

Disertación

Anticipando la dimensión nanométrica mediante el rigor formal: Estudios de nucleación tridimensional en la formación electroquímica de fases metálicas

Hay pequeños eventos que resultan en importantes consecuencias cuando ocurren en el momento, compañía y lugar apropiados. Es mi caso en relación a cómo llegué a interesarme por la electroquímica. Aprobadas todas las materias de la Licenciatura en Química, carrera que cursé en la Universidad Simón Bolívar, llegó el momento de seleccionar tema para el trabajo de grado. Para ello me entrevisté con el Prof. Scharifker, recientemente llegado de Inglaterra donde había obtenido su doctorado. Mientras describía con entusiasmo posibles temas de trabajo, me mostró una micrografía de un núcleo de plata crecido sobre un microelectrodo, que ilustraba uno de sus artículos recientemente publicados. Tal vez hoy en día, cuando las microscopías de resolución atómica nos permiten observar átomos individuales, esta imagen podría parecer poco interesante pero en aquel momento me causó un impacto mayúsculo: en la perfección de sus facetas, este pequeño cristal de plata ($\approx 15 \mu\text{m}$, un tamaño considerable para los estándares de hoy en día) asemejaba más la representación abstracta de una forma geométrica pura que la imagen de un objeto real, y ello ¡ logrado con un sencillo procedimiento experimental ! En ese preciso instante decidí que quería hacer electroquímica, tema al cual le he dedicado más de tres décadas de mi vida.

La electrodeposición de metales

Una de las ramas de la electroquímica se ocupa de la electrodeposición, es decir la formación de fases metálicas en un material base a partir de la reducción de iones metálicos presentes en soluciones electrolíticas. La posibilidad de controlar con extrema precisión las variables eléctricas (corriente y potencial) junto con las condiciones experimentales del proceso (concentración, temperatura, agitación, pH, uso de agentes complejantes entre otras) proporcionan una metodología versátil y escalable para la síntesis de fases metálicas desde agregados de dimensiones atómicas hasta procesos industriales a gran escala. Estas ventajas han impulsado el interés por desarrollar diversos métodos de electrodeposición para obtener metales de alta pureza, conexiones eléctricas de precisión en circuitos electrónicos integrados, aleaciones con propiedades magnéticas, ductilidad, resistencia a la tracción o dureza especiales. Es por ello que las áreas donde la electrodeposición se está estudiando mas

intensivamente son las tecnologías de información, la conversión y almacenamiento de energía, el desarrollo de sensores y el diseño de catalizadores.

La electrodeposición muy frecuentemente ocurre mediante un proceso que comprende dos pasos: la nucleación, donde agregados de la nueva fase aparecen en sitios activos del sustrato siguiendo una determinada ley de velocidad y el crecimiento, que ocurre por la incorporación de iones presentes en solución. Es en el primer aspecto, el fenómeno de nucleación, donde hemos concentrado nuestra atención.

La nucleación, primer paso en la formación de nuevas fases

La nucleación, como inicio de una transición de fase de primer orden, es un fenómeno bien conocido en varias disciplinas. La formación de agregados en una fase fundida o en una solución de precursores en el área de polímeros, de arreglos macromoleculares en sistemas biológicos, la condensación de vapores atmosféricos o los fenómenos de cavitación en mecánica de fluidos, ocurren mediante la creación de pequeños agregados a partir de la fase madre. La descripción de la termodinámica y la cinética del fenómeno y su dependencia de los parámetros que lo controlan es de importancia fundamental y entre la década de los 40 y 50 del siglo pasado, los estudios pioneros de Volmer y Weber, Farkas, Kaischew y Stranski, Becker y Döring y Zeldovich, establecieron los fundamentos de la teoría clásica de nucleación.

