

Electrochemical study of the underpotential deposition of PB on gold ultramicroelectrodes

Sabino Menolasina

*Departamento de Análisis y Control, Laboratorio de Análisis Instrumental,
Facultad de Farmacia, Universidad de Los Andes. Mérida 501, Venezuela.
Teléfono: 0274-2403463. E-mail: sabino@ula.ve*

Abstract

Gold disc electrodes of 10 μm diameter were fabricated using gold wires. The underpotential deposition (*upd*) of lead on gold ultramicrodisks was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry, using dilute solutions of Pb^{2+} in $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$. The *upd* of $\text{Pb}(0)$ occurs between 0 V and -0.4 V vs. SCE. The process of underpotential deposition is controlled by diffusion. The results of voltammetry experiments show that a monolayer of lead is formed in the *upd* region. The results of the chronoamperometry experiments demonstrate that the formation of a complete monolayer can be related to the appearance of a nonmonotonic current-time transient.

Key words: Electrodeposition of lead, gold ultramicroelectrodes.

Estudio electroquímico de depósitos de PB sobre ultramicroelectrodos de oro a potenciales positivos del potencial de reducción reversible de Nernst

Resumen

Ultramicroelectrodos de oro en forma de disco fueron construidos utilizando alambres de oro de 10 μm de diámetro. La formación de depósitos de átomos de plomo sobre la superficie de estos ultramicroelectrodos fue investigada a potenciales positivos del potencial reversible de reducción del Plomo. La formación de depósitos de este metal ocurre entre 0 V y $-0,4 \text{ V}$ vs. ESC (electrodo saturado de calomel). La formación de depósitos de plomo a potenciales positivos del potencial de reducción se ve afectado por la concentración de Pb^{2+} en solución y es controlado por difusión. Los resultados obtenidos por Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría sugieren que en la región de potenciales positivos al potencial de reducción de Nernst donde ocurren los depósitos de Plomo, una monocapa de este es formada. Los experimentos por Cronoamperometría mostraron una inflexión en la curva corriente vs. tiempo. Esta inflexión denota la formación de una monocapa completa de Pb.

Palabras clave: Formación de un depósito de plomo, ultramicroelectrodos de oro, potencial de reducción de Nernst.

Introducción

Los depósitos de átomos metálicos a potenciales positivos de su potencial de reducción de Nernst sobre superficies de otros metales distintos a él ha sido investigada desde hace muchos años [1, 2]. Diferentes modelos termodinámicos

han sido descritos en la literatura [1] para explicar este fenómeno. En estos estudios una actividad (a_1) menor que la unidad ha sido atribuida a la fase depositada a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst para explicar este proceso. La información termodinámica más di-

recta e importante es obtenida a partir de experimentos en los que el potencial químico de la primera monocapa difiere considerablemente del potencial de reducción de Nernst. La diferencia entre estos potenciales denota una medida directa de las energías de enlaces entre los átomos en la monocapa y los presentes en el sustrato.

Esta diferencia entre los potenciales químicos de la primera monocapa y el potencial de reducción de Nernst es independiente de la concentración del ión que está siendo depositado y está relacionada con las diferencias entre las funciones trabajo θ de los dos metales. Conociendo, que la función trabajo θ de un metal es la energía que se requiere para remover un electrón del metal en el vacío.

Sin embargo otros modelos proponen que la carga transferida desde los átomos de la monocapa al sustrato es proporcional a la diferencia en sus electronegatividades, estableciéndose por ende una correlación lineal de la Electronegatividad de Pauling (χ_M) y la función trabajo del mismo metal:

$$\chi_M = 0,59 - \text{constante} \quad (1)$$

donde, la constante tiene un valor de 0,29 para metales sp y 0,55 para metales de transición [3].

En sí, el proceso de formación de depósitos a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst es un proceso complejo. Un primer paso consiste en el transporte de los iones metálicos desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. Un segundo paso consiste en la transferencia de carga y finalmente la adsorción del metal sobre uno o más sitios de adsorción del sustrato. Sin embargo el proceso de adsorción puede ser primero que el proceso de transferencia de carga, si la formación de complejos entre el ion metálico y las moléculas del medio electrolito se lleva a cabo y son estos complejos los que se adsorben antes de ocurrir la transferencia de carga [4, 5]. Estudios realizados han mostrado que la naturaleza del electrolito de soporte y solvente influyen en el proceso de la formación de depósitos a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst [5, 6].

