

La Deposición a Subpotencial de Hidrógeno sobre Oro Policristalino

Underpotential Deposition of Hydrogen on Polycrystalline Gold

G.M. Sustersic, D. Moreno y A.E. Von Mengershausen

Univ. Nacional de San Luis, Fac. de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales, 25 Mayo N° 384, (5730) Villa Mercedes, San Luis-Argentina

[Dirección para correspondencia](#)

Resumen

El objetivo de este trabajo es demostrar la presencia de hidrógeno adsorbido a subpotencial (H UPD) sobre oro. La aplicación de una perturbación de potencial triangular, conduce a la aparición de máximos de corriente catódica/anódica que corresponden a la adsorción/desorción de hidrógeno a potenciales menos negativos que los de la reacción de evolución de hidrógeno. Los distintos máximos de corriente corresponden a la adsorción de hidrógeno sobre plano cristalinos diferentes. La presencia de hidrógeno atómico se demostró químicamente por reducción del ión plata. El resultado sugiere que el hidrógeno difunde dentro del metal y se adsorbe cuando las velocidades de difusión hacia adentro y hacia fuera se igualan. Las imperfecciones cristalinas superficiales, consecuencia de las deformaciones producidas por el trabajo en frío no eliminadas completamente por el tratamiento térmico, favorecen la difusión en ambas direcciones. Se propone el papel de H UPD como mediador en reacciones de reducción orgánicas.

Abstract

The purpose of this work is to demonstrate the presence of underpotential hydrogen adsorbed (H UPD) on gold. The application of a triangular potential disturbance leads to the appearance of cathodic/anodic current peaks that represent electrochemical hydrogen adsorption/desorption at less negative potentials than those producing the hydrogen evolution reaction. The different current peaks correspond to the adsorption of hydrogen on different crystalline planes. The presence of adsorbed atomic hydrogen is chemically demonstrated by reduction of silver ion. The results suggest that the hydrogen diffuses inside the metal and adsorbs when the inward and outward diffusion velocities become equivalent. The surface crystalline imperfections, which are consequence of the cold working deformations not totally eliminated by the thermal treatment, favor diffusion in both directions. A role for the H UPD as mediator in organic reduction reactions is proposed.

Keywords: *underpotential deposition, hydrogen adsorption, polycrystalline gold, adsorption*

INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado la adsorción de hidrógeno a so-brepotencial sobre oro policristalino. En dichos trabajos se activaba la superficie del oro con un tratamiento de onda de potencial mediante voltametría cíclica lineal entre 1.16 y 1.75 V. Es-te tratamiento confiere a la superficie actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno. El hidrógeno producido se electrooxida dando una corriente anódica entre 0.02V y 0.68 V. La presencia de los átomos de hidrógeno se ha demostrado químicamente por su capacidad de reducir al ion plata ([Córdova et al., 1979](#); [Martins et al., 1987](#)).

Al parecer, la respuesta corriente/potencial del oro a una perturbación de potencial triangular en el electrolito ácido, no tiene ninguna contribución que pueda atribuirse a la H UPD. Hay una región amplia de potencial (la de la estabilidad termodinámica del agua) en que se observan sólo "corrientes capacitivas." Sin embargo, [Rand y Woods \(1972\)](#) mencionaron la presencia de hidrógeno adsorbido sobre oro por encima de los potenciales donde se desprende el hidrógeno gaseoso y, en muy pequeña cantidad. Por este motivo, son necesarias escalas muy expandidas para observar las contribuciones de adsorción y desorción de hidrógeno superpuestas a la corriente de carga de doble capa ([von Mengershausen et al., 1999](#)).

Si la capacidad de la doble capa eléctrica fuese constante, el voltamperograma resultante de la aplicación de una onda de potencial triangular debería ser un rectángulo. En la práctica, este rectángulo no se observa. Las desviaciones del voltamperograma rectangular se deben a cambios en la capacidad de la doble capa por causa de la adsorción de aniones y de la reconstrucción superficial que suele acompañar a la adsorción. Las desviaciones también pueden ser originadas por la superposición de corrientes farádicas pseudocapacitivas originadas por la adsorción de sustancias provenientes del medio electrolítico.

