

## REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN SUPERFICIE DE AU SOBRE TI CON ÓXIDO FORMADO POTENCIODINÁMICAMENTE ANTES Y DESPUÉS DEL DEPÓSITO DE AU

### REACTION OF OXYGEN REDUCTION ON THE SURFACE OF AU ON TI WITH OXIDE FORMED POTENTIODYNAMICALLY BEFORE AND AFTER THE DEPOSITION OF AU

E. N. Díaz<sup>\*1</sup>, F. A. Filippin<sup>1</sup>, A. S. Fuentes<sup>1</sup> y H. J. Fasoli<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias Exactas y Naturales (ICEN), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca (FACEN, UNCA), Av. Belgrano 300 (4700), Catamarca, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería del Ejército, Universidad de la Defensa Nacional, Cabildo 15 (1426), C.A.B.A., Argentina.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca (FACEN, UNCA), Av. Belgrano 300 (4700), Catamarca, Argentina.

Recibido: 03/04/2020 ; Aceptado: 01/10/2020

Una de las reacciones más importantes para la ciencia y la tecnología electroquímica es la reducción electrocatalítica del oxígeno. Particularmente es relevante en las celdas de combustible debido a que es una reacción lenta y exige sobrepotenciales altos. Este trabajo tiene como objetivo el estudio de electrodos con depósitos de Au sobre Ti obtenidos mediante electrodeposición. Los sustratos han sufrido crecimientos potenciódinámicos de óxidos anterior a la deposición para unos electrodos y posterior a la deposición para otros electrodos en estudio, a diferentes potenciales finales. Los dos procedimientos dieron como resultado la formación de una capa compuesta de Au sobre la superficie de Ti. El comportamiento electroquímico de estas capas compuestas se examinó en una solución 0.01 M de HClO<sub>4</sub>, tanto sin oxígeno como saturado de oxígeno, y se comparó con el comportamiento del Ti como blanco, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. En la región de potencial de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la capa de Au sobre el Ti obtenida realizando primero la deposición de Au y luego el crecimiento del óxido anódico mostró una mejor respuesta, no solo en el potencial de inicio de la RRO, sino también en las densidades de corrientes. En todos los casos las curvas voltamperométricas de las capas compuestas de Au y TiO<sub>2</sub> fueron similares a las mostradas por el policristal de Au.

*Palabras clave:* reacción de reducción de oxígeno, dióxido de titanio, deposición de Au, electrocatalisis.

One of the most important reactions for electrochemical science and technology is the electrocatalytic reduction of oxygen. It is particularly relevant in fuel cells because it is slow to react and requires high overpotentials. This work aims to study electrodes with deposits of Au on Ti obtained by electrodeposition. The substrates have undergone potentiodynamic growths of oxides before deposition for some electrodes and after deposition for other electrodes under study, at different final potentials. Both procedures resulted in the formation of a composite Au layer on the Ti surface. The electrochemical behavior of these composite layers was examined in a 0.01 M HClO<sub>4</sub> solution, both oxygen-free and oxygen-saturated, and compared with the behavior of Ti as a target, using the cyclic voltammetry technique. In the potential region of the oxygen reduction reaction (RRO), the Au layer on the Ti obtained by first performing the Au deposition and then the growth of the anode oxide showed a better response, not only in the onset potential of the RRO, but also in the current densities. In all cases the voltammetry curves of the Au and TiO<sub>2</sub> composite layers were similar to those shown by the Au polycrystalline.

*Keywords:* oxygen reduction reaction, titanium dioxide, Au deposition, electrocatalysis.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2021.32.1.7>



ISSN 1850-1168 (online)

## I. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno brindan una solución energética indiscutible debido a su alta eficiencia, emisiones nulas, proceso silencioso y fuente renovable prácticamente ilimitada de reactivos [1-4], pero todavía hay muchos aspectos a mejorar. Entre los procesos que ocurren en la superficie de los electrodos de las celdas a hidrógeno en general y las de electrolito de membrana polimérica PEMFC, en particular, hay dos que son los más

importantes: la oxidación de hidrógeno (ROH) en el ánodo y la reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo. Mientras que la ROH tiene un sobrepotencial de oxidación bajo y una cinética rápida, la RRO presenta una reacción electroquímica muy lenta, característica de varias rutas de reacción diferentes, dirigida principalmente por la acción catalítica del soporte metálico y por el pH de la solución [5-8]. Esta reacción afecta en mayor medida el desempeño de la celda y conduce a un sobrepotencial más alto en la condición de operación de una PEMFC. Por ello las investigaciones están orientadas a disminuir el sobrepotencial para la RRO y

\* endiaz60@gmail.com

mejorar su cinética.

El oxígeno, como especie preadsorbida, puede reducirse directamente a agua, en medios ácidos o en iones OH, en medios alcalinos, consumiendo cuatro electrones por una molécula de O<sub>2</sub>, o indirectamente, formando un producto intermedio, ya sea peróxido de hidrógeno, en ácidos, o iones HO<sub>2</sub><sup>-</sup> en medios alcalinos, cuando solo se consumen dos electrones por una molécula de O<sub>2</sub>. Obviamente la reducción directa es más eficiente. Por ello es necesario lograr nuevos electrocatalizadores que eviten la formación de intermediarios [9].

La tendencia actual es lograr la disminución de la cantidad de metales nobles en los electrodos catalíticos, siendo esto un reto importante en el desarrollo de celdas de combustible cada vez más económicas [10-12]. Tal reducción en la cantidad de catalizador, en la mayoría de los casos, se puede conseguir aumentando el área activa del metal que se utilice sobre la superficie del electrodo [10, 11]. Una forma de lograr esto es el desarrollo de nuevos soportes y recubrimientos que aumenten la durabilidad de la capa catalítica, lo que generalmente permite una mayor utilización del catalizador metálico [12].