Diferentes técnicas se han utilizado en el estudio de la formación de depósitos de metales sobre otros a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst debido al efecto catalítico que ejerce este proceso de modificación en los procesos de oxidación y reducción de pequeñas

moléculas, las cuales son de interés fundamental en el estudio de celdas combustibles [7, 8].

A pesar de los muchos trabajos publicados acerca del proceso de formación de depósitos de un metal a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst sobre otros metales distintos, existen varias controversias en el mecanismo por el cual se realiza dicho proceso. No se conoce a ciencia cierta si los átomos depositados en la monocapa pueden tener una carga parcial o no y si una fase de dos dimensiones puede ser formada en cualquier estado del proceso de formación de depósitos a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst. Por ejemplo la información que se tiene en la literatura de depósitos de Pb a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst sobre superficies de oro es bastante contradictoria [9, 10]. Algunos autores han reportado que el Pb no forma aleaciones con el oro y otros que si en la región de formación de depósitos de Pb a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst.

El uso de ultramicroelectrodos en estudios de la formación de depósitos de metales a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst no ha sido reportado en la literatura. Conociendo que el uso de electrodos muy pequeños (ultramicroelectrodos), permite que la caída ohmica iR sea muy pequeña, lo cual produce una menor distorsión de la respuesta corriente-potencial, en el presente trabajo se utilizará este tipo de electrodo pequeño para estudiar la formación de depósitos de Pb sobre Au, a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst y la posible formación o no de aleaciones de Pb-Au.

Parte Experimental

Las soluciones de electrolito de soporte HClO_4 se trataron con carbón activado purificado por adsorción de gases (tamaño de las partículas aprox. 0,85-1,70 mm), proveniente de BDH. Este procedimiento fue utilizado para remover impurezas orgánicas presentes en dichas soluciones. Se pasó gas nitrógeno a través de la solución presente en la celda electroquímica durante 15 minutos antes de realizar el experimento. Todo el material de vidrio se lavó con una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (1/1) y posteriormente con abundante agua desionizada.

El proceso de la formación del depósito a potenciales positivos del potencial de reducción de

Nernst se investigó a diferentes concentraciones de iones Pb^{2+} en soluciones $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ en HClO_4 .

Los ultramicroelectrodos de oro de $10 \mu\text{m}$ se construyeron utilizando un epoxy formado por Araldite™ CY1301+ un endurecedor HY 1300 de la Ciba-Geigy Plastic. Con este tipo de epoxy se logró obtener ultramicroelectrodos muy bien sellados. Estos ultramicroelectrodos fueron pulidos con diferentes grados de alumina proveniente de la Buehler usando agua desionizada como lubricante y tratados electroquímicamente en una solución $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 ciclando el potencial entre 0 y $1,45 \text{ V}$ vs. SCE. La técnica de voltamperometría cíclica se utilizó para verificar la pureza de las soluciones, la limpieza de los ultramicroelectrodos de oro, así como la estabilidad de los mismo una vez construidos. Los experimentos fueron realizados usando una celda de un sólo compartimiento. Un electrodo de calomel fue utilizado como electrodo de referencia. Todos los experimentos fueron realizados dentro de una caja faradaica. Los experimentos por voltamperometría cíclica se realizaron utilizando un generador de funciones (Hitek Instruments) acoplado a un amplificador de corriente (sensibilidad $0,01 \mu\text{A V}^{-1}$) construido en el laboratorio.

Resultados y Discusión

Una gran cantidad de experimentos por voltamperometría se realizaron con la finalidad de obtener reproducibilidad de los resultados. Estos experimentos mostraron que la respuesta experimental es influenciada considerablemente por la limpieza que se haga al ultramicroelectrodo y a la presencia de impurezas en la solución bajo estudio. Todo esto condujo a que se prestara mucho cuidado en la limpieza de los ultramicroelectrodos, así como en la preparación de las soluciones y en las condiciones a las cuales se comenzaba a realizar el experimento, todo ello con la finalidad de obtener reproducibilidad de los resultados. Se encontró que la forma de los voltamperogramas se ve influenciada por la concentración de los iones Pb^{2+} presentes en la solución.