El objetivo del presente trabajo es mostrar resultados experimentales que demuestran la existencia de H UPD sobre oro, establecer las condiciones en las cuales la H UPD sobre oro no es despreciable y proponer su papel como mediador en reacciones orgánicas de reducción ([Mallea et al., 1994](#)).

EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental consistió en tres celdas: la electroquímica la química y la de enjuague. La celda electroquímica era un vaso de vidrio pyrex con dos compartimentos. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo reversible de hidrógeno en un compartimento separado del principal. Una chapa de oro (de 1mm de espesor y de aproximadamente 9 cm² de área aparente, Good Fellow 99,99%) se usó como electrodo auxiliar. Un alambre de oro (de 3 cm de longitud y 1mm de espesor) se utilizó como electrodo de trabajo. La pureza del oro era de 99.99%. El área real del electrodo se determinaba por el método de [Michri et al. \(1972\)](#). La celda electroquímica y la celda de enjuague contenían solución

de ácido sulfúrico que se desgasificaba con nitrógeno cuatro bandas. La celda química contenía $\text{AgSO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ disuelta en ácido sulfúrico 0.5M y también se desgasificaba con nitrógeno de la misma calidad. Se utilizó para la reacción entre el H UPD y el ión Ag^+ . La experiencia de disolución electroquímica (stripping) demostró la presencia de plata metálica sobre la superficie.

Las experiencias se realizaron en condiciones en las cuales los resultados eran independientes del tiempo de exposición a la atmósfera. El tiempo de exposición no pasaba de 15 segundos, mientras que los cambios en los resultados aparecían para tiempos mayores de cinco minutos. Las drogas utilizadas eran marca Merck y las soluciones se prepararon con agua tridestilada.

El dispositivo electrónico consistió en un generador de función rampa marca LYP conectado con un potencióstato de la misma fábrica. La respuesta corriente/potencial se registró con un registrador Allen. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

El electrodo de trabajo se pulía cuidadosamente, se lo enjuagaba con mezcla sulfonítrica y agua tridestilada. Luego, se lo trataba a la llama. Una vez frío se lo enjuagaba de nuevo como antes y se lo introducía en la celda electro-química la cual se sometía a una onda triangular repetitiva entre 0,1 y 1,7 V a 0,2 V/seg hasta obtenerse un registro reproducible ([Sustersic et al., 2002](#)) Este tratamiento es necesario para los electrodos trabajados en frío (trefilado, laminado y pulido) ya que el flameado sólo no es suficiente para eliminar la deformación de los cristales en la superficie.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la [fig.1](#) se observan voltamperogramas de barridos cíclicos de potencial en dirección catódica entre un potencial fijo $E_i = 1.3 \text{ V}$ y un potencial E_c , que disminuye gradualmente. En el voltamperograma resultante, aparecen dos ondas de corriente catódica (I y III, a 0.8 y 0.32 mV respectivamente) y dos ondas de corriente anódica (II y IV a 0.4 y 0.88 V respectivamente). La figura 1 muestra cómo, cuando la amplitud del barrido aumenta en el sentido negativo, definiéndose la onda I, se insinúa una onda de corriente anódica, II, complementaria con la I. El mismo comportamiento se observa con la cupla de picos III/IV. Además, una pequeña contribución de corriente anódica, que se denomina V, se insinúa en los últimos ciclos del voltamperograma. Otra pequeña onda de corriente catódica se observa a 1,08 V (se indica con VI). La corriente anódica, aparentemente complementaria se señaló con VII. (En la [figura 2](#) la corriente en la región de potencial VII se define claramente como un pico de corriente anódica). Para confirmar que las ondas I y II son una cupla, debe demostrarse que el producto de la reducción en I se oxida en II. Para confirmar que las ondas III y IV son complementarias, debe demostrarse que el producto de reducción en III se oxida en IV y así sucesivamente. Los resultados de estas experiencias se muestran en las [figuras 2 y 3](#). En la [figura 2](#) puede observarse el efecto del tiempo de electrólisis a 0.1 V. Más larga la electrólisis, mayor es la corriente de los picos IV, V, II y VII.

