

Capítulo IX

Espectroelectroquímica: Caracterización Espectroscópica De Interfaces Electroquímicas

Por Ricardo Hernández

IX.- Introducción.

La interfase electroquímica que se forma entre un medio conductor de electrones y fases conductoras por intermedio de los portadores de carga (iones), juega un papel predominante en muchos procesos tecnológicos o industriales importantes; tales como, el desarrollo de baterías y celdas de combustibles, sensores y procesos catalíticos y metalúrgicos. Las técnicas electroquímicas convencionales se basan en la medición de corrientes, potenciales y cargas. Estas magnitudes pueden correlacionarse con parámetros termodinámicos y cinéticos. Históricamente, los electroquímicos estaban limitados a realizar medidas de cantidades microscópicas tales como corriente, carga o capacitancia. Fueron muchas las teorías y conclusiones sorprendentemente acertadas, fundamentadas en tales mediciones; sin embargo, a pesar de que las técnicas convencionales proporcionan una enorme cantidad de datos experimentales y han constituido, en muchos casos, la base de importantes desarrollos teóricos, son limitadas en relación con aspectos estructurales y no brindan información que permita comprender el fenómeno electroquímico a niveles atómico o molecular. Como consecuencia, a falta de técnicas más adecuadas, el esfuerzo y tiempo dedicado fue extraordinario y el avance lento comparado con otras disciplinas. Por tanto, aunque la medición electroquímica clásica es, y seguirá siendo, la que aporte la información general en la investigación de los procesos electroquímicos, el uso de otras técnicas resulta imprescindible para complementar la información y así acceder al conocimiento detallado de la interfaz electroquímica o, en general, de la interfaz sólido/líquido. A partir de la introducción de métodos espectroscópicos y de imágenes submicroscópicas al estudio de las interfases formadas entre los electrodos y la soluciones electrolíticas, han sido posible determinaciones directas a escala atómica y molecular.

En la década de 1970 se dieron los primeros esfuerzos por estudiar y caracterizar la interfase electroquímica empleando técnicas desarrolladas por los investigadores de superficies para examinar superficies metálicas en ultra-alto vacío (ultra-high vacuum, UHV). Esta técnica implicaba el tener que extraer y transferir el electrodo desde la celda electroquímica hasta la unidad de UHV, en donde los investigadores podían analizar la superficie del electrodo empleando técnicas espectroscópicas o de difracción de electrones. Esta metodología junto a la disponibilidad de fases cristalinas bien definidas (single crystal surfaces) permitieron establecer las primeras correlaciones entre estructura química y la actividad electroquímica. Sin embargo, estos métodos *ex situ* limitaban el estudio a superficies de electrodos en estado de “desnudez”; es decir, sin la vestidura normal del electrodo: *el medio electrolítico*. Esto obligó a los investigadores a ingeniárselas para estudiar la interfase en su estado natural.

En este capítulo se presentan en forma concisa algunas técnicas, *ex-situ* e *in-situ*, utilizadas en el estudio y la caracterización de interfaces, cuya contribución permite la interpretación de los fenómenos electroquímicos a nivel molecular, lo que ha significado uno de los grandes avances de las últimas décadas. Se incluye la microscopía en este capítulo porque, aunque no es estrictamente una técnica espectroscópica, en su forma clásica, emplea una fuente de radiación electromagnética y en algunos casos viene aparejada (o acoplada) con alguna otra técnica espectroscópica. En todos los casos, la discusión se limita a los aspectos fundamentales involucrados que dan lugar a la información que puede proporcionar cada técnica, omitiéndose desarrollos matemáticos rigurosos de los fundamentos y los detalles experimentales específicos relacionados con la instrumentación.

IX.1.- TÉCNICAS EX-SITU

Diversas técnicas *ex-situ* que han beneficiado de manera significativa a la electroquímica han sido desarrolladas como respuesta a la necesidad de caracterizar superficies o películas muy delgadas en diversas áreas de la tecnología, por ejemplo en la microelectrónica. En general, se basan en la detección de partículas cargadas que interaccionan con la muestra o que son emitidas por la muestra como respuesta a una perturbación. En estas técnicas *ex-situ* los resultados son obtenidos en *alto vacío* (10^{-5} -

10^{-7} torr) o en *ultra-alto vacío* (10^{-8} torr). Por esa razón, para estudiar la superficie de un electrodo, éste debe ser removido de la celda electroquímica y transferido al vacío. Aunque se han desarrollado aparatos y metodologías especiales para facilitar esta transferencia, este proceso conlleva la posibilidad de que la superficie analizada difiera considerablemente de la superficie existente en la celda -que es lo que interesa en realidad.

IX.1.1 Microscopía de Barrido Electrónico

Una de las maneras más simples de obtener información sobre un sistema es la microscopía. La generación de una imagen de la superficie en una microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en un mecanismo que, en líneas generales, es idéntico al de una microscopía óptica. Para aumentar la resolución de un microscopio óptico es necesario reducir la longitud de onda de la radiación incidente, pero aun empleando luz ultravioleta la magnificación es $< 10^3$. En una SEM, en cambio, se “ilumina” la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Por lo tanto, las muestras tienen que ser preparadas cuidadosamente para soportar el vacío dentro del microscopio. Así, se pueden obtener magnificaciones de 10^5 , y acelerando los electrones (con potenciales del orden de 10^6 V) de hasta 10^7 , ya que la longitud de onda de los electrones puede reducirse al orden de ángstrom. El SEM tiene una profundidad del campo grande, que permite que una cantidad grande de la muestra esté en foco; de esta manera, el SEM produce imágenes de 3 dimensiones muy detalladas en ampliaciones mucho más altas que las posibles con un microscopio óptico convencional (gama de la ampliación de 15x a 200,000x y una resolución de 5 nanómetros).

Las ecuaciones de Maxwell describen la propagación de las ondas de luz. La solución de estas ecuaciones puede ser difícil y muy a menudo la información detallada que proporciona no se necesita. La información usualmente requerida se obtiene por un método más sencillo denominado *óptica geométrica* que fue desarrollada antes que se conociera la naturaleza electromagnética de la luz. Posteriormente se determinó que los resultados obtenidos mediante la óptica geométrica arrojan resultados similares a los obtenidos mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell, cuando la longitud de onda de la luz es mucho más pequeña que los objetos con los cuales la onda de luz interactúa.

Después que el aire ha sido evacuado, un cañón de electrones (Figura 1) emite un haz de electrones de alta energía. Este haz viaja a través de una serie de lentes magnéticas diseñadas para enfocar los electrones a un punto muy fino en el espécimen en estudio. Dado que se debe enfocar el haz de electrones sobre el espécimen en estudio, este debe ser un conductor eléctrico; por tanto, los especímenes que se desean observar que no son conductores eléctricos deben ser cubiertos con una capa muy delgada de un material conductor (oro). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a una serie de respuestas; que, captadas y analizadas convenientemente, proporcionan diferente información. Los electrones que inciden sobre la superficie provocan la eyección de electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos que componen la muestra (electrones secundarios). Al mismo tiempo, electrones del haz incidente son reflejados después de interactuar con la muestra. Los electrones secundarios y los reflejados son los que se analizan en las modalidades usuales de SEM para generar imágenes de la superficie. La superficie de la muestra se barre con el haz de electrones y las respuestas obtenidas se amplifican para generar una señal de vídeo que modula el brillo de un tubo de rayos catódicos empleado para producir la imagen.