La Figura 1 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos a dos concentraciones diferentes de iones Pb^{2+} . Diferentes estados del proceso de adsorción y desorción de la monocapa son observados. El potencial de pico de la redisolución de la monocapa de plomo (pico A') se desplaza hacia va-

lores más positivos cuando la concentración de iones Pb^{2+} es aumentada. Los picos A, B, C, B' y C' que aparecen cuando la concentración de iones Pb^{2+} es aumentada son atribuidos a cambios en la estructura de los átomos adsorbidos para acomodar más átomos de Pb sobre la superficie de Au.

La Figura 2 muestra una familia de voltamperogramas obtenidos en una solución $8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ en iones $\text{Pb}^{2+} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 , cuando el límite del potencial negativo es disminuido en intervalos de 50 mV . Se observa que el desprendimiento de hidrógeno es inhibido cuando se comparan los voltamogramas con aquel obtenido en la solución del electrolito de soporte solamente. A medida que se disminuye el potencial catódico a potenciales más negativos de $-0,4 \text{ V}$ un pico D en la dirección anódica va apareciendo en el voltamperograma. Este pico es atribuido a la oxidación del Pb^{+2} depositado a potenciales más negativos del potencial de reducción de Nernst. La diferencia entre el pico D y A' es de $0,40 \text{ V}$. Este valor concuerda con el valor reportado por Bruckenstein y colaboradores [11] y Schmidt [12]. En el intervalo de potencial comprendido entre $-0,35 \text{ V}$ y $-0,25 \text{ V}$ vs. SCE donde aparecen los picos B, C, B' y C', otros autores utilizando electrodos convencionales o electrodos rotativos muestran un pico bastante agudo en ambas direcciones anódica y catódica, el cual atribuyen a un cambio de estado de carga de los iones depositados lo cual produce una condensación de estos con carácter metálico. Sin embargo en los estudios realizados utilizando ultramicro-electrodos de oro esto no fue observado.

La Figura 3 muestra una familia de voltamperogramas obtenidos manteniendo constante la velocidad de barrido anódico y variando la velocidad de barrido en la dirección catódica, desde 100 hasta 5 mV s^{-1} . Se observó que la altura del pico B' aumenta más rápidamente que la altura del pico A' (pico de la redisolución anódica de la monocapa). El aumento de la altura del pico B' puede ser atribuido a dos factores:

Acumulación de iones Pb^{2+} sobre la superficie de oro del ultramicroelectrodo cuando la velocidad de barrido catódica se va haciendo pequeña, lo cual origina que aumente la cobertura de la superficie de oro con iones Pb^{2+} , produciendo cambios en la estructura de los átomos adsorbidos. Los cambios en dicha estructura pueden estar acompañados por cambios en el estado de car-

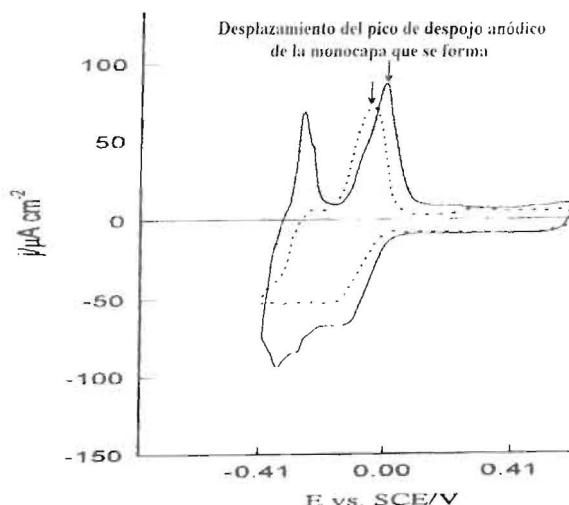


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos registrados desde 0,6 V hacia la región de formación del depósito a potenciales positivos del potencial de Nernst en una solución 8×10^{-5} mol dm^{-3} $(\text{PbNO}_3)_2$ (—) y en una solución 8×10^{-5} mol dm^{-3} $(\text{PbNO}_3)_2$ (- - -); $v = 60$ mV

