente adsorbidos, se moverían hacia la superficie, proveyendo nuevos sitios para la adsorción de otros átomos de Cd. Este proceso facilita la formación continua de la aleación. De esta forma, la cantidad de Cd depositada a subpotencial no está limitada a una monocapa.

En función del potencial y tiempo de polarización existe una transición de fase, indicando la posibilidad de formación de diferentes fases de la aleación Au-Cd.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur la financiación del presente trabajo. M.C.d.B. agradece al CONICET el otorgamiento de una Beca Doctoral.

6 REFERENCIAS

- [1] ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B.E., HAMELIN, A., *et al*, “Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 228, pp. 429-453, 1987.
- [2] MROZEK, P., HAN, M., SUNG, E.Y., *et al*, “Sulfate adsorption on a Au(111) electrode studied by AES, CEELS, LEED and cyclic voltammetry”, **Surface Science**, 319, pp. 21-33, 1994.
- [3] HSIEH, S.J., GEWIRTH, A.A., “Nitrate Reduction Catalyzed by Underpotentially Deposited Cd on Au(111): Identification of the Electroactive Surface Structure”, **Langmuir**, 16, pp. 9501-9512, 2000.
- [4] NIECE, B., GEWIRTH, A.A., “Potential-Step Chronocoulometric and Quartz Crystal Microbalance Investigation of Coadsorbed Cadmium and Sulfate on Au(111) Electrodes”. **Langmuir**, 13, pp. 6302-6309, 1997.
- [5] VIDU, R., HARA, S., “Surface alloying at the CdAu(100) interface in the upd region. Electrochemical studies and in situ EC-AFM observation”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 475, pp. 171-180, 1999.
- [6] BUDEVSKY, E., STAIKOV, G., LORENZ, W.J., “Electrochemical Phase Formation and Growth”, **VCH**, Weinheim, 1996.
- [7] VIDU, R., HARA, S., “Diffusion at Au(100)/Cd²⁺ interface during electrodeposition”, **Surface Science**, 452, pp. 229-238, 2000.