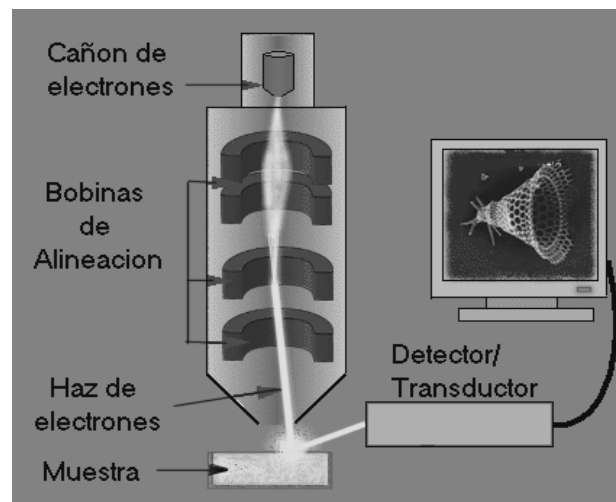


Figura 1.- Configuración del microscopio electrónico

Una variante de la microscopía electrónica que es particularmente útil para caracterizar láminas muy delgadas o nanopartículas de un cierto material o réplicas de la superficie, es la denominada microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron

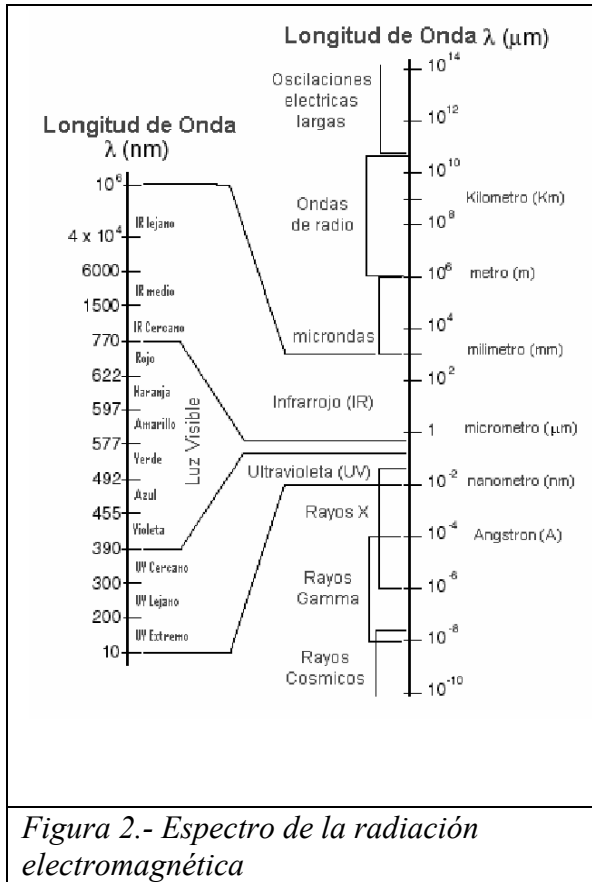
Microscopy, TEM). Dependiendo de las muestras o las condiciones experimentales es posible obtener resoluciones del orden de 2-20 ángstrom.

Desde mediados de 1980, cuando los químicos emplearon por primera vez la microscopía exploratoria en Electroquímica, para visualizar los átomos bajo la solución electrolítica, esta técnica se ha desarrollado rápidamente. En la microscopía de barrido por efecto túnel (STM), una aguja metálica es arrastrada a través de las coordenadas x, y a una distancia de unos 12 nm por encima de la superficie del electrodo. A estas pequeñas separaciones la mecánica cuántica comienza a jugar un papel predominante y los electrones pueden cruzar –por efecto túnel- a través de esta distancia o brecha, prohibida por la mecánica clásica. Las diminutas corrientes generadas por efecto túnel son observadas, mientras un sistema de retroalimentación mantiene una corriente y distancia constante entre la aguja y la superficie del electrodo. La respuesta de este sistema de retroalimentación, a medida que la aguja es guiada a lo largo y ancho de la superficie, proporciona un mapa de la misma. La corriente túnel decrece rápidamente a medida que la aguja se aleja de la superficie; esto hace al STM muy sensible a las variaciones de distancia normales a la superficie, ya que la mayor parte de la corriente túnel se produce entre un átomo de la punta de la aguja y los átomos individuales de la superficie del electrodo.

STM *in situ*. La versión del STM para electroquímica *in situ*, es una modificación del STM normal (operado en aire). En éste el potencial del electrodo y de la aguja de exploración del STM son controlados. Dado que la aguja de exploración está sumergida en la solución electrolítica, se presentan dos contribuciones en corriente: una corriente túnel y una corriente electroquímica. Es necesario reducir esta última para poder observar la corriente túnel. Esto se logra aislando, con un material adecuado, toda la aguja de prueba, excepto su punta. El vidrio y los polímeros aislantes son una buena alternativa.

IX.1.2 Espectroscopía de dispersión de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen (premio Nobel de Física 1901), y constituyen una porción muy energética del espectro electromagnético (Figura 2), con longitudes de onda cortas que oscilan entre 0.1 a 100 ángstrom (Å). Los rayos X entre 50 a 100 Å son denominados rayos X “suaves” o “blandos” debido a que poseen una baja energía y son fácilmente absorbidos. El intervalo de interés para el análisis de rayos X va desde aproximadamente 0.1 Å a 100 Å. Aunque la longitud de onda se ha expresado tradicionalmente en ángstrom (Å), estas unidades han sido remplazadas por el nanómetro (nm), unidad del sistema internacional (IS por sus siglas en inglés). Un nanómetro equivale a 10^{-9} metros ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$; $1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$). Sin embargo, no es raro encontrar textos y artículos en los cuales aún se usa el ángstrom como unidad de longitud de onda. Otra unidad comúnmente empleada es el micrómetro o micrón (μm), el cual equivale a 10^4 Å .



La relación entre la longitud de onda electromagnética y su energía corpuscular se deriva de la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Donde h = es la constante de Planck (6.6260 x 10⁻³⁴ Joule-segundo) y ν = frecuencia en ciclos/segundo (Hertz). Además, para todas las longitudes de onda,

$$\nu = c / \lambda \quad (2)$$

Donde c = velocidad de la luz (2,9978 x 10⁸ metros/segundo) y λ es la longitud de onda. De esta forma se tiene que,

$$E = hc / \lambda \quad (3)$$

Y sustituyendo por las correspondientes constantes, se tiene:

$$E(\text{Joules}) = 1,98636 \cdot 10^{-25} / \lambda(\text{metros}) \quad (4)$$

La conversión de estas unidades a ángstrom y electrón-voltio (1 eV = 1.6021 x 10⁻¹⁹ Joule) conduce a la ecuación de Duane-Hunt:

$$E(\text{eV}) = 12398,5 / \lambda(\text{angstrom}) \quad (5)$$

Nótese que, longitudes de onda corta corresponden a altas energías y viceversa. Las magnitudes de las energías de los rayos X sugirieron a los primeros investigadores que éstos provenían del interior de los átomos. Así, la radiación producida por un determinado material esta constituida por dos componentes electromagnéticos superpuestos: la radiación blanca (o continua), la cual contiene una distribución continua

de intensidades de todas las longitudes de onda, y una radiación característica, que aparece como un pico de intensidad variable a valores de longitud de onda discretos.