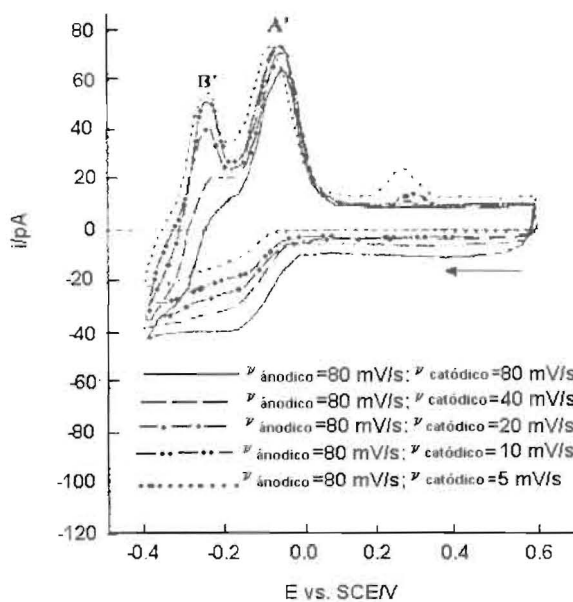


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos registrados desde 0,6 V hacia la región más negativa de deposición por debajo del potencial de Nernst en una solución 8×10^{-6} mol dm^{-3} $(\text{PbNO}_3)_2$ variando la velocidad de barrido catódico y manteniendo constante la velocidad de barrido anódico.

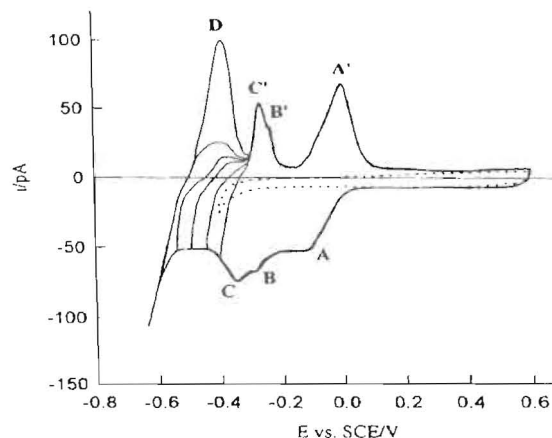


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos registrados desde 0,6 V hacia la región más negativa de formación del depósito a potenciales positivos del potencial de Nernst en una solución 8×10^{-5} mol dm^{-3} $(\text{PbNO}_3)_2$ (—) y en una solución blanco de $0,2$ mol dm^{-3} HClO_4 (- - -); $v = 60$ mV s^{-1} .

ga de los iones adsorbidos, lo cual origina la condensación en parches de átomos de Pb con carácter puramente metálico. Si este es el caso, el proceso de la formación del depósito a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst es controlado por la velocidad de difusión de los iones Pb^{2+} a la superficie de oro.

Posible formación de aleaciones de Pb-Au. Debido a que se observa una diferencia entre la carga total anódica y la carga total catódica, la formación de aleaciones de Pb-Au podría estar siendo favorecida en la región de potenciales positivos al potencial de reducción de Nernst a medida que el barrido de potencial catódico disminuye.

La Figura 4 muestra la curva $Q_{\text{anódico}}/Q_{\text{catódico}}$ vs. $\text{Velocidad}_{\text{barrido anódico}}/\text{Velocidad}_{\text{barrido catódico}}$ obtenida a partir de los datos en la Figura 3. En la Figura 4 se observa que la relación entre la carga total anódica y catódica es inversamente proporcional a la relación entre velocidad de barrido anódico y catódico, lo cual podría ser indicativo de que la formación de aleaciones de Pb-Au es favorecida.

Las Figuras 5a y 5b muestran los transitorios de Corriente vs. Tiempo obtenidos a diferentes concentraciones de iones Pb+2 respectivamente. Cada familia de curvas se obtuvo por Cronamperometría a partir de diferente potenciales

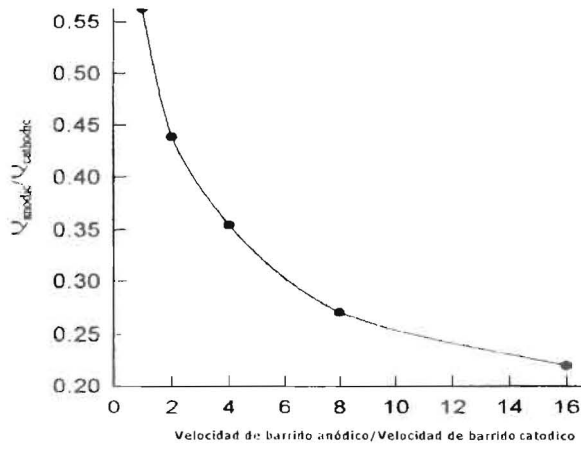


Figura 4. $Q_{anódica}/Q_{catódica}$ vs. Velocidad de barrido anódico/Velocidad de barrido catódico construida a partir de los datos en la Figura 3.