En el campo de la electroquímica, la nucleación debe mucho de sus principios formales a la escuela búlgara de crecimiento de cristales. A diferencia de la formación físico-química de cristales, donde la sobresaturación se impone a través de la composición de la fase madre, en electrocristalización el uso de instrumentación apropiada permite controlar con precisión bien sea la energética o la cinética del proceso.

La teoría clásica de nucleación, basada en los postulados termodinámicos de Gibbs, utiliza cantidades macroscópicas inherentes a fases masivas, como son las energías libres y las tensiones superficiales para describir pequeños agregados y por ello, los estudios tempranos de nucleación electroquímica arrojaron resultados contradictorios, dado que el tamaño de los núcleos críticos que proporcionaba la teoría resultaban ser de unos pocos átomos, por lo sería de esperar que sus propiedades difiriesen substancialmente de la fase masiva. Ello motivó un enfoque alternativo para interpretar la relación entre la sobresaturación electroquímica y la velocidad de nucleación: la teoría atomística de nucleación, un modelo microscópico de la cinética del proceso en términos de interacciones atómicas entendidas como frecuencias de

agregación/desagregación a núcleos compuesto de pocos átomos, como parte de una teoría general basada en el modelo de nucleación en estado estacionario.

A lo largo de los años, ambos enfoques han sido entendidos como casos límite de un modelo general, donde el enfoque clásico describe apropiadamente el proceso de nucleación bajo condiciones de baja sobresaturación y tamaños relativamente grandes de núcleos críticos, mientras que el enfoque atomístico es apropiado para sobresaturaciones elevadas y substratos muy activos en los cuales el tamaño de los núcleos críticos es muy pequeño.

El modelo de nucleación controlada por difusión

El fenómeno de nucleación electroquímica comprende dos situaciones esencialmente diferentes: que la velocidad del proceso este controlado por la transferencia electrónica o por el transporte de material hacia el electrodo. Nuestro trabajo estuvo orientado fundamentalmente al segundo escenario y de ahí el uso del término “controlado por difusión”. El punto de partida de los estudios del mecanismo de nucleación y crecimiento se puede ubicar en los estudios pioneros de Fleischmann y Thirsk (1955-1958), relacionados con la formación de dióxido de plomo sobre platino. Analizando la respuesta de corriente a la imposición de un potencial eléctrico constante, los autores obtuvieron información sobre el proceso de nucleación y plantearon su ley de velocidad, que sirvió de base para la mayoría de los modelos posteriores. Astley (1967) y posteriormente Hills (1974), plantearon expresiones del transitorio de corriente basadas en la convolución de la corriente de crecimiento de un núcleo y la ley de velocidad de nucleación, que resultaron apropiadas para el crecimiento de múltiples núcleos independientes en los casos extremos de la nucleación ^[1]. Scharifker, Hill y colaboradores (1982-83), dieron un paso importante al desarrollar el tratamiento de nucleación múltiple considerando la interacción entre diferentes núcleos en crecimiento para los casos límite anteriormente mencionados. El próximo paso, fue la generalización del modelo de Scharifker-Hills lo cual permitió analizar los transitorios de corriente para cualquier combinación de valores de A y N_0 . Este modelo (1984), conocido como el modelo SM (por Scharifker-Mostany) y posteriormente como “modelo estándar” fue rápidamente aceptado por la comunidad electroquímica pues describía adecuadamente una gran variedad de sistemas y permitía mediante un procedimiento relativamente sencillo, obtener valores de los parámetros cinéticos A y N_0 , la velocidad de nucleación y la densidad

¹ Conocidos como nucleación progresiva e instantánea, los casos límite de la expresión de la tasa de nucleación correspondientes a $A \rightarrow 0$ y $N_0 \rightarrow \infty$ y viceversa.

de sitios activos sobre el electrodo para sistemas donde la electrodeposición está controlada por el transporte de masa.