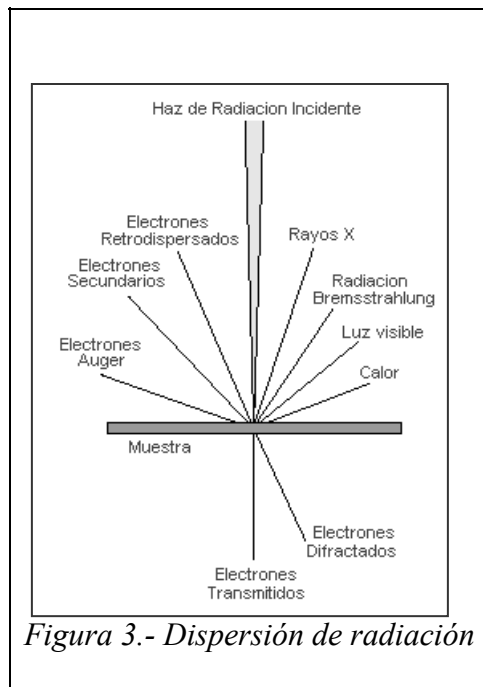


Figura 3.- Dispersión de radiación

En la *Espectroscopía de Análisis de Dispersión de Rayos X* (Energy Dispersive Analysis of X Rays, EDAX) un haz de electrones incide sobre la muestra (Figura 3). La mayor parte de la energía del haz de electrones incidentes termina calentando la muestra. La mayoría de los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra y son dispersados. Estos electrones dispersados sufren dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. En la dispersión elástica la trayectoria del electrón cambia, pero su energía cinética y velocidad permanece esencialmente constante. Este proceso se conoce como

retrodispersión (backscattering) electrónica. En la dispersión inelástica, la trayectoria del electrón incidente es sólo ligeramente perturbada, pero pierde energía por causa de su interacción con los electrones de la muestra. Las interacciones inelásticas son las causantes de la emisión de rayos X; los electrones de las capas internas de la muestra, son removidos por causa de los electrones incidentes, dejando vacancias que son ocupadas por los electrones de las capas externas, que emiten una radiación característica (rayos X).

Estos rayos X son analizados y se registra el número de fotones en función de la energía, obteniéndose gráficos que muestran picos cuyas posiciones brindan información sobre los átomos presentes y cuyas áreas son proporcionales a la cantidad de dichos átomos en la muestra. Se obtiene así, información sobre la composición de la muestra. Dado que los haces incidentes tienen alta energía - típicamente 10-25 keV- penetran en la muestra distancias del orden de algunas micras y, por tanto, debe tenerse siempre presente que la composición obtenida corresponde a una capa de algunas micras y no meramente a la

superficie. La instrumentación para EDAX es usualmente un accesorio de los microscopios electrónicos de barrido.

IX.1.3 Espectroscopía de electrones Auger

En la *Espectroscopía de Electrones Auger* (Auger Electron Spectroscopy, AES) se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones, cuya energía y longitud de onda puede ajustarse variando el potencial en el cañón de electrones. Como vimos anteriormente, parte del haz de electrones incidentes sufre una interacción inelástica con la muestra. Esta interacción causa una serie de efectos que incluyen:

- a) Calentamiento de la muestra (“phonon excitation”)
- b) Fluorescencia visible o cátodo-luminiscencia
- c) Radiación continua (“bremsstrahlung” o “braking radiation”)
- d) Emisión de rayos X característica
- e) Producción de electrones secundarios (plasmon production)
- f) Eyección de electrones de capas externas (electrones Auger)

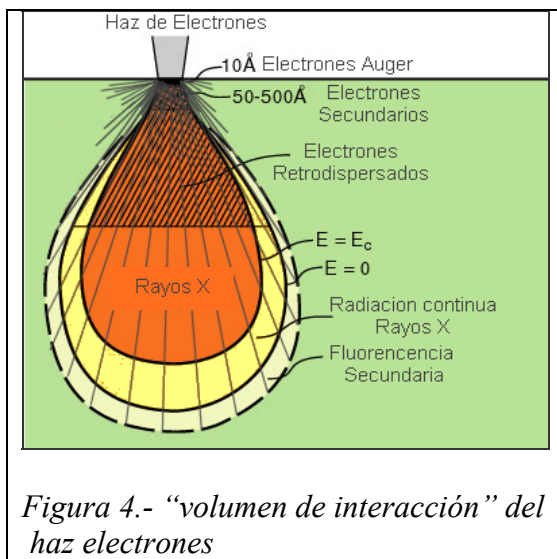


Figura 4.- “volumen de interacción” del haz electrones

Dos factores fundamentales, dentro del “volumen de interacción” (figura 4), determinan como y cual de los efectos puede ser detectado. Primero, los efectos son restringidos a ciertas partes del “volumen de interacción”; ya que, los electrones del haz pierden energía a medida que atraviesan las primeras capas de átomos de la muestra, debido a su interacción con la misma. Por lo tanto,

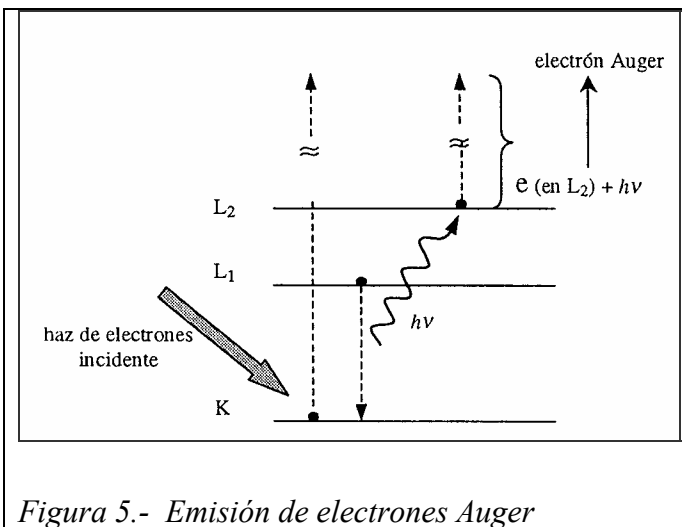
mientras más avance el electrón, dispondrá de menor energía para producir un efecto que requiera alta energía. Segundo, el grado de observancia de un efecto en particular, dependerá de cuán fuertemente será disminuido por fenómenos de dispersión o absorción dentro de la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra produce una secuencia de eventos. Primeramente, se eyectan electrones de las capas internas (por ejemplo, de la capa K) dejando al átomo en un estado excitado. Luego, para llenar esa vacancia, electrones de una capa más externa (por ejemplo, la capa L1), caen al nivel interno emitiendo fotones cuya energía corresponde a la diferencia energética entre los niveles involucrados. En el denominado *proceso Auger*, la energía de estos fotones es transferida a electrones de otra capa externa (por ejemplo, la capa L2) que entonces son eyectados con una energía característica. Estos electrones expulsados son los denominados *electrones Auger* y tienen una energía cinética que se relaciona con las energías de los electrones en los tres niveles involucrados en el proceso. Para un proceso como el que se ilustra en la Figura 5, la energía característica del electrón Auger es aproximadamente

$$E_x = (E_K - E_{L1}) - E_{L2} \quad (6)$$

donde E_x representa la energía que une al electrón al nivel X.

Cada elemento tiene un espectro Auger característico. Las energías de los electrones son afectadas por los enlaces químicos del átomo considerado, con los átomos que lo rodean; y esto se manifiesta en el espectro Auger como un *desplazamiento de los picos*. Los espectros Auger se interpretan usando compuestos modelo, que



permiten determinar el desplazamiento característico de un ligando, en una cierta posición, con respecto al elemento que produce el pico Auger considerado. Esa información puede usarse para determinar los entornos químicos de un átomo en un compuesto desconocido. Como los electrones Auger tienen baja energía, la información obtenida corresponde a una capa de unos 20 Å -la primera o dos primeras capas de átomos en la superficie de la muestra. La interpretación de los espectros Auger no es sencilla y, en general, debe complementarse.