positivos al potencial de reducción de Nernst. En ellas se observa la aparición de una inflexión la cual aparece a tiempos más largos cuando la concentración de iones Pb^{+2} es menor. Este tipo de inflexión en experimentos cronoamperométricos ha sido atribuido a un mecanismo de crecimiento por nucleación en dos dimensiones [13,14], o a la nucleación por adsorción libre controlada por difusión o transferencia de carga [15]. Las velocidades relativas de transporte de masa, difusión en la superficie o en el seno de la solución y el crecimiento de los núcleos juegan un papel importante en la inflexión observada en los transitorios de Corriente vs. Tiempo. Sin embargo en los experimentos realizados sobre ultramicro-electrodos de oro, la inflexión observada podría ser atribuida a la formación de una monocapa de $Pb(0)$. Una monocapa completa de átomos de Pb sobre oro es

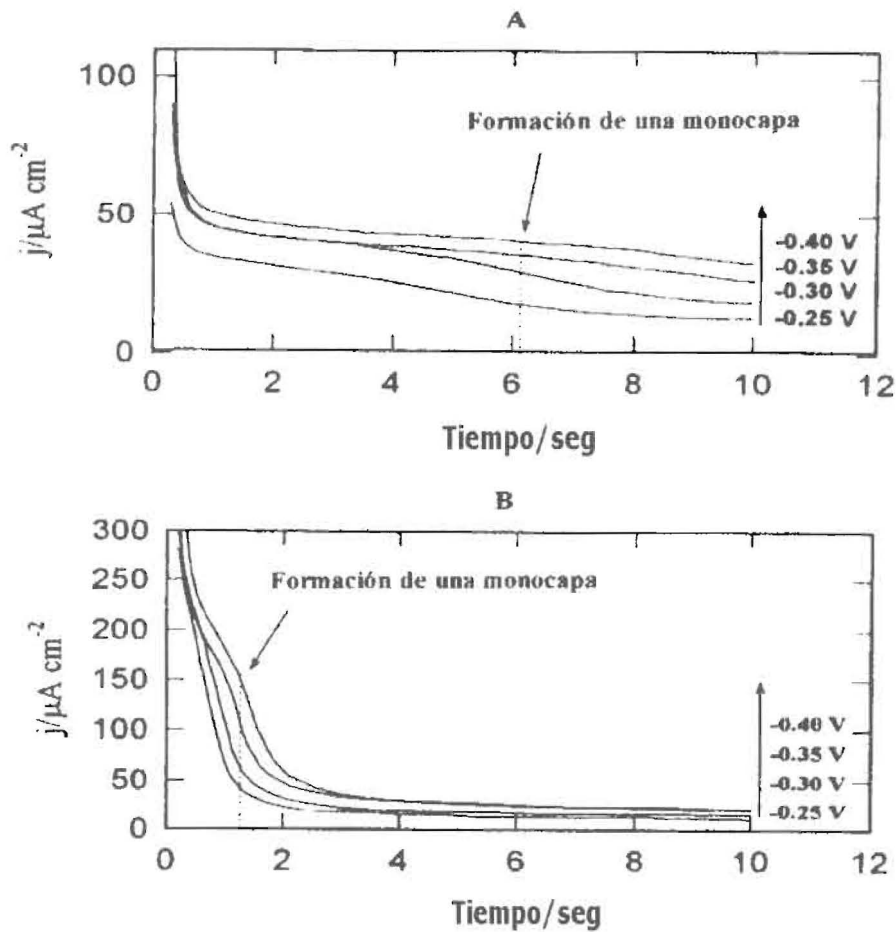


Figura 5A y 5B. Curvas de densidad de corriente vs. tiempo en la región de potenciales positivos al potencial de Nernst obtenidas en: A) Una solución $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ $(PbNO_3)_2$ y B) Una solución $8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ $(PbNO_3)_2$.

igual a $302 \mu\text{C cm}^{-2}$ si se considera que los átomos de Pb por ser más grandes que los átomos de oro pueden formar una monocapa de empaquetamiento hexagonal.