A pesar de estos estudios pioneros y los desarrollos subsiguientes, la nucleación electroquímica estuvo ausente de los textos de electroquímica comúnmente usados y permaneció como un aspecto relativamente marginal ante los estudios dedicados a la corrosión, la electrocatálisis, la electrodeposición y el almacenamiento y conversión de energía. Sólo un reducido grupo de personas mantuvo una actividad sostenida en el tiempo alrededor de temas relacionados con la nucleación electroquímica, destacando entre ellos Alexander Milchev y sus colaboradores en Bulgaria, el grupo liderado por Margarita Sluyther-Rebach en los Países Bajos, Graham Hills, Stephen Fletcher y David Schiffrin en el Reino Unido, nuestro grupo de investigación en la Universidad Simón Bolívar en Venezuela y Manuel Palomar y colaboradores en México, entre otros.

Extensiones del modelo, estudios recientes.

A partir de la publicación del “modelo SM”, durante casi tres décadas se fueron publicaron diversas extensiones para describir situaciones donde también está involucrada la nucleación tridimensional controlada por difusión: la electrodeposición de aleaciones ^[2], la nucleación de materiales electrocatalíticos activos ^[3,4], así como generalizaciones del modelo para condiciones de convección forzada ^[5] y casquetes esféricos ^[6,7]. Desde hace unos años, se emprendió el estudio de la nucleación de diversos

² O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B.R. Scharifker, J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 345–351

³ M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Electrochim. Acta 50 (2005) 4736.

⁴ M. Palomar-Pardavé, J. Aldana-González, L.E. Botello, E.M. Arce-Estrada, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Romero-Romo, Electrochim. Acta 241 (2017) 162–169.

⁵ M.G.M. de Oca, M. Palomar-Pardavé, J. Mostany, M. Romero-Romo, J. Aldana-González, B.R. Scharifker, Procedia Chem. 12 (2014) 27–33.

⁶ D. Branco P., J. Mostany, C. Borrás, B.R. Scharifker, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 565–571.

⁷ D. Branco P., K. Saavedra, M. Palomar-Pardavé, C. Borrás, J. Mostany, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 765 (2016) 140–148.

metales en mezclas eutécticas profundas [8,9,10,11,12,13,14], un medio electrolítico no acuoso perteneciente a la familia de los líquidos iónicos [15]. En la lista de publicaciones se puede apreciar la creciente importancia de nuestra colaboración con el grupo de Electroquímica del Departamento de Materiales liderado por el Dr. Manuel Palomar. A medida que el estrangulamiento de las universidades en Venezuela se fue profundizando, el capital relacional acumulado en varias décadas de actividad rindió sus frutos y nos ha permitido continuar activos en el área de la electrodeposición en esta etapa aciaga de la investigación en Venezuela.

Nuevas direcciones:

El creciente interés en este campo se refleja en el ascenso exponencial en el número de publicaciones dedicadas al tema. Una búsqueda rápida del término “Electrochemical Nucleation” en Scopus, arroja algunos resultados interesantes: de una docena de publicaciones anuales a mediados de los años 70, hoy en día se publican más de trescientos trabajos anuales en el área. Es también interesante observar las áreas de conocimiento desde donde se originan esos trabajos: “Química”, “Ingeniería Química”, “Ciencia de los Materiales”, “Física y Astronomía”, “Ingeniería”, “Energía”, “Bioquímica, Genética y Biología Molecular” y “Ciencias Ambientales” son, en ese orden, los principales

⁸ P. Sebastián, L.E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, J. Mostany, J. *Electroanal. Chem.* 793 (2017) 119–125.