IX.1.4 Espectroscopía de fotoelectrones

La *espectroscopia de fotoelectrones* (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, o ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) fue desarrollada a mediados de la década de 1960 a 1970 por Kai M. Siegbahn, razón por la cual le fue otorgado el premio Nóbel para físicos en 1981. El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico descrito inicialmente por Einstein in 1905, quien usó el concepto de fotón para describir la eyección de electrones por una superficie. Para que esto ocurra, se hace incidir sobre la muestra un haz monocromático de rayos X (típicamente la línea Al K α (1486.6eV), la línea Mg K α (1253.6eV) o la línea Ti K α (2040eV)), que provoca la emisión de electrones de alguna de las capas internas con energías cinéticas que son características de los átomos presentes en la muestra. Los electrones de los átomos de una capa superficial de unos 20-25 Å tienen una alta probabilidad de escapar sin perder energía en procesos de dispersión inelástica. La distribución de estos electrones no dispersados en función de sus energías cinéticas en el vacío constituye *el espectro de fotoelectrones*. En forma aproximada, esta energía cinética característica de los electrones es

$$E = h\nu - E_x \quad (7)$$

Donde $h\nu$ es la energía de la radiación monocromática incidente y E_x representa la energía que une al electrón al nivel X. Esta técnica es altamente específica debido al bajo número de fotoelectrones que son excitados. La energía de los fotoelectrones que escapan de la muestra se determina empleando un *Analizador Concéntrico Hemisférico*, ACH (Concentric Hemispherical Analyser, CHA), el cual produce un espectro constituido por una serie de picos correspondientes a la energía de los fotoelectrones. La energía de enlace, determinada por la posición de cada pico, es característica de cada elemento

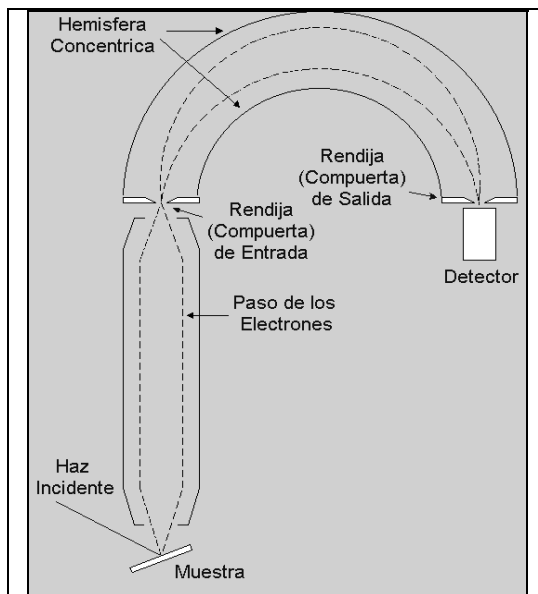


Figura 6.- Analizador Concéntrico Hemisférico

El Analizador Concéntrico Hemisférico (Figura 6) está constituido por dos hemisferas metálicas; una cóncava y la otra convexa. Estas hemisferas se acomodan de forma tal que sus centros de curvatura coinciden. A cada semiesfera se le impone un potencial, de manera que se desarrolla un campo magnético entre ellas. Cuando los fotoelectrones son inyectados entre las semiesferas, aquellos cuya energía cinética sea muy alta chocarán contra la semiesfera cóncava, mientras que aquellos con muy baja energía cinética chocarán contra la semiesfera convexa. Sólo los fotoelectrones dentro de una banda de energía estrecha (energía de paso) alcanzan a llegar al detector.

El espectro de fotoelectrones exhibe un pico correspondiente a cada nivel. Existe una relación directa entre las características de los electrones analizados y los elementos de los cuales provienen; de aquí que, el análisis por XPS permite identificar las especies presentes con una sensibilidad del orden del 0, 1% en átomos, excepto para los elementos más livianos que son usualmente determinables sólo por encima de 1-10% (La XPS puede detectar a todos los elementos excepto al hidrógeno y al helio). El área de los picos puede ser empleada para determinar la composición elemental de la muestra. Dado que la forma de los picos y la energía puede ser ligeramente afectada por el entorno químico, este tipo de espectroscopía puede proporcionar información acerca de los tipos de enlace de cada elemento.

También puede obtenerse información sobre los estados de oxidación ya que la energía que liga al electrón a un determinado orbital se ve afectada por su entorno electrónico. Así, como dicha energía depende del estado de oxidación del átomo en el sólido, los picos del espectro que corresponden a un determinado elemento sufren un desplazamiento hacia valores de energías mayores a medida que la carga del ión es más positiva. Este tipo de análisis es el que usualmente se requiere para complementar

información obtenida en forma menos directa a partir de espectros Auger. Variando el ángulo de incidencia del haz de rayos X se obtienen electrones emitidos desde diferentes profundidades respecto de la superficie y, de esta manera, se puede determinar la composición como función del espesor. En forma alternativa, la determinación de la composición a diferentes profundidades respecto de la superficie puede llevarse a cabo bombardeando la superficie con iones (por ejemplo, He^+) con lo que se logra remover un número controlado de capas. La espectroscopía de fotoelectrones ha sido extremadamente útil en la caracterización de películas formadas electroquímicamente.

IX.1.5 Difracción de Electrones de Baja Energía

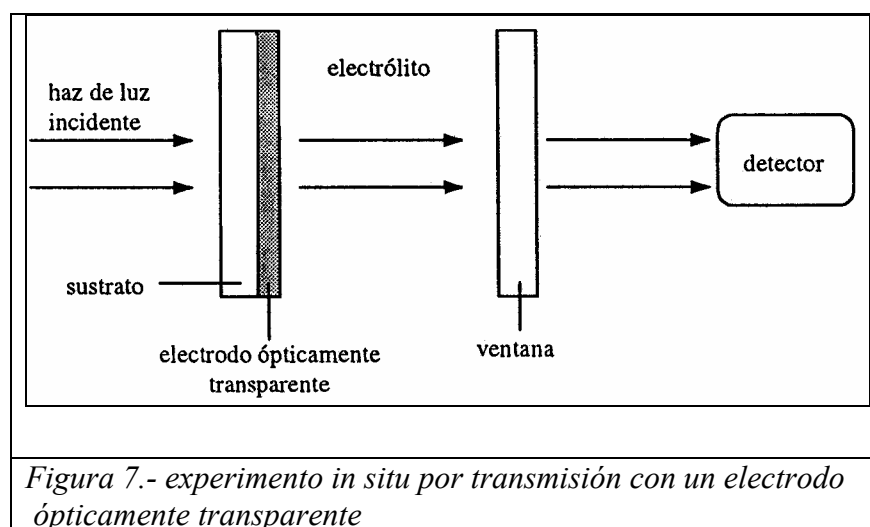
La difracción de electrones de baja energía (Low Energy Electron Diffraction, LEED) es una técnica que consiste en hacer incidir sobre la superficie un haz monocromático de electrones de baja energía (típicamente aprox. 10-200 eV). La difracción de electrones de baja energía ha producido muchas de las detalladas estructuras superficiales desde que esta técnica fue introducida como herramienta cristalográfica a principios de la década de 1970. El haz de electrones incidente es difractado por la superficie de la muestra sólida cristalina en direcciones definidas, de acuerdo con la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), y esto proporciona información sobre la estructura del sólido. Dada la baja energía de los electrones que inciden sobre la muestra, la información que la técnica brinda corresponde a las primeras capas superficiales. Es decir, la difracción observada corresponde a la estructura bidimensional de la superficie. El haz de electrones se hace incidir sobre la superficie y el haz difractado se proyecta sobre una pantalla donde el patrón de difracción se registra fotográficamente. El registro consiste en un patrón de puntos que puede interpretarse de manera directa en términos de orientación cristalográfica de la superficie de un sustrato o de una sustancia adsorbida. El patrón de puntos creado por los haces difractados se desplazan a medida que la energía del haz incidente cambia y la intensidad de los puntos como función de la energía del haz incidente revela muchos detalles de la estructura cristalina de la superficie de la muestra. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para definir la superficie de electrodos monocristalinos antes y después de haber estado en contacto con un electrolito o haber sido sometido a cambios de potencial (procesos de reconstrucción).