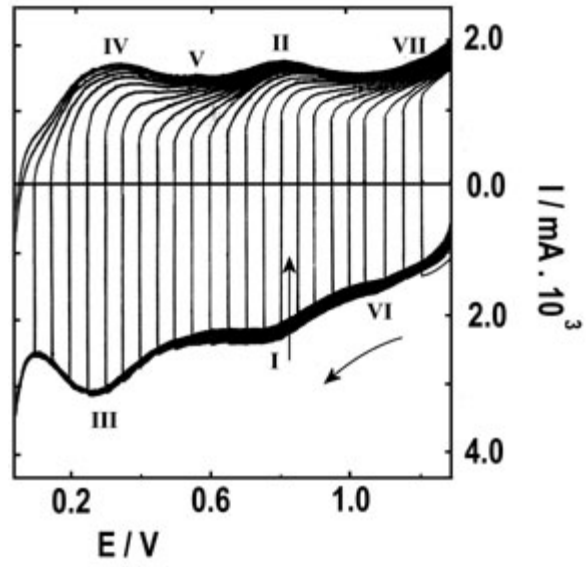


Fig1: Relaciones E/I obtenidos con el electrodo de oro barriendo entre 1.3V y E_c que disminuye gradualmente 40 mV/sec. 25°C.

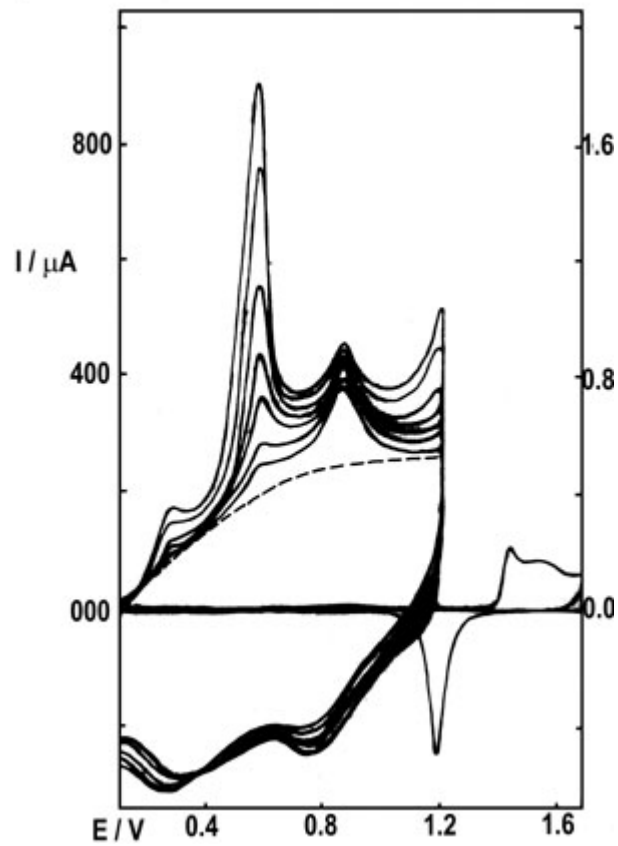


Fig. 2: Voltamperogramas obtenidos con el electrodo de oro policristalino con diferentes tiempos de electrólisis a 0.1 V. De abajo hacia arriba el tiempo es: 0.5; 1; 5; 10; 20; 40 y 60 min. 40 mV / sec. 25°C. La línea punteada es la línea base supuesta en ausencia de contribuciones farádicas.