⁹ Juárez-Marmolejo, L., Maldonado-Teodocio, B., Montes De Oca-Yemha, M.G., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline) *Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(19), pp. 3973–3983

¹⁰ Juárez-Marmolejo, L., Maldonado-Teodocio, B., Montes De Oca-Yemha, M.G., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Deposition of Pd@Pd(OH)₂Core-Shell Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent (Reline) and their Use as Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(11), 112509

¹¹ Palomar-Pardavé, M., Mostany, J., Muñoz-Rizo, R., Ramírez-Silva, M.T., Romo, M.R. Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 851, 113453

¹² Espino-López, I.E., Romero-Romo, M., De Oca-Yemha, M.G.M., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(1), pp. D3205–D3211

¹³ Aldana-González, J., Romero-Romo, M., Robles-Peralta, J., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, 2018, 276, pp. 417–423

¹⁴ Palomar-Pardavé, M., Aldana-González, J., Botello, L.E., Mostany, J., Romero-Romo, M. Influence of temperature on the thermodynamics and kinetics of cobalt electrochemical nucleation and growth. *Electrochimica Acta*, 2017, 241, pp. 162–169

¹⁵ M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629

generadores de conocimiento en el t3pico, corroborando lo que se plante3o anteriormente: la nucleaci3n es un fen3meno importante, de inter3s para las mas diversas disciplinas, m3s a3n hoy en d3a en pleno auge de las nanociencias.

Como se ha expuesto en los p3rrafos anteriores, mucho antes del advenimiento de las nanociencias era com3n entre quienes investigaban al estudio de la nucleaci3n electroqu3mica referirse a agregados de pocos 3tomos (o a3n m3s, ¡ a 3tomos individuales adsorbidos sobre sitios superficiales !), al referirse a las entidades cr3ticas de los modelos de nucleaci3n que se estaban desarrollando. Gracias a este esfuerzo, los investigadores centrados hoy en d3a en la s3ntesis y caracterizaci3n de agregados nanom3tricos han encontrado un marco conceptual maduro en la literatura electroqu3mica que les ha brindado soporte formal a los nuevos requerimientos de las nanociencias.

C3mo debe ser, un modelo que en su momento fue considerado novedoso y fue adoptado por una buena parte de la comunidad electroqu3mica (como demuestran la cantidad de citas recibidas, 510 citas a la referencia ^[16] a la fecha y cerca de 30 citas anuales en la 3ltima d3cada ^[17] y su menci3n en diversos libros especializados y revisiones del tema ^[18,19,20,21]), que pudo sostener su vigencia durante 20 a3os frente a media docena de modelos alternativos que criticaron sus limitaciones y aproximaciones, ha dado paso a una nueva generaci3n de especialistas que abogan por la necesidad de un modelo m3s detallado que explique gran cantidad de fen3menos que han sido observados

¹⁶ Scharifker, B. R., and J. Mostany. "Three-Dimensional Nucleation with Diffusion Controlled Growth. Part I. Number Density of Active Sites and Nucleation Rates Per Site." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 177, no. 1-2, 1984, pp. 13-23. SCOPUS, www.scopus.com, doi:10.1016/0022-0728(84)80207-7.

¹⁷ Datos obtenidos en <https://www.scopus.com/>

¹⁸ Scharifker, B.; Mostany, J.. "Electrochemical nucleation and growth". *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol 2. . pp. 512 - 540. Editores: A. J. Bard, M. Stratmann, E. J. Calvo. Wiley. Nueva York, Estados Unidos de Am3rica. 2003. ISBN: 3-527-30394-4. Art3culo Invitado.

¹⁹ Scharifker, B.; Mostany, J. "Electrocristalizaci3n de metales con actividad electrocatal3tica". pp. 91 - 141. "Electroqu3mica y Electrocatal3sis, Vol. 1a, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones". Editores: N. Alonso-Vante. e-libro.net. Buenos Aires, Argentina. 2003. ISBN: 1-4135-0102-8. Art3culo Invitado.

²⁰ The development of theoretical models for multiple nucleation with diffusion-controlled three-dimensional growth, D. Mazaira, C. Borr3s, J. Mostany, B.R. Scharifker, in *Theoretical and experimental advances in electrodeposition*, L.H. Mendoza-Huizar (Ed.), Research Signpost, Trivandrum, ISBN 978-81-308-0224-4, 1-25 (2007).