La cinética y el mecanismo de la RRO fueron ampliamente investigados principalmente en platino, conocido como el mejor electrocatalizador ya que admite la reducción de O<sub>2</sub> en cuatro electrones a sobrepotenciales relativamente bajos [5-7, 13-17]. Pero como este metal es muy escaso y oneroso, con el fin de bajar los costos, se invirtió mucho esfuerzo para mejorar su eficacia catalítica, ya sea dispersándolo sobre un soporte de carbono de alta área superficial [18, 19], o aleándolo con metales menos nobles [19]. Además, los catalizadores de platino utilizados actualmente en celdas de combustible de baja temperatura sufren una pérdida continua de actividad, causada por una fuerte adsorción de CO presente a nivel de impureza en el gas combustible.

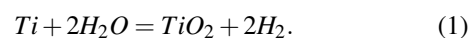
El oro, por el contrario, es un electrocatalizador mucho menos activo para la RRO en medios ácidos, y en ese caso se produce una reducción de oxígeno de dos electrones en los electrodos de Au, originando el peróxido de hidrógeno, que se reduce solamente a altos sobrepotenciales [20-24]. Sin embargo, Haruta et al. [25] publicaron que los *nano-clusters* de Au dispersados en un soporte de alúmina muestran una actividad inesperadamente alta hacia la oxidación de CO [26] y la reducción de los óxidos de nitrógeno [27]. El descubrimiento de que el oro nanodispersado permite la oxidación a baja temperatura del CO, muy interesante por el problema de las celdas de combustible de óxido sólido, apuntado anteriormente, hace presuponer que puede ser importante para mejorar otros procesos en electrocatalisis.

La mejora mutua de la actividad catalítica del catalizador metálico y el material de soporte se denominó interacción fuerte de soporte metálico (IFSM o SMSI, por sus siglas en inglés) [25-27]. Este efecto se observó mucho antes en el sistema de titanio/platino [28] y, por lo tanto, desde el punto de vista de la IFSM, el titanio fue considerado hace mucho tiempo como un material de soporte muy prometedor para la catálisis y la electrocatalisis. Eso estimuló a muchos autores a investigar el comportamiento electroquímico de las películas compuestas de metal/titanio sintetizadas

de varias maneras [28-40]. Para ello, películas compuestas de diferentes óxidos metálicos se aplicaron sobre la superficie de titanio principalmente por descomposición térmica de compuestos inestables de titanio y metales nobles o de transición con el objeto de estudiar su actividad catalítica [25-33].

La película de óxido formada espontáneamente sobre el titanio lo pasiva, haciéndolo resistente a la corrosión. La aplicación de corriente anódica incrementa el espesor del óxido, el cual está determinado por el potencial final. Al titanio se lo denomina *metal válvula*, debido a que no permiten el pasaje de corriente en ambas direcciones. Este efecto de rectificación se interpreta de dos maneras: 1. La corriente catódica es casi cero, y una corriente anódica es posible cuando el potencial excede aproximadamente el 50% del potencial de formación. Esto es cierto para capas gruesas de óxido y, 2. La corriente anódica es baja para potenciales inferiores al potencial de formación, pero es posible una fuerte evolución de hidrógeno (catódica) [41]. Este óxido es amorfo a temperatura ambiente y tiene un espesor de 1 a 6 nm [42]. La película de óxido pasiva, compuesta de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), puede ser formada por oxidación térmica o por anodización, y presenta características de un semiconductor. Durante la oxidación anódica diferentes tipos de óxidos de Ti (TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) se forman sobre la superficie del Ti, donde el TiO<sub>2</sub> es la película de óxido más estable y la que se encuentra con mayor frecuencia. Las propiedades del óxido dependen del método de preparación y de la técnica que se utiliza para formar las películas de óxido en metales válvula [43].

Baez y Pletcher [44] compararon el comportamiento de las capas compuestas de Au/TiO<sub>2</sub> producidas por varias formas diferentes previamente descritas en la literatura. Dado el potencial muy negativo del titanio puro, la corrosión rápida comienza inmediatamente después de su inmersión en cualquier solución acuosa. En soluciones acuosas moderadamente ácidas, neutras y moderadamente alcalinas, según los diagramas de Pourbaix [45], el TiO<sub>2</sub> es el óxido de titanio más estable en soluciones acuosas, y la corrosión puede describirse mediante la ecuación:



Este comportamiento del titanio permite también la deposición de más metales nobles a partir de las soluciones de sus sales, por reacción de sustitución [34]. La resistividad de la capa de TiO<sub>2</sub> es bastante alta, alrededor de 10<sup>8</sup> Ωcm [46].

Metales como el Au y Ag, en determinadas condiciones, pueden mostrar una efectividad en la reducción de oxígeno cercana a la del platino [47-49]. Se encontró que la RRO se desarrolla sobre varias formas de dióxido de titanio, aunque a una sobretensión mucho mayor en comparación con la del platino. Clechet et al. evidenciaron que esta reacción tiene lugar en una capa de TiO<sub>2</sub> formada galvanostáticamente [50]. Más recientemente, Clark et al. publicaron que en el TiO<sub>2</sub>, formado anódicamente, la sobretensión para la RRO puede reducirse significativamente después de una activación extensa de la capa de óxido por polarización cíclica dentro de un rango de potencial limitado [51].

La voltamperometría cíclica proporciona en forma rápida información cualitativa sobre los catalizadores y las reacciones electroquímicas. El potencial de inicio ( $E_{onset}$ ) de la RRO y la corriente máxima demuestran la actividad catalítica de un catalizador para esta reacción [52].

Los datos en literatura muestran que los estudios de electrodos de óxido de titanio en solución ácida y alcalina presentan actividad catalítica hacia la RRO y son dependientes del pretratamiento de la superficie sobre la cual se crece el óxido anódico [31, 50, 53-56].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la RRO sobre los electrodos con deposición potencioestática de Au, antes y después del crecimiento del óxido electroquímico (OEQ) a diferentes potenciales finales, a fin de determinar las mejores condiciones de preparación de los sustratos para una mejor electrocatálisis.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron 6 (seis) electrodos de trabajo idénticos, cada uno de ellos formado por una lámina de titanio grado 1 (99.9%) de 10 mm  $\times$  10 mm de área (con una solapa de contacto de 0.7 mm) y 0.3 mm de espesor.