En la Figura 6 se observa que cada átomo de Pb tiene otros seis átomos de Pb que lo rodean. El área ocupada por 1 átomo corresponde al área del paralelogramo mostrado en la Figura 6, es decir que el área que ocupa dicho átomo es igual a:

$$A_{\text{átomo}} = 2a^2\sqrt{3} \quad (2)$$

donde a es el radio metálico del Pb y es igual a 1.75 \AA [16]. Si se considera dos electrones por cada átomo, la carga por unidad de área de una monocapa de Pb (0) es igual a:

$$Q_{\text{monocapa}} = \frac{2 \times q}{A_{\text{átomo}}} = 302 \mu\text{C cm}^{-2} \quad (3)$$

donde q es la carga elemental del electrón.

En las Figuras 7A y 7B se muestran las familias de curvas Carga vs. Tiempo obtenidas a partir de los datos de las Figuras 5A y 5B. Se observa que una monocapa completa es formada justamente donde aparece la inflexión en los transitorios de Corriente vs. Tiempo. La aparición de la inflexión a diferentes tiempos cuando la concentración de iones Pb^{+2} es cambiada puede ser atribuida a que el proceso de formación de la monocapa es controlado por la difusión de los iones Pb^{+2} hacia la superficie de oro, mientras mayor sea la concentración de iones Pb^{+2} más rápidamente la monocapa de Pb (0) es formada.

Conclusiones

La formación de un depósito de átomos de Pb a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst ocurre entre 0V y -0.4V vs. ESC.

Cuando la concentración de iones Pb^{+2} es $\geq 8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, la formación de la monocapa de Pb(0) sobre ultramicroelectrodos de oro ocurre más rápidamente que cuando la concentración de iones Pb^{+2} es $\leq 8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, debido a que la formación de dicha monocapa es controlada por difusión.

Los experimentos por Cronoamperometría demostraron que la formación de una completa monocapa puede ser relacionada con la aparición de una inflexión en el transitorio de Corriente vs. Tiempo.

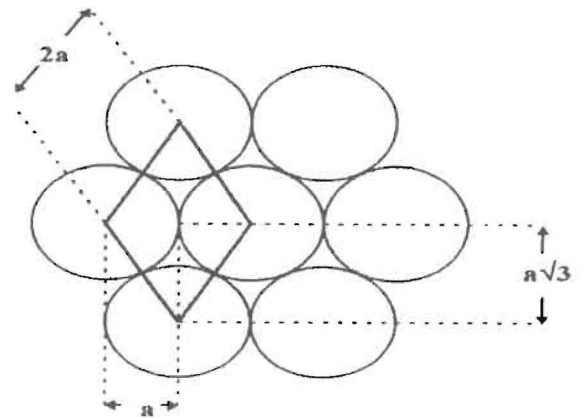


Figura 6. Representación de la estructura de empaquetamiento hexagonal de una monocapa de Pb sobre una superficie de oro.

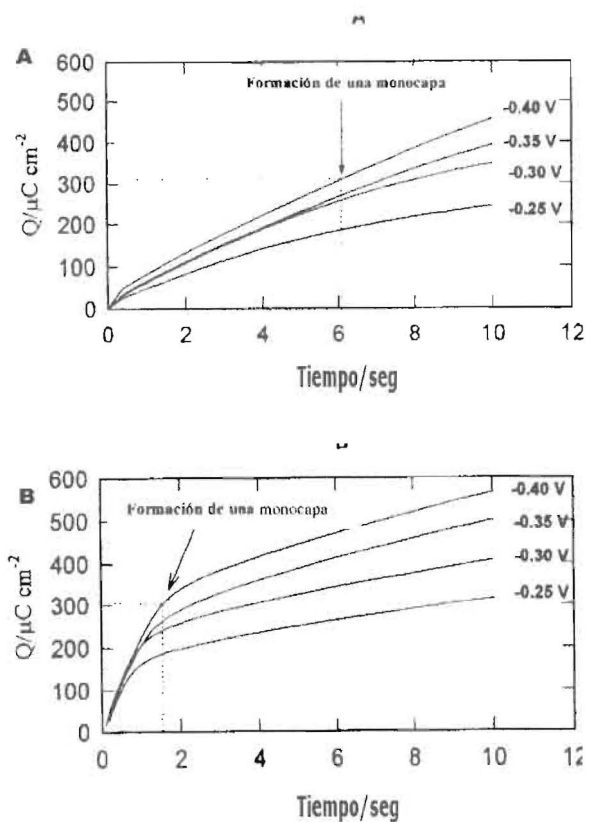


Figura 7A y 7B. Curvas de Carga vs. tiempo en la región de potencial por debajo del potencial de Nernst obtenidas de las Figuras 5A y 5B.