IX.2.- TÉCNICAS IN-SITU

Como ya fue mencionado al principio de la sección anterior, los métodos *ex situ* limitan los estudios a superficies de electrodos en estado de “desnudez”; es decir, sin la cobertura normal del electrodo, destruyendo así a la interfase electroquímica. A falta de una metodología que permita “congelar” la interfase en su estado natural, se hace necesario estudiarla *in situ*. Además, los métodos espectroelectroquímicos *in situ* pueden resultar muy útiles para el análisis de reacciones complejas de transferencia de carga, proporcionando información que puede ayudar a dilucidar los mecanismos de reacción.

IX.2.1 Espectroelectroquímica de Transmisión

La manera más sencilla de realizar un experimento *in situ* por transmisión consiste en iluminar el sistema a través del electrodo y determinar los cambios en la absorbancia que resultan de la variación de la concentración por la desaparición o generación de especies cromóforas. Para ello, es necesario utilizar un *electrodo ópticamente transparente* (optically transparent electrodes, OTEs), en un arreglo experimental como el que se muestra en la Figura 7.



Los electrodos ópticamente transparentes que pueden ser de tres tipos:

- Mini-rejillas de metal
- Recubrimientos delgados de metales o semiconductores; y
- Carbón vítreo reticulado

Las mini-rejillas de metal (Pt, Au, Ag, etc.) están constituidas por varios cientos de alambritos de metal por centímetro, a través de las cuales pasa hasta un 80% de la luz incidente (80% de transmitancia), Este arreglo puede ser empleado para experimentos en UV-visible e infrarrojo.

Los recubrimientos delgados de metales (por ejemplo, Au o Pt) o semiconductores (típicamente SnO₂ o In₂O₃) depositados sobre un sustrato como vidrio, cuarzo o plástico, también constituyen electrodos ópticamente transparentes. Las capas finas de metal sobre un sustrato ópticamente transparente tienen la desventaja de tener baja conductividad a medida que se incrementa su espesor, y en consecuencia disminuye la transmitancia. Por el contrario, las capas finas de óxidos metálicos tales como el In/SnO₂ (Indium-tin-oxide, ITO) sobre sustratos de vidrio, presentan una muy buena conductividad y son completamente transparentes en el visible.

El carbón vítreo reticulado (Reticulated vitreous carbon, RVC) es una forma de carbón vítreo en forma de esponja de cuyo volumen total, sólo el 3% es ocupado por la estructura del carbón, y por lo tanto posee un gran área superficial (hasta 66 cm²); sin embargo, un electrodo de este material de sólo 0,12 cm de espesor permite sólo 24% de transmitancia.

En un experimento de transmisión se mide la absorbancia en función del tiempo mientras se aplica una perturbación de corriente o de potencial al electrodo. También es usual realizar barridos de longitud de onda, a fin de obtener espectros de absorción de las especies producidas en la reacción electroquímica. Aunque estas determinaciones podrían realizarse utilizando una celda muy pequeña colocada en un espectrofotómetro convencional, para obtener información en escalas de tiempo relativamente pequeñas es necesario un sistema de medición que sea suficientemente rápido. Para ello, existen instrumentos que permiten adquirir unos 1000 espectros por segundo. Obviamente, la variación de la absorbancia en el tiempo, o en función de cualquier otra variable de un sistema cualquiera, dependerá de la perturbación electroquímica aplicada y de las propiedades del sistema.

IX.2.2 Espectroscopía de Reflectancia

El camino seguido por un rayo láser que incide sobre un espejo es un buen ejemplo del camino de un rayo de radiación electromagnética (ver Figura 8). El haz del láser puede ser observado fácilmente debido a la luz dispersada por las partículas en su camino óptico. Cuando este haz golpea una superficie que une dos

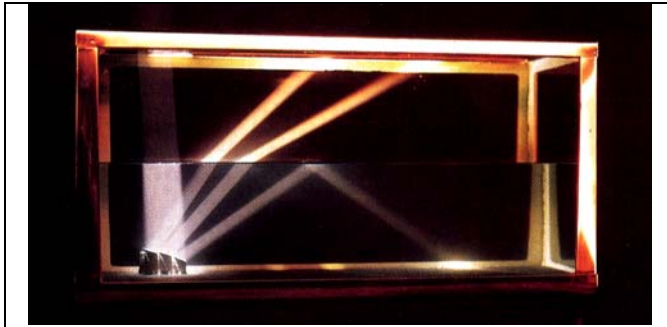


Figura 8.- Experimento que muestra la Reflectancia a diferentes ángulos

materiales diferentes (interfase), varias cosas pueden suceder. El haz puede ser absorbido, como ocurre cuando incide sobre un pedazo de cartón negro. Si el haz incide sobre un pedazo de papel blanco, sufre una serie de procesos de dispersión, reflexión y refracción en todas direcciones. Por otro lado, si el haz incide sobre una superficie metálica pulida, es reflejado en una sola dirección, en un proceso conocido como *reflexión especular*. Finalmente, puede ocurrir que el haz incida sobre una superficie de vidrio, en cuyo caso, parte del haz será reflejado y parte será refractado (transmitido con ángulo variable) dentro del vidrio.

Cuando la longitud de onda de la luz incidente es mucho menor que las dimensiones del sistema físico con el que interactúa las tres leyes se aplican:

Ley de la propagación rectilínea: Los haces de luz en un medio homogéneo se propagan en línea recta.

Ley de reflexión: En las interfases entre dos medios, la onda de radiación incidente es parcialmente reflejada. El rayo incidente y la normal a la superficie definen el plano de incidencia. Si el rayo de luz incide con un ángulo θ_1 con respecto a la normal, entonces el rayo reflejado se encontrará en el plano de incidencia pero del otro lado de la normal y con un ángulo θ_{1r} . En otras palabras, el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión.

Ley de refracción: La porción de radiación transmitida de un medio 1 a un medio 2 ocurre dentro del plano de incidencia con un ángulo θ_2 respecto de la normal, determinado por la ley de **Snell**:

$$n_1 \text{Sen} \theta_1 = n_2 \text{Sen} \theta_2 \quad (8)$$

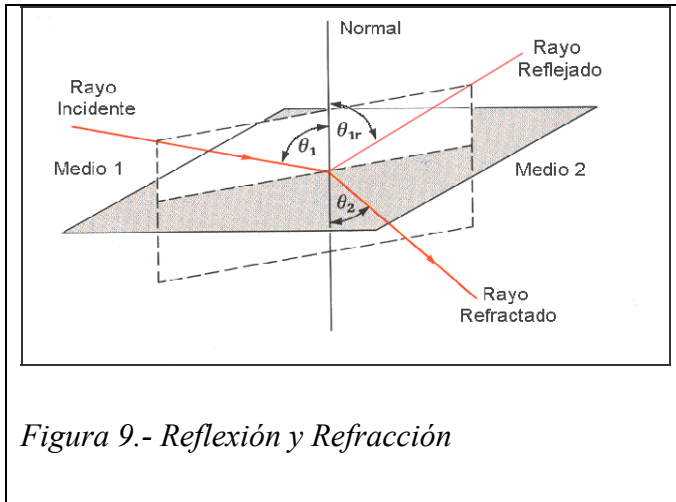


Figura 9.- Reflexión y Refracción

Donde, n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios. El cociente n_1/n_2 se denomina *índice de refracción relativo* y esta íntimamente relacionado con la velocidad de la radiación en cada uno de los medios (ver Figura 9). De acuerdo con estas tres leyes, en especial con la ley de Snell, se puede comprobar que existe un

ángulo para el cual el haz del rayo de luz es completamente reflejado, sin que ocurra el fenómeno de refracción. Para esto supongamos un haz de radiación proveniente de un medio diferente al aire (agua por ejemplo), que incide sobre la interfase agua/aire con un ángulo de incidencia de 50° . Usando la ley de Snell calculemos el ángulo de refracción:

$$\theta_2 = \arcsen\left(\frac{n_1}{n_2} \text{sen} \theta_1\right) \quad (9)$$

$$\theta_2 = \arcsen\left(\frac{1,333}{1,000} 0,766\right) = \arcsen^{-1}(1,021) \quad (10)$$

Esta ecuación no tiene solución. El resultado obtenido nos indica que para un ángulo de incidencia de 50° la interfase formada por aire y agua no permitirá el fenómeno de refracción (ver Figura 10).