Para asegurar una superficie limpia, los electrodos de trabajo (ET) se lavaron antes de su uso con abundante agua ultrapura Milli-Q (agua desionizada, resistividad de 18.2 M $\Omega$ cm); alcohol etílico y acetona-etanol a temperatura ambiente, y sometidos a ultrasonido durante 7 minutos (tanto en agua como en acetona), para después generar el óxido térmico en un horno a 450°C durante una hora y con enfriamiento gradual. Luego se realizó el pulido de una de las caras de cada electrodo, lo cual eliminó completamente el óxido térmico. Este pulido consistió en el lijado unidireccional con lijas de diferentes tamaños de grano, desde 320 hasta 2500, y finalmente con alúmina 1  $\mu$ m hasta lograr una superficie espejada. Posteriormente se volvió a realizar la rutina de limpieza con agua Milli-Q, alcohol y acetona en ultrasonido. En todos los ET el contacto fue recubierto con un soporte de teflón dejando expuesto solo el área de trabajo. El contra electrodo (CE) utilizado fue una hélice de Pt de 3 mm de diámetro y 2 mm de longitud. Para conseguir superficies limpias y reproducibles de este último, se realizó un tratamiento a la llama, utilizando un mini soplete de laboratorio a gas butano.

El electrodo de referencia (ER) utilizado en las mediciones electroquímicas fue el de calomel saturado (ECS,  $E_{ECS} = +0.244$  V vs ENH).

Las soluciones de trabajo fueron preparadas con reactivos para análisis (Merck), usando también agua ultra-pura Milli-Q, que fue obtenida de un sistema Elix de la compañía Milli-Q.

Para la electrodeposición de Au se utilizó una solución de  $\text{HAuCl}_4\text{H}_2\text{O}$  0.01 M disuelto en HCl 0.1 M y para los estudios electroquímicos (EEQ) en una solución 0.01 M  $\text{HClO}_4$ .

En todos los casos, las soluciones se desoxigenaron mediante burbujeo continuo de nitrógeno de alta pureza (99.999%, AGA) y, para el EEQ del oxígeno, las soluciones se saturaron con oxígeno (99.98%, AGA).

Se utilizó una celda de vidrio de borosilicato del tipo convencional, con tres entradas para los correspondientes ET, CE y ER, y una entrada adicional para el paso del gas a tra-

vés de la solución. El ER se mantuvo en un compartimento separado de la mayor parte del electrolito por un capilar de Luggin, relleno con el mismo electrolito.

Previo a cada serie de experimentos se realizaron procedimientos rigurosos de limpieza. La celda electroquímica fue introducida en solución sulfonítrica durante 24 horas y enjuagada repetidas veces con agua ultra-pura. En todos los casos, la celda electroquímica fue colocada en agua a punto de ebullición y lavada y enjuagada cuidadosamente con agua ultra pura previamente a cada medición.

Las técnicas empleadas en este trabajo son: la cronoamperometría para la deposición de Au sobre Ti y la voltamperometría cíclica (VC), para el crecimiento de los óxidos y la determinación de los parámetros electroquímicos.

En todos los casos, los experimentos se realizaron con un Potenciostato-Galvanostato Metrohm-Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo Staircase y SCAN-GEN que utiliza el software Nova 2.1.4 Build 6899 Copyright 2018 de la misma compañía. Todos los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente y las curvas de los VC fueron registradas a diferentes velocidades de barrido (50 mV/s y 10 mV/s) y en dirección negativa.

La preparación de los sistemas siguió dos procedimientos:

**Procedimiento 1:** El crecimiento de óxido y su estabilización se realizaron previamente al depósito de Au en 3 electrodos diferentes (**sistema Ti/TiO<sub>2</sub>/Au**).

**Procedimiento 2:** Se realizó primero el depósito de Au previo al crecimiento de óxido y la estabilización, en otros 3 electrodos (**sistema Ti/Au/TiO<sub>2</sub>**).

Los VC para el crecimiento de óxido se realizaron entre un potencial inferior de -0.3 V y un potencial superior de 1 V; 1.25 V y 1.5 V vs ECS, sobre los electrodos (cada uno a su respectivo potencial final), y la estabilización se efectuó durante 15 minutos empleando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Para los depósitos de Au sobre Ti se utilizó la técnica de cronoamperometría a potencial de -0.6 V vs ECS, durante 10 s, previo desaireado de la solución burbujeando N<sub>2</sub> durante 20 minutos.

Los EEQ se realizaron mediante VC a una tasa de polarización de 50 mV/s y 10 mV/s entre un potencial inicial fijo de -0.3 V, y un potencial anódico variable, de acuerdo al crecimiento de óxido que tenía cada ET, es decir de 1 V; 1.25 V y 1.5 V vs ECS.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Comportamiento de los sistemas en presencia de N<sub>2</sub>

La Fig. 1 muestra, a modo ilustrativo, un par de VC de los electrodos de Ti con Au y Ti/TiO<sub>2</sub> (blanco), saturados en N<sub>2</sub>, preparados, respectivamente, mediante los procedimientos 1 y 2; a modo de referencia se incluye el VC del Au policristalino en la misma solución y con los mismos potenciales. Los demás electrodos presentan características similares a las mostradas en la Fig. 1.