La contribución más alta es la del pico V. Para las electrólisis más largas, aparece un hombro en la onda de corriente catódica, a 0.45 V (Fig 2). En la figura 3 se muestran los resultados de las electrólisis de 20 minutos a 0,55 V y a 0,9 V. En ambos casos la capacidad de la doble capa es menor en el caso de la superficie con hidrógeno adsorbido que en el caso de la superficie descubierta. Con la electrólisis a 0,55 V crece la altura del pico II y aparece la onda VII. Con la electrólisis a 0,9 V aparece la onda VII. En la figura 4 se muestra la gráfica de la carga de oxidación total en función del tiempo de electrólisis a 0.1 V. La carga tiende a un valor límite de 0.2 mC.cm⁻². Este valor es la mitad de la carga necesaria para recubrir la superficie con una monocapa de oxígeno (Michri et al., 1972). Las corrientes máximas de los picos de corriente IV, V, II y VII (obtenidas mediante deconvolución) dependen linealmente de la velocidad de barrido, v , (fig. 5). Además, las densidades de carga de los picos IV, V, II y VII son casi independientes de v . Los potenciales de los máximos no cambian con v .

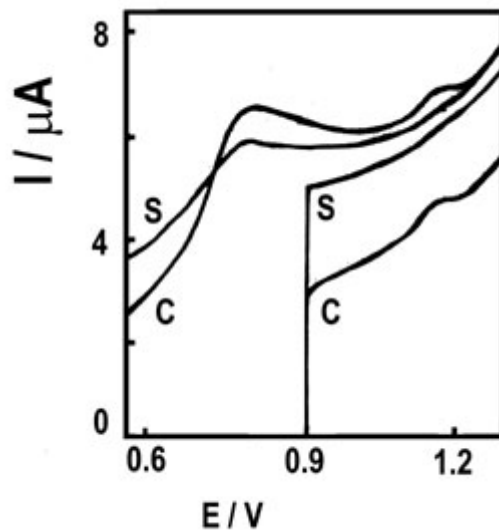


Fig. 3: Voltamperogramas con electrólisis previa(c) a 0.55 V (izquierdo) y 0.9 V (el derecho) y sin electrólisis (s) 40 mV/sec. 25°C.

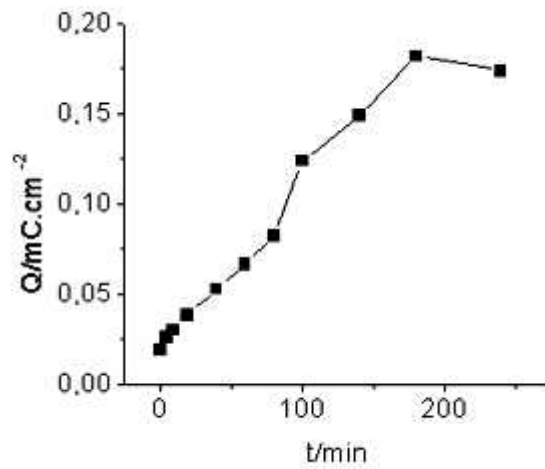


Fig. 4: La carga de oxidación del hidrógeno adsorbido vs. el tiempo de electrólisis a 0,1 V.

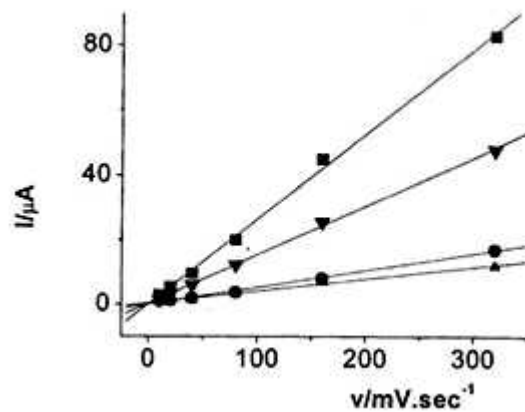


Fig. 5: Gráfica de la corriente de pico vs. v. Triángulos hacia arriba: pico IV. Cuadrados: Pico V. Triángulos hacia abajo: pico II; Círculos: Pico VII .