La reflectancia, R , se define como la relación entre las intensidades de luz reflejada e incidente y, por tanto, las mediciones de reflectancia especular involucran la determinación de la intensidad de la luz reflejada por la superficie que se desea estudiar, que debe ser plana y lisa. Usualmente se utiliza luz monocromática polarizada paralela o perpendicular al plano de incidencia y se mide la intensidad de la luz reflejada empleando un fotomultiplicador. La longitud de onda de trabajo puede, habitualmente, variarse en un amplio intervalo y esto constituye una de las ventajas de esta técnica, ya que permite obtener datos en función de la longitud de onda con relativa facilidad.

Reflectancia: Proporción de energía radiante incidente reflejada por una superficie (también coeficiente o factor de reflexión; E_R/E_I).

Las reflectancias absolutas son difíciles de medir y lo que interesa, en realidad, son los cambios (Δ) producidos por las variaciones que ocurren en la superficie de la muestra. En una medición experimental se determinan las variaciones de la intensidad de luz reflejada (ΔI_r) manteniendo la intensidad de la luz incidente (I_i) constante; Así, $\Delta R / R = \Delta I_r / I_r$.

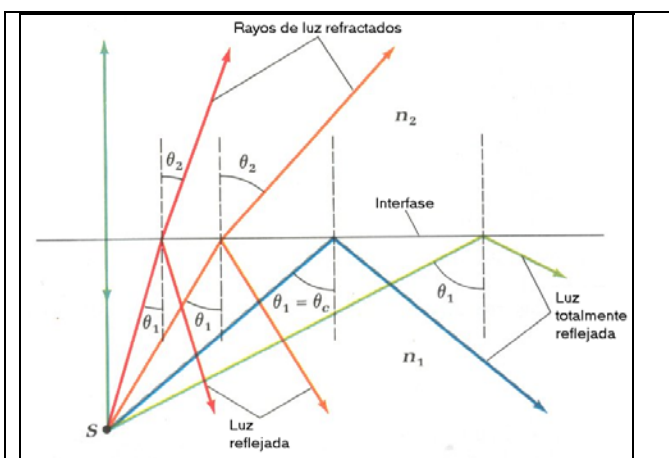


Figura 10.- Reflectancias a diferentes ángulos

Los datos experimentales $\Delta R/R$ se grafican en función de la variable de interés, que puede ser tiempo, potencial, concentración de la especie electroactiva, longitud de onda de la radiación incidente, etc.

La espectroscopía de reflectancia especular es útil para obtener las propiedades ópticas de metales y otros materiales, particularmente en el caso de películas finas, cuyas propiedades, generalmente, difieren de manera considerable de aquéllas que presentan los materiales masivos. Es una herramienta valiosa en la caracterización de películas superficiales y de capas de especies adsorbidas. La espectroscopía de reflectancia fue una de las primeras técnicas “no tradicionales” empleadas en el estudio de la superficie

de los electrodos. Esta técnica proporciona información en escala molecular o atómica, no es destructiva, pero sobre todo, a pesar de que el electrolito impone restricciones en el intervalo espectral útil, es aplicable in situ.

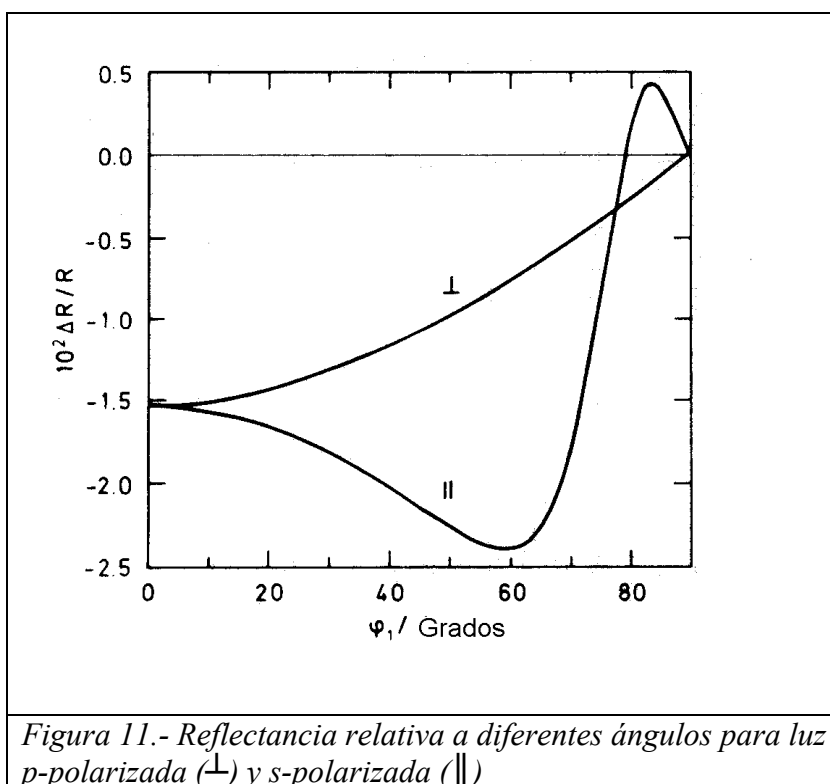
Para posibilitar la detección de pequeñas variaciones en la reflectancia que son, a menudo, debidas a muy pequeños cambios producidos en la superficie, es usual utilizar perturbaciones moduladas. La variante más sencilla es modular la intensidad de la radiación incidente. También se puede modular alguna de las perturbaciones que se aplican al electrodo. La determinación de la reflectancia especular con modulación del potencial se conoce como *Electroreflectancia*.

En los estudios que involucran el escrutinio de la superficie de electrodos in situ, es necesario considerar tres fases: (a) el electrolito soporte, (b) la región interfacial y (c) el electrodo. La región interfacial puede simplemente ser la doble capa de Helmholtz, o ser un simple adsorbato, o estar constituida por una película de depósito, o puede ser una combinación de las tres. Para simplificar nuestro modelo, consideraremos que el nuestro es un sistema de tres fases con límites bien definidos. El electrolito de soporte será considerado un ambiente transparente; mientras que las otras dos fases interactúan con la radiación electromagnética. De aquí que la radiación reflejada contendrá información de estas dos fases.

La determinación absoluta de los valores de reflectancia para una superficie electrónica sumergida en un electrolito es prácticamente imposible debido a las pérdidas de intensidad por causa de los fenómenos de dispersión y reflexión en el seno del electrolito y en las ventanas de la celda; por lo tanto, es mucho más conveniente medir los cambios relativos, $\Delta R/R$; donde, como antes, ΔR es el cambio de reflectancia, causado por alguna manipulación electroquímica (usualmente, algún cambio de potencial). Dado que todas las pérdidas de intensidad del haz de radiación no asociadas con los cambios de la interfase electroquímica se anularían ($\Delta R=0$ si el camino óptico es completamente simétrico y no hay cambios electroquímicos), $\Delta R/R$ estará dado directamente por los cambios de intensidad relativa, $\Delta I/I$. Los valores típicos de $\Delta R/R$ oscilan entre 10^{-5} a 10^{-1} , por lo cual se requiere un alto grado de reducción de ruido durante el experimento.

Por esta razón es típico el uso de técnicas de modulación acopladas con la detección y amplificación sincronizada (en fase) o promediado a altas velocidades.