Se puede observar que la VC del Ti/TiO<sub>2</sub> estabilizado no presenta ningún pico en la zona anódica, mientras que la zona catódica presenta la curva característica de reducción del Ti. En la zona anódica, los VC de los sistemas Ti/TiO<sub>2</sub>/Au

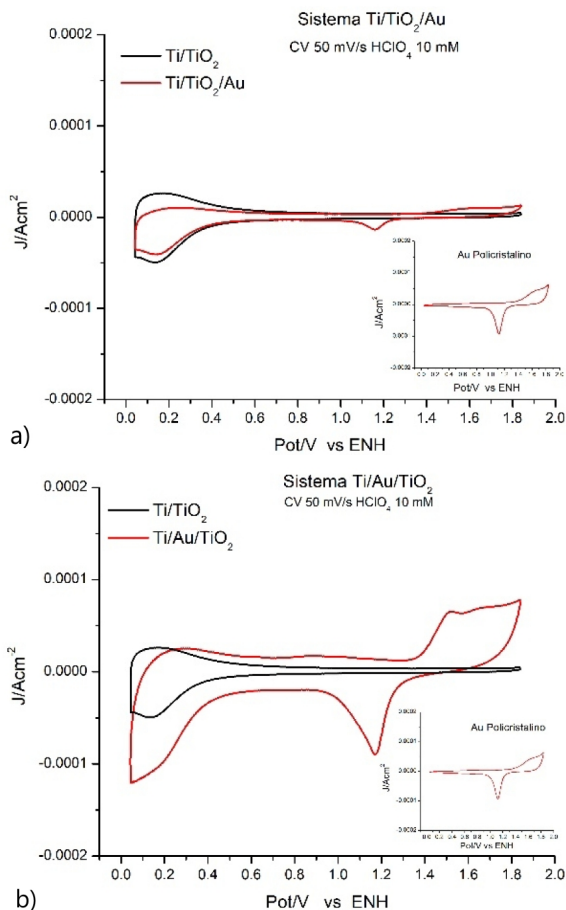


FIG. 1: Voltamperometrías cíclicas de los sistemas obtenidos mediante el procedimiento 1 (a) y el procedimiento 2 (b).

y Ti/Au/TiO<sub>2</sub> presentan un comportamiento similar al VC del Au policristalino. Se pueden apreciar las cuplas redox correspondientes a la oxidación de una superficie de oro a +1.59 V y a +1.67 V. La reducción se observa alrededor de +1.16 V, en ambos casos contra ENH, lo cual es debido a la presencia de las partículas de Au. Se puede apreciar además una mayor actividad catalítica, puesta de manifiesto por los valores de densidades de corriente, para el sistema Ti/Au/TiO<sub>2</sub> respecto del otro sistema. La forma de los VC y los picos de potenciales, así como el comienzo de la oxidación, están en concordancia con aquellos reportados en la literatura [57, 58].

### Electrodeposición de Au sobre los electrodos

La electrodeposición de partículas de Au se realizó en todos los ET por el método de cronoamperometría, esto es aplicando un salto de potencial constante (-0.6 V vs ECS), a tiempo de deposición ( $t_d$ ) 10 s. La Fig. 2 muestra la respuesta, con uno de los ET, de la densidad de corriente ( $J$ ) con el tiempo ( $t$ ), luego de aplicar el salto de potencial. Los cronoamperogramas obtenidos para el resto de los ET muestran un comportamiento similar al mostrado en la Fig. 2.

Las Tablas 1 y 2 contienen la densidad de carga del Au ( $Q_{Au}$ ) por unidad de área geométrica consumida durante el proceso de electrodeposición para los sistemas Ti/TiO<sub>2</sub>/Au y Ti/Au, respectivamente. La cantidad de electricidad  $Q_{Au}$  (mCcm<sup>-2</sup>) utilizada durante el proceso de electrodeposición a -0.6 V (vs ECS) se obtiene mediante la integral de

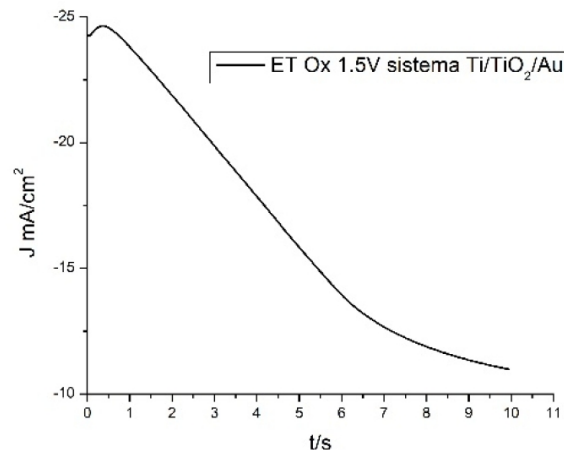
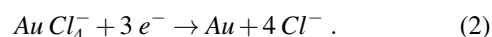


FIG. 2: Cronoamperograma  $J$  vs.  $t$  de la electrodeposición de Au sobre Ti/TiO<sub>2</sub> a  $t_d = 10$  s.

la respuesta de densidad de corriente  $J$  vs tiempo  $t$  del cronoamperograma. Esto es, suponiendo una eficiencia de la corriente de 100% y descartando la reducción del H<sup>+</sup> y el cargado de la doble capa, el valor de  $Q_{Au}$  proviene solo de la siguiente reacción faradaica (si bien hay autores que afirman que la formación de Au se puede realizar en una o dos etapas, generando productos intermedios que pueden modificar la velocidad de reacción), la cual implica 3 electrones [59, 60]:



Con esto, la cantidad de Au depositado ( $W$ ) en gcm<sup>-2</sup> se obtiene a partir de la ley de Faraday, mediante la relación [61]:

$$W = \frac{Q_{Au}M}{nF} \quad (3)$$

donde  $M$  es la masa molar del oro (196.97 g mol<sup>-1</sup>),  $n$  es el número de electrones intercambiados durante el proceso de reducción (3, en este caso) y  $F$  es la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>).

TABLA 1: Parámetros característicos de los depósitos en los ET, con OEQ antes de la deposición de Au. ( $t_d = 10$  s). Sistema Ti/TiO<sub>2</sub>/Au.