Estas son características de una reacción de adsorción-desorción reversible ([Srinivasan y Gileadi, 1966](#)). La agitación de la solución no influye sobre la altura y la forma de los picos. Ésta es otra evidencia de su naturaleza pseudocapacitiva. También es una evidencia de la naturaleza fuerte de la ligadura hidrógeno-metal.

La existencia de varios picos indica la adsorción de hidrógeno sobre sitios con diferente energía de adsorción. Se repitió este estudio con superficies orientadas preferentemente ([Perdriel et al., 1986](#)). El plano (100) es aquel cuya densidad atómica es la más alta. Luego, la energía de adsorción debe ser la mayor y el potencial al cual el hidrógeno adsorbido se oxida, el más alto. En la práctica es lo que ocurre: sobre la superficie orientada preferentemente según el plano 100, el pico más alto es el VII. El pico II predomina sobre la superficie con orientación preferida (111). El máximo V es el más alto cuando la orientación preferida es la (110). Este es el plano cuya densidad atómica es la más baja de los tres hasta aquí mencionados. Se supone que la onda IV corresponde a la adsorción sobre el plano (210) que tiene una densidad atómica aún menor que el (110).

Por encima de 0.9 V se empieza a formar el óxido incipiente hidratado (IHO) ([Burke, 1994](#); [Burke y O'Leary 1989](#); [Burke et al., 1989](#)). Si se aplica un potencial constante de 0.9 V y se registra el correspondiente cronoamperograma ([Moreno et al., 2003](#)) la corriente inicial es anódica. Sin embargo, en pocos segundos cae a cero y se vuelve catódica. Este comportamiento se debe a que ocurren dos reacciones complementarias como en una corrosión metálica. La reacción anódica puede ser la formación de IHO mientras la catódica la adsorción de hidrógeno. Según [Burke \(1994\)](#), el IHO se forma en los sitios de coordinación baja.

El electrodo con el hidrógeno atómico adsorbido a diferentes potenciales se ha sumergido en una solución de sulfato de plata para permitir la reacción con el ion Ag^+ .

El resultado de la experiencia de disolución electroquímica de la plata depositada puede verse en la [fig. 6](#). Las curvas 1 y 4 indican que sobre la superficie del electrodo existen la plata cristalina (3D) y la Ag UPD. Los picos a 1,18 y a 0,69 V corresponden a ambos tipos de deposición respectivamente ([Subramanian, 1981](#); [Schober y Diecker, 1983](#)). El pico a 0,69 V presenta un hombro lateral en *ca.* 0,77 V. La carga anódica completa ([tabla 1](#)) no excede la correspondiente a la monocapa. La plata cristalina se encontró en los casos en que el potencial al cual se deposita el hidrógeno alcanza un valor tan bajo como 0.1 V a pesar de que la carga total es menor que la correspondiente a una monocapa. Entonces, es probable que la difusión superficial de los átomos de plata sea el paso determinante de la cristalización de la plata. Para que esto ocurra no es necesario que la superficie esté recubierta por una capa completa de átomos de plata. Como el potencial de disolución es una medida de la energía de adsorción del átomo de plata, es la plata depositada a subpotencial la que debe disolverse al potencial más alto. En la curva 2, el agudo pico a 1.18 V tiene el potencial más alto. Sin embargo, tiene superpuesta una contribución cuyo potencial es más bajo. Mediante una deconvolución, se puede obtener la carga del pico principal. Esta corresponde a una monocapa de átomos de plata (0.2 mC/cm^2). Entonces, la corriente superpuesta es debida a un depósito cristalino envejecido.