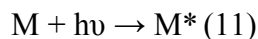
El valor de $\Delta R/R$ depende además del ángulo de incidencia del haz de radiación y del estado de polarización de la misma; la figura 11 muestra la dependencia angular de $\Delta R/R$ para luz polarizada s y p . Es claro que los mejores valores de $\Delta R/R$ se obtienen para grandes ángulos de incidencia.



IX.2.3 Espectroscopía UV Visible [1]

Las medidas de absorción basadas en la radiación ultravioleta y/o visible tienen una amplia aplicación en la determinación cualitativa y cuantitativa de especies atómicas y moleculares. La absorción de radiación UV-visible proviene de los electrones de la especie, atómica o molecular y se puede considerar que es un proceso en dos etapas:

- Excitación electrónica, de acuerdo con la ecuación



b) Relajación de la especie excitada, M^* , cuyo tiempo de vida media es normalmente de muy corta duración ($10^{-8} - 10^{-9}$ s), que puede ocurrir por uno o varios mecanismos:

- i. Relajación con generación de calor y regeneración de la especie:
 $M^* \rightarrow M + h\nu$
- ii. Relajación con descomposición de la especie o reacción fotoquímica,
 $M^* \rightarrow A + h\nu$
- iii. Relajación con emisión de radiación fluorescente o fosforescente,
 $M^* \rightarrow M + h\nu$

Las transiciones electrónicas posibles pueden ser tres:

- i. Electrones π , σ (*enlazantes*) y n (*no enlazantes*); para especies moleculares.
- ii. Electrones d y f ; para iones y complejos.
- iii. Electrones de transferencia de carga.

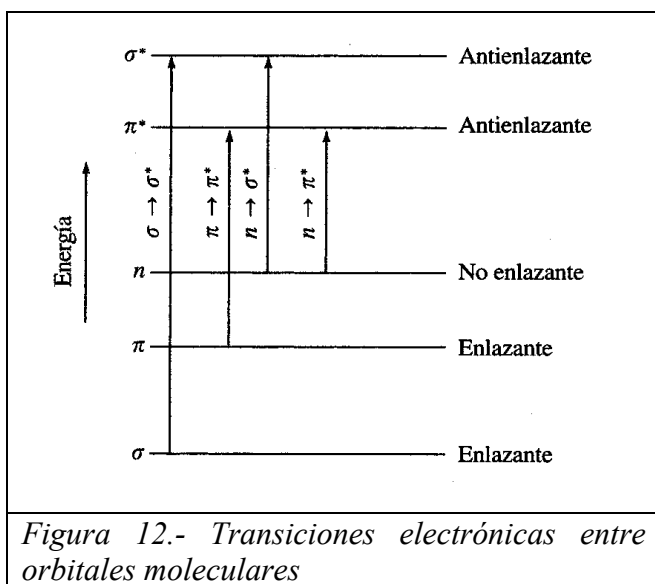
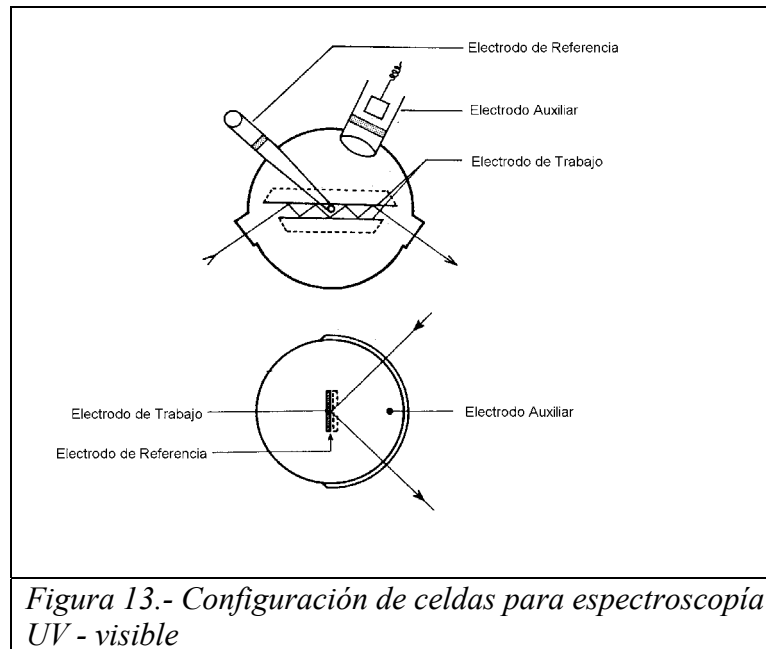


Figura 12.- Transiciones electrónicas entre orbitales moleculares

La figura 12 muestra las posibles transiciones para especies moleculares con enlaces sencillos (sigma, σ), y dobles (pi, π).

La mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región UV-visible del espectro electromagnético debido a los electrones en los orbitales d . Estos iones tienden a absorber en la región del visible en al menos uno

de sus estados de oxidación. Las transiciones en estos iones ocurren desde los orbitales atómicos d_{xy} , d_{yz} y d_{yz} hacia los orbitales atómicos $d_{(x^2-y^2)}$ y d_{z^2} . Los iones de los lantánidos y actínidos deben sus transiciones a los electrones en orbitales f .



Las celdas para UV-visible no están, generalmente, limitadas por causa de la absorción del solvente; sin embargo los experimentos en los que se emplea una capa fina de electrolito rinden mejores resultados. Las configuraciones con pocas reflexiones son siempre preferibles dada la baja reflectividad de las superficies electródicas. En estudios con adsorbatos o películas, es conveniente el uso de celdas que permitan medidas a ángulos variables pues se obtiene información acerca de la orientación y anisotropía de las cuales se emplean. La figura 13 muestra dos configuraciones de celda: (a) de ángulo fijo, y (b) de ángulo variable. Electrodo con áreas de aproximadamente 1 cm^2 son típicos, de manera que proporcionan áreas relativamente grandes de reflexión. Una de las ventajas de los espectrómetros UV-visibles (y de los espectrómetros de infrarrojo dispersivos) es que con ellos, a diferencia de los equipos con transformada de Fourier, es posible seguir el curso de las variaciones de absorbancia a longitudes de onda determinadas o de un intervalo de longitudes de onda determinado. Esto permite realizar determinaciones cinéticas en escalas de tiempo relativamente cortas, y aún permitir incrementar la relación señal/ruido promediando las señales obtenidas.

La figura 14 muestra el espectro de absorción UV-visible obtenido por Ranjit y colaboradores [2] a partir de una solución que contiene 1,4-benzoquinona (BQ), en solución 0,5 M de perclorato de tetraetilamonio en dimetilsulfóxido, sometida a potenciales negativos que propician la reducción de BQ a su anión radical ($BQ^{\cdot-}$) y posteriormente a su dianión radical ($BQ^{2\cdot-}$). La primera reducción ($BQ \rightarrow BQ^{\cdot-}$) ocurre entre 0,6 y 0,8V. La segunda reducción ocurre entre -1,4 V y -1.6 V. Los espectros correspondientes fueron adquiridos mediante un programa de pulsos que modula el potencial del electrodo de trabajo desde el potencial de equilibrio (E_{eq}) hasta un potencial de trabajo (E_t). El espectro correspondiente a esta primera reducción fue adquirido a un potencial (E_t) de 1,0 V y el espectro correspondiente a la segunda fue adquirido a -1,8 V.