²¹ Nucleation and growth of new phases on electrode surfaces, B.R. Scharifker, J. Mostany, in *Developments in Electrochemistry: Science inspired by Martin Fleischmann*, D. Pletcher, Z-Q. Tian, D. Williams (Eds.), Wiley, New York, ISBN: 978-1-118-69443-5, 65-76 (2014).

gracias al advenimiento de sofisticadas técnicas experimentales de gran resolución temporal y espacial ^[22].

El análisis tradicional de transitorios de corriente provee información macroscópica promedio pero no permite considerar otro tipo de fenómenos que las nuevas técnicas han desvelado: hoy en día se entiende que la nucleación no puede ser descrita con precisión considerando sólo la adición de átomos a agregados críticos como estipula la teoría clásica si no que es necesario considerar el papel que especies intermedias (nanoclusters) pueden tener como bloques básicos de la nucleación. Hay ya suficiente evidencia experimental para documentar que estas especies son capaces de adsorberse, difundir superficialmente, agregarse, desagregarse o disolverse de nuevo, dando lugar a una secuencia de eventos que ocurren muy rápidamente en las etapas iniciales de la nucleación, en escalas de tiempo muy pequeñas.

Ello ha llevado a una serie de recientes estudios donde se han desarrollado sofisticadas técnicas experimentales para registrar imágenes o señales que permitan observar procesos estocásticos complejos y su evolución temporal: la medición de la perturbación de capas de hidratación de núcleos mediante microscopía de fuerza molecular lateral sin contacto de alta velocidad ^[23] (HS-LMFM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) ^[24] y microscopía electrónica de transmisión de aberración corregida (TEM) ^[25] entre otros. Esta nueva corriente en el estudio del fenómeno de nucleación electroquímica ha acuñado el término “Mecanismo de crecimiento agregado electroquímico generalizado” y define el rumbo de una concepción renovada y más detallada del proceso de formación de fases metálicas de cara a la posibilidad de construir nanoestructuras soportadas sobre sustratos con morfologías y propiedades específicas.

²² Tsakova, V. Theory of electrochemical nucleation and growth—revisited?. *J Solid State Electrochem* 24, 2183–2185 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04676-1>

²³ Harniman, R.L., Plana, D., Carter, G.H. et al. Real-time tracking of metal nucleation via local perturbation of hydration layers. *Nat Commun* 8, 971 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01087-1>

²⁴ Haytham E. M. Hussein, Reinhard J. Maurer, Houari Amari, Jonathan J. P. Peters, Lingcong Meng, Richard Beanland, Mark E. Newton, and Julie V. Macpherson. Tracking Metal Electrodeposition Dynamics from Nucleation and Growth of a Single Atom to a Crystalline Nanoparticle. *ACS Nano* 2018 12 (7), 7388-7396. DOI: 10.1021/acsnano.8b04089

²⁵ Jon Ustarroz, Joshua A. Hammons, Thomas Altantzis, Annick Hubin, Sara Bals, and Herman Terryn. A Generalized Electrochemical Aggregative Growth Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* 2013 135 (31), 11550-11561. DOI: 10.1021/ja402598k

Por lo anteriormente expuesto, es evidente que queda aún un largo camino por recorrer en los estudios de nucleación electroquímica, a medida que se desarrollan nuevas y mas poderosas técnicas experimentales y se interesan por el tema nuevos grupos de investigación de diferentes disciplinas y perspectivas. Para nuestro laboratorio de investigación en la Universidad Simón Bolívar, es una satisfacción el haber realizado importantes aportes en el tema, hasta el punto de ser un grupo de referencia a nivel internacional. El reto en los tiempos por venir es continuar avanzando en la dirección que indican los hallazgos realizados, forjando alianzas con grupos en otros países cuando nuestras mermadas capacidades de continuar investigando nos dificulten la tarea, siempre con la visión de recuperar la posibilidad de realizar investigación de punta en Venezuela.