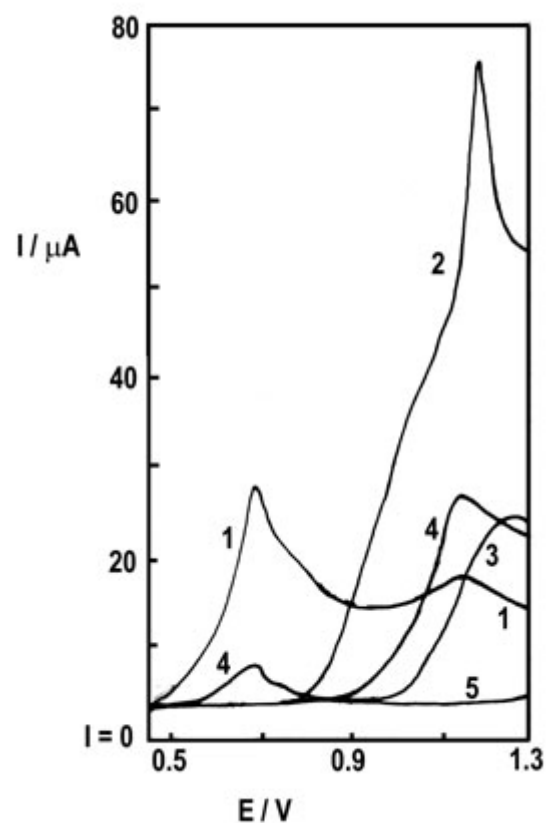


Fig. 6: Registros de electrooxidación de la plata depositada por reacción con el hidrógeno atómico adsorbido y el ion Ag^+ (tabla 1).

Tabla 1: Cargas de disolución de la plata (mC/cm^2) depositada

Curva	E/V	Horas	Total	UPD	3D
1	0.10	4	0.18	0.10	0.8
2	0.55	12	0.28	0.20	0.80
3	0.9	15	0.05	0.05	0.00
4	0.1-1.3*	3*	0.09	0.08	0.01
5	-	-	-	-	-

para tres horas de electrólisis. Para tiempos mayores se encuentran cargas que superan la monocapa ([tabla 1](#), filas 2 y 3). La reacción de reducción del ion Ag^+ ocurre con la relación 1:1, y por lo tanto la carga de la plata disuelta corresponde a la cantidad de átomos de hidrógeno depositados. En la [tabla 1](#) se ve que, para tiempos largos, la carga de plata disuelta supera la de una monocapa. Entonces, hay que admitir que el hidrógeno se acomoda en algún otro lugar que no sea la superficie. Es bien conocido que el hidrógeno atómico se encuentra fuertemente adsorbido sobre metales nobles y que no forma multicapas. Entonces, no cabe otra posibilidad que la difusión del hidrógeno atómico hacia el interior del metal. Este hecho ha sido mostrado previamente ([Córdova et al., 1979](#); [Martins et al., 1987](#)).

El tiempo que tarda en formarse una capa completa o parcial sobre la superficie, es el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio entre el hidrógeno adsorbido y el absorbido. Cabe aquí comparar este comportamiento con el del hidrógeno adsorbido sobre platino. Sobre este metal, la difusión del hidrógeno atómico hacia el interior del metal no está favorecida ya que basta un barrido de potencial para formar una monocapa de hidrógeno adsorbido y otro en dirección inversa para oxidar dicha capa. Sobre oro, en cambio, el hidrógeno atómico difunde hacia el interior del metal y se necesita un tiempo para alcanzar el equilibrio entre el hidrógeno en el interior y el hidrógeno adsorbido. Por este motivo, para cubrir la superficie con una monocapa, no basta un barrido de potencial, sino al menos tres horas de electrólisis.

Debe aclararse que el registro 5 de la figura 6 corresponde al blanco: ha sido obtenido con inmersión previa del electrodo en la sal de plata, pero sin cargar al electrodo con hidrógeno mediante una electrólisis como en las otras experiencias cuyos datos figuran en la tabla. El átomo de hidrógeno adsorbido podría tener un papel de mediador en reacciones de reducción orgánica. Por ejemplo, el ácido cloranílico ([Mallea et al., 1994](#)) se reduciría mediante las etapas:



Donde el Au(H) es el átomo de hidrógeno adsorbido sobre oro. Otros compuestos que tienen un anillo orto o para quinónico ([Sustersic et al., 1996](#)) podrían reducirse de una manera similar.