Electrodo Parámetro	OEQ 1 V	OEQ 1.25 V	OEQ 1.5 V
$W/g\text{cm}^{-2}$	0.105	0.1076	0.113
$Q_{Au}/\text{mCcm}^{-2}$	155	158	166

Se puede observar que, bajo las condiciones de nuestro tratamiento experimental, los electrodos del sistema Ti/TiO<sub>2</sub>/Au (Tabla 1) presentan un mayor valor de carga consumida durante el proceso de deposición y, correspondientemente, una mayor masa de oro depositado por unidad de superficie  $W$ , respecto del sistema Ti/Au (Tabla 2). Asimismo, se observa una tendencia creciente de los valores a medida que tienen mayor crecimiento de óxido. Esto obedece bien a la ley de crecimiento de campos altos [62, 63].

Por otra parte los ET del sistema Ti/Au tienen valores muy similares entre sí, tanto de  $W$  como de  $Q$ , con una desviación estándar muy pequeña, lo que da cuenta de la repro-

TABLA 2: Parámetros característicos de los depósitos en los ET, sin OEQ antes de la deposición de Au. ( $t_d = 10$  s). Sistema Ti/Au.

Electrodo Parámetro	Sin OEQ 1	Sin OEQ 2	Sin OEQ 3	Promedio
$W/g\text{ cm}^{-2}$	0.0930	0.0938	0.0932	$0.0933 \pm 0.0005$
$Q_{Au}/mC\text{ cm}^{-2}$	136.6	137.9	136.9	$137.1 \pm 0.6$

ducibilidad de los resultados, consecuencia de que los tres ET se prepararon de manera idéntica.

Baez y Pletcher [44] encontraron que se pueden preparar recubrimientos a base de oro estables y adhesivos sobre titanio mediante varios procedimientos, pero la microestructura y la electroquímica de estos recubrimientos son, sin embargo, bastante diferentes. Por otra parte, J. Tang et al. [64] informaron que películas de Au depositadas galvanostáticamente usando un tren de pulsos de crecimiento sobre Ti policristalino difieren significativamente de la estructura observada en películas preparadas por electrodeposición continua y evaporación al vacío.

### RRO sobre los electrodos

El estudio de la RRO fue realizado por voltamperometría cíclica a velocidades bajas de barrido (10 mV/s) en un ambiente saturado en  $O_2$ . En todos los casos la corriente catódica de la RRO fue normalizada por el área geométrica de la superficie para comparar la actividad catalítica de los electrodos, preparados bajo distintas condiciones en este trabajo. Una curva típica de polarización para la RRO se divide generalmente en tres regiones, a saber, región controlada cinéticamente, región mixta, controlada por cinética y difusión; y región controlada por difusión, a medida que decrece el potencial. La región controlada cinéticamente representa la parte donde la tasa de reducción de  $O_2$  es lenta con un pequeño incremento en el módulo de la densidad de corriente a potencial decreciente. Mientras que, en el área mixta controlada por la cinética y la difusión este incremento es mucho mayor. En la región controlada por difusión, la densidad de corriente está determinada por la velocidad a la que se produce la difusión de los reactivos. El análisis cuantitativo del catalizador en términos de su actividad se puede hacer a partir de los dos parámetros, esto es; el potencial de inicio  $E_{RRO}$  ( $E_{onset}$ ) y la densidad de corriente a un potencial determinado,  $J_{0,5V}$  en nuestro caso. Cuanto mayor sea la densidad de corriente y más positivo sea el potencial de inicio, más activo será el catalizador hacia la RRO [65]. Se analiza la región donde hay control cinético, es decir donde se inicia la RRO y la región próxima, esto es antes de que ocurra el control mixto. El valor de  $E_{RRO}$  fue determinado por el potencial que separa la curva de la corriente catódica (saturada con  $O_2$ ) con la curva de corriente catódica (saturada con  $N_2$ ), con el fin de eliminar la corriente de carga de la doble capa eléctrica.

La Fig. 3 muestra las corrientes vs los potenciales de la región de estudio de la RRO para los tres casos (OEQ 1 V; 1.25 V y 1.5 V) para el  $TiO_2$  y los sistemas  $TiO_2Ti/TiO_2/Au$  y  $Ti/Au/TiO_2$ .

Se puede ver, en todos los casos, de que el potencial de inicio de la RRO es siempre mayor para el sistema  $Ti/Au/TiO_2$ , es decir: cuando se realiza la electrodeposición de Au antes de que se produzca el crecimiento electroquí-