La formación de aleaciones de Pb-Au podría estar siendo favorecida a potenciales positivos del potencial de reducción de Nernst entre 0V y -0.4 V, debido a que la relación entre la carga total anódica y catódica nunca fue igual o cercana a la unidad, incluso en aquellos experimentos por voltamperometría cíclica donde se mantuvo igual tanto el barrido de potencial anódico como catódico, y a que, la relación entre la carga total anódica y catódica fue inversamente proporcional a la relación entre velocidad de barrido anódico y catódico. Otros estudios tendrán que ser diseñados para estar seguro sobre la formación o no de aleaciones de Pb-Au en ese intervalo de potencial.

Referencias Bibliográficas

1. Kolb D.M.: "in Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering", editores: H. Gerischer y C.W. Tobias, Wiley, New York, Vol. 11, pp. 125-140, 1978.
2. Jinf F., He. L., Tong H., Liu H., Wang Ch.: "The determination of lead in tea samples by upd SWASV method on gold disc electrode", *Analytical Letters*, Vol 35, (2002) 2013-2021.
3. Trasatti S.: "Work function electronegativity and electrochemical behaviour of metals", *Chim. Ind.*, Vol 53, (1971) 364-365.
4. Salie G., Bartels K.: "Partial charge transfer and adsorption at metal electrodes. The underpotential deposition of Hg(I), Ti(I), Bi(III) and Cu(II) on polycrystalline gold electrodes", *Electrochim. Acta*, Vol 39, (1994) 1057-1065.
5. Schultze J.W., Vetter K.J.: "Experimental determination and interpretation of the electro-sorption valency γ ", *J. Electroanal. Chem.*, Vol 44, (1973) 63-81.
6. Mascaro L.H., Santos M., Avaca L.A.: "Voltametric and rotating Ring-Disk studies of the influence of anions in the Underpotential Deposition of Zinc on Platinum", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol 13, (2002) 529-534.
7. Bewick A., Thomas B.: "Optical and electrochemical studies of the underpotential deposition of metals", *J. Electroanal. Chem.*, Vol 65, (1975) 911-931.
8. Seo M., Aomi M., Yoshida K.: "A combined piezoelectric and EQCM study of underpotential deposition of silver and gold electrodes", *Electrochim. Acta*, Vol. 39, (1994) 1039-1044.
9. Schmidt E., Gycax H.C.: "Chronoamperometrische untersuchung von bleinieder-schlagen auf goldenelektroden", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 13, (1967) 378-389.
10. Pauling H.J., Juttner K.: "Top-on-monolayer formation of foreign metals on gold single crystal surfaces", *Electrochim. Acta*, Vol. 37, (1992) 2237-2244.
11. Bruckenstein S., Vicente V.A.: "Rotating ring-disk electrode study of the adsorption of lead on gold in 0.5M potassium chloride", *Analytical Chem.*, Vol. 45, (1973) 2036-2043. Schmidt E., Wuthrich N.: "Electroanalytische untersuchung der Pb-adsorption an goldenelektroden NaOH dem zweielektroden-dum schichtverfahren", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 34, (1972) 377-385.
12. Bewick A., Fleischmann M., Thirsk H.R.: "Kinetic of the electrocrystallization of thin films of colomel", *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 58, (1962) 2200-2216.
13. Fleischmann M., Harrison J.A, Thirsk H.R.: "Electrocrystallization of thin films of Nickel", *Trans. Faraday Soc.*, Vol 61, (1965) 2742-2753.
14. Juttner K., Staikov G., Lorenz W.D., Schmidt E.: "Zur frage der zweidimensionalen Keimbildung bei der metallionenadsorption", *J. Electroanal. Chem.*, Vol 80, (1977) 67-80.
15. Teatum E., Gschneidner K., Waber J.: "Copilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy system", 1960, LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory.

Recibido el 28 de Julio de 2003

En forma revisada el 12 de Abril de 2004