CONCLUSIONES

La estructura fina del voltamperograma del oro en medio ácido se debe a la adsorción y a la desorción de hidrógeno sobre los distintos planos cristalinos. Las corrientes de adsorción y desorción de hidrógeno atómico son muy bajas, pues los átomos de hidrógeno difunden dentro del metal. Para encontrar una cantidad apreciable de hidrógeno adsorbido cuando se produce hidrógeno por electrólisis a subpotencial, es necesario esperar que se alcance el equilibrio entre el hidrógeno adsorbido y el absorbido. La presencia del hidrógeno se puede probar químicamente por reducción del ion Ag^+ .

Este estudio químico muestra que la cantidad de plata depositada ha

reaccionado con un número de átomos de hidrógeno superior al de una sola capa. Esto es una evidencia de que el hidrógeno atómico difunde al interior del metal. El hidrógeno atómico depositado sobre el electrodo puede ser utilizado para interpretar el mecanismo de reacciones de reducción orgánicas de compuestos con anillos orto o paraquinónicos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de San Luis por el apoyo de esta investigación. M.G. Sustersic es miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

REFERENCIAS

Burke, L.D. *Electrochim. Acta*, 39, 1841-1848. (1994).

Burke, L.D. y W.A. O'Learly.; *J. of Electroquímica Aplicada*, 19, 758-767 (1989).

Burke L.D, J.F. Healy, O'Dwyer y W.A. O'Leary; *J.Electrochem.Soc.*, 136, 1015-1021 (1989).

Córdova, R.C. M.E Martins y A.J Arvía.; *Electrochimica Acta*, 24, 469-471 (1979).

Mallea M.A., V.A. Cortínez, y M.G.Sustersic, *An..Asoc. Quim. Argent*, 82, 265-278 (1994).

Martins, M.E., J.J. Podestá, y A.J. Arvía *Electrochimica Acta*, 32, 1013-1017(1987).

Michri, A.A., A.G Pshchenichnikov y R.Kh. Burshtein, *Elektrokhimiya*, 8, 364-366 (1972).

Moreno, D.E., A.E. von Mengershausen y M.G. Sustersic, *Lab. de materiales: Comisión Nacional de Energía Atómica* (2003).

Perdriel, C.L., A.J Arvía, y M.J. Ipohorski. *Electroanal.*, 215, 317-329 (1986).

Rand D.A.J. y R. Wood.; *J. Electroanalytical Chem.*, 35, 209-218 (1972).

Schober T. y C. Diecker. *Metal I. Trans.* 14°, 2440 (1983).


Srinivasan, S. y E. Gileadi, *Electrochim. Acta* 11, 321-331(1966).

Subramanian, P.L. *Tratado Comprensivo de Electroquímica* (Rev. por J.O`M. Bockris, B Conway, E. Yeager and R. White), 4, pág. 411, Plenum Press, Nueva York (1981).

Sustersic, M.G, S.M. Esquenoni, S.M. Zaniolo, C.R. Abaca y N.V. Almeida, *An. Asoc. Quim. Argent.*, 6, 563-572 (1996).

Sustersic, M.G., D.E. Moreno, N.V. Almeida y M. Ipohorski, Inform. Technol., 13(3), 75-80 (2002).

von Mengershausen, A.E., S.M. Esquenoni, C. R. Abaca, y M.G. Sustersic, 3rd International Symposium on Electrocatalysis. Advances and Industrial Applications. (Editors: S. Hocevar, M. Gabersek, and A. Pintar), 153- 157 (1999).

 *Correspondencia a:* (e-mail: masus@fices.unsl.edu.ar)