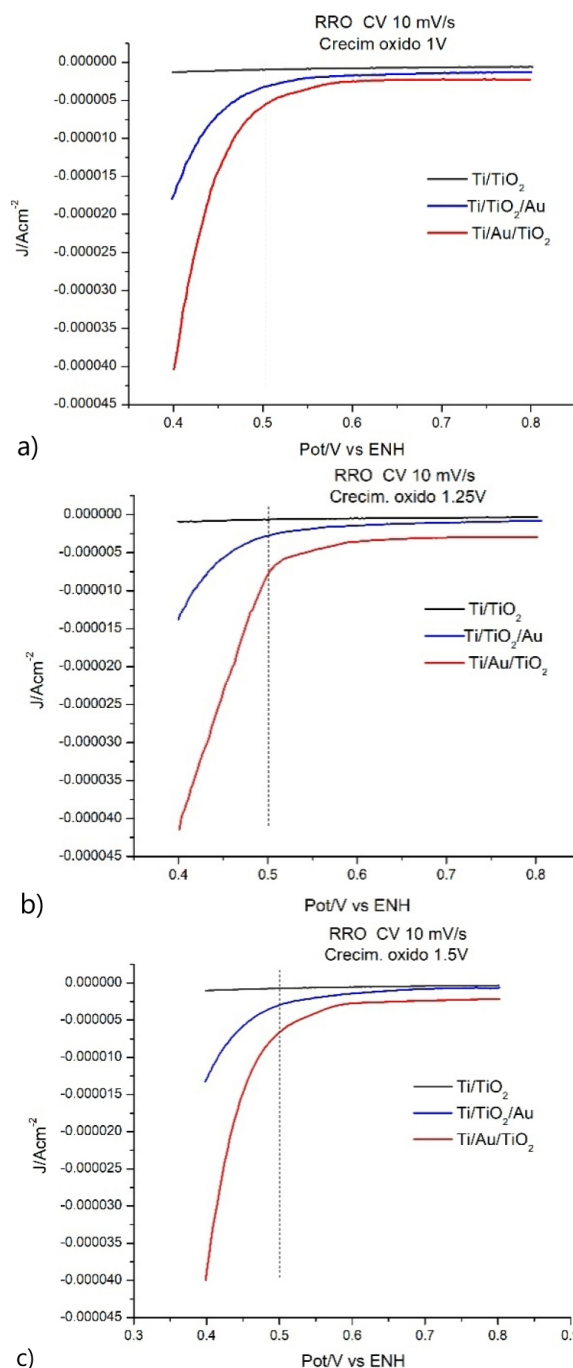


FIG. 3: RRO con diferentes potenciales de OEQ: 1 V (a); 1.25 V (b) y 1.5 V (c).

mico del óxido. Esto puede deberse a que hay más sitios con  $Ti^{+3}$ , que es adonde reacciona el  $O_2$  [9, 55, 66, 67], mientras que, si el crecimiento del óxido se realiza antes, estos sitios son solapados parcialmente. La Tabla 3 muestra los valores de los potenciales de inicio ( $E_{RRO}$ ) y de las corrientes ( $J_{0,5V}$ ) al valor de 0.5 V de potencial (vs ENH).

TABLA 3: Estudios electroquímicos de la RRO sobre los diferentes sistemas en 0.01 M HClO<sub>4</sub> saturado con O<sub>2</sub>; v = 10 mVs<sup>-1</sup> a 25°C.

Sistema	OEQ 1 V		OEQ 1.25 V		OEQ 1.5 V	
	<i>E</i> <sub>RRO</sub> /mVs	<i>J</i> <sub>0.5V</sub> /A cm <sup>-2</sup>	<i>E</i> <sub>RRO</sub> /mVs	<i>J</i> <sub>0.5V</sub> /A cm <sup>-2</sup>	<i>E</i> <sub>RRO</sub> /mVs	<i>J</i> <sub>0.5V</sub> /A cm <sup>-2</sup>
Ti/TiO <sub>2</sub>	0.60	-8.8 × 10 <sup>-7</sup>	0.62	-6.3 × 10 <sup>-7</sup>	0.65	-7.1 × 10 <sup>-7</sup>
Ti/TiO <sub>2</sub> /Au	0.65	-2.5 × 10 <sup>-6</sup>	0.73	-2.7 × 10 <sup>-6</sup>	0.69	-2.9 × 10 <sup>-6</sup>
Ti/Au/TiO <sub>2</sub>	0.62	-4.27 × 10 <sup>-6</sup>	0.68	-7.6 × 10 <sup>-6</sup>	0.73	-6.7 × 10 <sup>-6</sup>

Se puede apreciar que los valores de corriente *J*<sub>0.5V</sub> son mayores en el sistema Ti/Au/TiO<sub>2</sub> en todos los casos. Con respecto a los potenciales de inicio *E*<sub>RRO</sub>, estos aumentan con el crecimiento de óxido en el sistema TiO<sub>2</sub> y en el Ti/Au/TiO<sub>2</sub>. En el sistema Ti/TiO<sub>2</sub>/Au las corrientes, al valor de 0.5 V de potencial, son siempre superiores a las del sistema TiO<sub>2</sub> e inferiores a las del sistema Ti/Au/TiO<sub>2</sub>.

Zejinovic et al. [36] estudiaron las propiedades catalíticas de la superficie de Ti recubierta con pequeñas cantidades de Au, Pt y Pd y encontraron que todos exhibieron una más alta actividad electroquímica, tanto para la reducción como para la evolución del oxígeno, que sus correspondientes superficies compactas, no obstante, el mejor rendimiento lo presentó el Pd, mientras que el rendimiento más pobre fue el del Au.

Si bien algunos autores como Mahé et al. [68] y Gueneau de Muss y et al. [69] trabajaron con sustratos de Ti, realizando anodización del mismo, seguido de la deposición de Pt; otros como L. Avalle et al. [70] estudiaron el comportamiento del Ti, realizando primero la deposición del Pt seguida por el crecimiento potenciodinámico del óxido; pero no se hicieron estudios comparativos entre los procedimientos para el análisis de características comunes.

Por otra parte, F. A. Filippin [71] estudió la RRO sobre electrodos de Ti con óxido crecido potenciodinámicamente en 0.01 M de HClO<sub>4</sub>, posterior a la electrodeposición de Pt (Ti/Pt/TiO<sub>2</sub>) y encontró para el sistema Ti/TiO<sub>2</sub> un valor casi idéntico de *E*<sub>RRO</sub> que el apuntado en este trabajo para el mismo sistema.

#### IV. CONCLUSIÓN

En este trabajo hemos mostrado que, en la zona cinéticamente controlada, los sustratos con electrodeposición de Au sobre titanio antes del crecimiento potenciodinámico del óxido electroquímico (Ti/Au/TiO<sub>2</sub>) presentan una actividad electrocatalítica mayor para la RRO que aquellos sustratos a los cuales se les hace crecer el óxido electroquímico y luego se realiza la electrodeposición de Au (Ti/TiO<sub>2</sub>/Au).

Por otra parte, el hecho de que los depósitos de Au sobre los sustratos sin óxido electroquímico presenten menores valores de carga consumida, demuestra una mayor eficiencia en su preparación con respecto a los sustratos a los cuales se les hizo el depósito de Au posterior a la formación del óxido electroquímico.

Esto abre una clara posibilidad para la preparación de catalizadores más eficientes.

#### REFERENCIAS

[1] T. Y. Ma, Y. Zheng, S. Dai, M. Jaroniec y S. Z. Qiao. Mesoporous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8676-8682 (2014).

[2] J. Kibsgaard, Y. Gorlin, Z. Chen y T. F. Jaramillo. Mesoporous platinum thin films: active and stable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7758-7765 (2012).

[3] L. Su, W. Jia, C.-M. Li e Y. Lei. Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem* **7**, 361-378 (2014).

[4] M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.-Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B. V. Merinov, Z. Lin y col. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science* **354**, 1414-1419 (2016).

[5] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **69**, 195-201 (1976).

[6] R. R. Adzic. *Electrocatalysis* (eds. Lipkowsky, J. y Ross, P. N.) 197-242 (John Wiley & Sons, New York, 1998).

[7] K. Kinoshita. *Electrochemical oxygen technology* (John Wiley & Sons, New York, 1992).

[8] E. Yeager. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. *Electrochim. Acta* **29**, 1527-1537 (1984).

[9] S. V. Mentus. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochim. Acta* **50**, 27-32 (2004).

[10] A. S. Fuentes, A. F. Filippin y M. del C. Aguirre. Pd nucleation and growth mechanism deposited on different substrates. *Procedia Materials Science* **8**, 541-550 (2015).

[11] M. del C. Aguirre, A. Fuentes y A. Filippin. Pd/Ti Electrocatalyst in Technological Significance Reactions. *Procedia Materials Science* **9**, 3-12 (2015).

[12] M. F. Juarez, S. Fuentes, G. J. Soldano, L. Avalle y E. Santos. Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): an ab initio and experimental study. *Faraday discussions* **172**, 327-347 (2014).

[13] N. M. Markovic y P. N. Ross. *Interfacial Electrochemistry* (ed. Wieckowski, A.) 821-841 (Marcel Dekker, New York, 1999).

[14] N. M. Markovic y P. N. Ross Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117-229 (2002).

[15] M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero y J. M. Feliu. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141-150 (2004).

[16] A. Kuzume, E. Herrero y J. M. Feliu. Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* **599**, 333-343 (2007).

[17] M. R. Tarasevich, A. Sadkowsky y E. Yeager. *Oxygen Electrochemistry en Conway B. E., Bockris J. O., Yeager E., Khan S. U. M., White R. E. (eds) Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Springer, 1983), 301-398.

- [18] H. Bonnemann, R. Brinkmann, P. Britz, U. Endruschat, R. Mortel, U. Paulus, G. Feldmeyer, T. Schmidt, H. Gasteiger y R. Behm. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **3**, 199-206 (2000).
- [19] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic y P. N. Ross. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochim. Acta* **47**, 3787-3798 (2002).
- [20] M. A. Genshaw, A. Damjanovic y J. Bockris. Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes: I. Acid solution. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **15**, 163-172 (1967).
- [21] M. Alvarez-Rizatti y K. Jüttner. Electrocatalysis of oxygen reduction by UPD of lead on gold single-crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **144**, 351-363 (1983).
- [22] S. Štrbac y R. R. Adžić. Oxygen reduction on single crystal gold electrodes in acid solutions. *J. Serb. Chem. Soc.* **57**, 835-848 (1992).
- [23] S. Štrbac y R. R. Adžić. The influence of pH on reaction pathways for O<sub>2</sub> reduction on the Au (100) face. *Electrochim. Acta* **41**, 2903-2908 (1996).
- [24] V. Torma y G. Lang. Investigation of the electrochemical reduction of molecular oxygen at gold electrodes by impedance spectroscopy. *Mag. Kem. Fol.* **104**, 265-276 (1998).
- [25] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi y S. Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* **115**, 301-309 (1989).
- [26] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet y B. Delmon. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Catal.* **144**, 175-192 (1993).
- [27] M. Haruta. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **36**, 153-166 (1997).
- [28] B. C. Beard y P. N. Ross Jr. Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1839 (1986).
- [29] T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, S. C. De Castro, R. Landers y S. Trasatti. UHV and electrochemical studies of the surface properties of Ru+ Pt+ Ti mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta* **39**, 95-102 (1994).
- [30] L. A. Da Silva, V. A. Alves, M. A. P. Da Silva, S. Trasatti y J. F. C. Boodts. Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir+ Ti+ Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochim. Acta* **41**, 1279-1285 (1996).
- [31] K. Tammeveski, T. Tenno, A. Rosental, P. Talonen, L.-S. Johansson y L. Niinistö. The Reduction of Oxygen on Pt-TiO<sub>2</sub> Coated Ti Electrodes in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 669 (1999).
- [32] G. Fóti, C. Mousty, K. Novy, C. Comminellis y V. Reid. Pt/Ti electrode preparation methods: application to the electrooxidation of isopropanol. *J. Appl. Electrochem.* **30**, 147-151 (2000).
- [33] S. Neophytides, S. Zafeiratos y M. Jaksic. Selective interactive grafting of composite bifunctional electrocatalysts for simultaneous anodic hydrogen and Co oxidation: I. Concepts and embodiment of novel-type composite catalysts. *J. Electrochem. Soc.* **150**, E512 (2003).
- [34] G. Kokkinidis, A. Papoutsis, D. Stoychev y A. Milchev. Electroless deposition of Pt on Ti—catalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **486**, 48-55 (2000).
- [35] K. Tammeveski, M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater y J. Claret. Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution. *Electrochim. Acta* **42**, 2961-2967 (1997).
- [36] R. Zejnilović, M. Pješčić, M. Šljukić y A. Despić. Oxygen reaction on titanium catalysed by gold, platinum and palladium. *J. Appl. Electrochem.* **14**, 481-488 (1984).
- [37] M. Vuković. Oxygen evolution on an electrodeposited ruthenium electrode in acid solution—the effect of thermal treatment. *Electrochim. Acta* **34**, 287-291 (1989).
- [38] D. Čukman y M. Vuković. Electrochemical behaviour of an electrodeposited rhodium electrode in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **279**, 273-282 (1990).
- [39] D. Čukman, M. Vuković y M. Milun. Enhanced oxygen evolution on an electrodeposited ruthenium+ iridium coating on titanium. *J. Electroanal. Chem.* **389**, 209-213 (1995).
- [40] M. Vuković, D. Marijan, D. Čukman, P. Pervan y M. Milun. Electrocatalytic activity and anodic stability of electrodeposited ruthenium-rhodium coatings on titanium. *J. Mater. Sci.* **34**, 869-874 (1999).
- [41] M. Lohrengel. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **11**, 243-294 (1993).
- [42] A. G. Mantzila y M. I. Prodromidis. Development and study of anodic Ti/TiO<sub>2</sub> electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors. *Electrochim. Acta* **51**, 3537-3542 (2006).
- [43] M. P. Neupane, I. S. Park, S. J. Lee, K. A. Kim, M. H. Lee y T. S. Bae. Study of anodic oxide films of titanium fabricated by voltammetric technique in phosphate buffer media. *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 197-207 (2009).
- [44] V. B. Baez y D. Pletcher. The preparation and characterization of gold coatings on titanium: the reduction of oxygen. *J. Electroanal. Chem.* **377**, 231-240 (1994).
- [45] M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions* (Pergamon, New York, 1966).
- [46] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight y J. L. Gillson. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorg. Chem.* **8**, 841-849 (1969).
- [47] I. Boskovic, S. Mentus y M. Pjesic. Electrochemical behavior of an Ag/TiO<sub>2</sub> composite surfaces. *Electrochim. Acta* **51**, 2793-2799 (2006).
- [48] R. Adić, N. M. Marković y V. Vešović. Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on the Au (100) single crystal electrode. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **165**, 105-120 (1984).
- [49] S. Štrbac y R. Adžić. The influence of OH<sup>-</sup> chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.* **403**, 169-181 (1996).
- [50] P. Clechet, C. Martelet, J. Martin y R. Olier. Photoelectrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> and formation of hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta* **24**, 457-461 (1979).
- [51] T. Clark y D. C. Johnson. Activation of titanium electrodes for voltammetric detection of oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. *Electroanalysis* **9**, 273-278 (1997).

- [52] C. Song y J. Zhang. *Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction en PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications* (ed. Zhang, J.) 89-134 (Springer, Verlag London, 2008).
- [53] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya y K.-I. Ota. Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC. *Electrochim. Acta* **52**, 2492-2497 (2007).
- [54] Y. Takasu, M. Suzuki, H. Yang, T. Ohashi y W. Sugimoto. Oxygen reduction characteristics of several valve metal oxide electrodes in HClO<sub>4</sub> solution. *Electrochim. acta* **55**, 8220-8229 (2010).
- [55] V. B. Baez, J. E. Graves y D. Pletcher. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **340**, 273-286 (1992).
- [56] A. Wieckowski. *Interfacial electrochemistry: theory: experiment, and applications* (Marcel Dekker Inc., New York, 1999).
- [57] H. Angerstein-Kozłowska, B. Conway, B. Barnett y J. Mozota. The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: general features of the surface process. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **100**, 417-446 (1979).
- [58] H. Angerstein-Kozłowska, B. Conway, A. Hamelin y L. Stoicoviciu. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. *Electrochim. Acta* **31**, 1051-1061 (1986).
- [59] S. Fuentes. *Síntesis de nanoestructuras metálicas depositadas sobre grafito pirolítico altamente orientado. Estudio de sus propiedades electrocatalíticas (Doctorado)* (FAMAF-Universidad de Córdoba, 2015).
- [60] C. Fu, M. Li, H. Li, C. Li, X. guo Wu y B. Yang. Fabrication of Au nanoparticle/TiO<sub>2</sub> hybrid films for photoelectrocatalytic degradation of methyl orange. *J. Alloy Compd.* **692**, 727-733 (2017).
- [61] F. Gloaguen, J.-M. Le, C. Lamy y col. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. *J. Appl. Electrochem.* **27**, 1052-1060 (1997).
- [62] H. M. VILLULLAS, E. A. Ticianelli, V. A. Macagno y E. R. Gonzales. *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario* 175-177 (Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 1999).
- [63] J. O. Bockris y A. K. N. Reddy. *Electroquímica moderna. II* 936-941 (Reverté, 1979).
- [64] J. Tang, M. White, G. D. Stucky y E. W. McFarland. Electrochemical fabrication of large-area Au/TiO<sub>2</sub> junctions. *Electrochem. commun.* **5**, 497-501 (2003).
- [65] C. Goswami, K. K. Hazarika y P. Bharali. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. *Materials Science for Energy Technologies* **1**, 117-128 (2018).
- [66] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758 (1995).
- [67] R. L. Kurtz, R. Stock-Bauer, T. E. Msdey, E. Román y J. De Segovia. Synchrotron radiation studies of H<sub>2</sub>O adsorption on TiO<sub>2</sub> (110). *Surf. Sci.* **218**, 178-200 (1989).
- [68] E. Mahé y D. Devilliers. Surface modification of titanium substrates for the preparation of noble metal coated anodes. *Electrochim. Acta* **46**, 629-636 (2001).
- [69] J.-P. Gueneau de Mussy, J. V. Macpherson y J.-L. Delplancke. Characterisation and behaviour of Ti/TiO<sub>2</sub>/noble metal anodes. *Electrochim. Acta* **48**, 1131-1141 (2003).
- [70] L. Avalle, E. Santos, E. Leiva y V. Macagno. Characterization of TiO<sub>2</sub> films modified by platinum doping. *Thin Solid Films* **219**, 7-17 (1992).
- [71] F. A. Filippin. *Estudios electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos de óxido de titanio modificado con platino (Doctorado)* (FAMAF- Universidad de Córdoba, 2015).