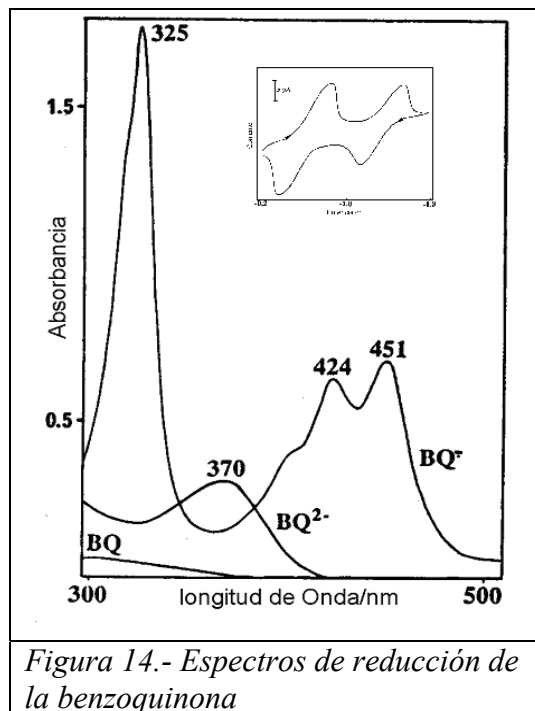


Figura 14.- Espectros de reducción de la benzoquinona

IX.2.4 Elipsometría

Los procesos de adsorción o de formación de nuevas fases sobre la superficie de un electrodo producen cambios en la interfaz que, aun siendo pequeños, afectan sus propiedades en relación con la reflexión de luz. Siendo esto así, el estudio de las propiedades ópticas de un sistema puede brindar información sobre la cinética de procesos superficiales o sobre la naturaleza de películas superficiales. Debe notarse que si se desea obtener información que corresponda únicamente a la superficie del electrodo, no deben producirse variaciones en las propiedades ópticas de la solución.

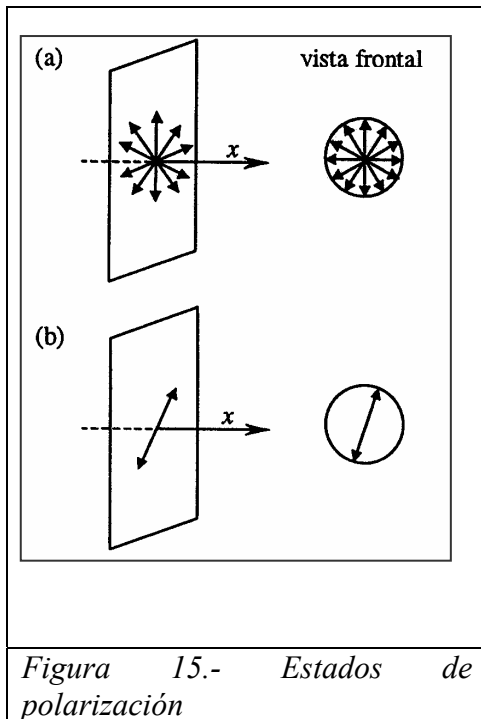


Figura 15.- Estados de polarización

Para discutir los fundamentos y el alcance de algunas de estas técnicas ópticas es necesario analizar la reflexión de la luz en términos de sus propiedades ondulatorias. El vector campo eléctrico asociado con una onda electromagnética oscila en un plano a medida que esta se propaga. Un haz de luz está generalmente formado por un conjunto de ondas cuyos campos eléctricos oscilan en diferentes direcciones en relación con la dirección de propagación, como se ilustra en la Figura 15a. Esa es luz no polarizada. La eficiencia con la que la luz es transmitida a través

de una ventana o con que se produce la reflexión por una superficie no es igual para todas las orientaciones del campo eléctrico. Así en la luz transmitida o reflejada habrá ciertas direcciones de oscilación que predominen. Este fenómeno es denominado *polarización*. Mediante dispositivos adecuados puede obtenerse un haz de luz en el cual el campo eléctrico oscile en una única dirección, como se muestra esquemáticamente en la Figura 15b. Este estado de polarización se denomina polarización lineal o plana. Tomando como referencia el plano de incidencia de la luz, el vector campo eléctrico de cualquier haz de luz linealmente polarizada puede verse como la combinación de dos componentes ortogonales entre sí, una paralela (para la cual se utiliza el subíndice p) y otra perpendicular al plano de incidencia (para la que se usa el subíndice s).

Si un haz de luz linealmente polarizada es reflejado por una superficie (Figura 16), usualmente las componentes perpendicular y paralela del vector campo eléctrico sufren cambios diferentes en amplitud y en fase. Antes de incidir sobre la superficie las componentes paralela y perpendicular están en fase y después de la reflexión están desfasadas. La consecuencia de este fenómeno es que el vector campo eléctrico se mueve en espiral mientras la onda se propaga. La proyección en un plano de este movimiento es una elipse y se dice, entonces, que la luz está elípticamente polarizada.

(La polarización circular es el caso particular en el cual las amplitudes de las componentes son iguales y el desplazamiento en la fase es de 90°).

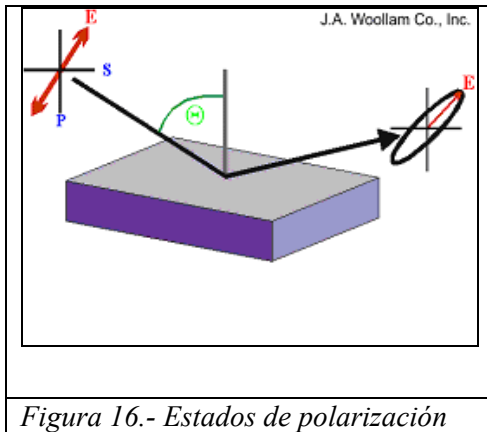


Figura 16.- Estados de polarización

Los cambios en intensidad y en ángulo de fase pueden medirse y utilizarse para caracterizar la superficie que produjo la reflexión. La base de la técnica denominada *Elipsometría* es la reflexión de luz polarizada sobre la superficie del electrodo que se desea estudiar y la medición del *cambio en el estado de polarización e intensidad* producido por la interacción con la muestra. Los parámetros que

se determinan son dos, Δ y Ψ , habitualmente denominados ángulos elipsométricos y se relacionan, respectivamente, con la diferencia en el ángulo de fase (δ) y la relación de las amplitudes de las componentes paralela y perpendicular del vector campo eléctrico (E). Estos valores están además relacionados con el cociente de los coeficientes de reflexión de Fresnell, r_p y r_s para los componentes p y s de la luz polarizada, respectivamente, mediante la ecuación siguiente:

$$\tan(\Psi)e^{-i\Delta} = r_p / r_s \quad (12)$$

Donde, $\delta_p - \delta_s = \Delta$ y $|E_p|/|E_s| = \tan \Psi$; E_p y E_s son los campos eléctricos de las componentes p y s

El cambio de intensidad de la luz de polarización “ θ ” está dado por la Reflectancia R_θ

$$R_\theta = |r_\theta|^2 = (|E_R|^2 / |E_I|^2)_\theta \quad (13)$$

Donde, en este caso, E_R y E_I , se refieren a los campos eléctricos del haz reflejado y el incidente.

Las funciones Ψ , Δ y R dependen fuertemente de las propiedades ópticas y del espesor de cualquier película presente en la superficie del electrodo. A partir de la determinación de estos parámetros, y mediante el uso de modelos, se pueden obtener las propiedades ópticas de la superficie que produjo la reflexión.

Las propiedades ópticas de cualquier material se reflejan en sus *constantes ópticas* que se expresan como índices de refracción complejos: $n=n-jk$, donde, n (la parte real) es el denominado *índice de refracción* y k es el *coeficiente de absorción*. Las propiedades ópticas, a su vez, se relacionan con las propiedades dieléctricas del material.

Las mediciones son usualmente complementadas con la determinación simultánea de parámetros electroquímicos como potencial o carga. Así, los parámetros elipsométricos pueden analizarse en función del tiempo, del potencial, de otras variables electroquímicas o uno en función del otro. A modo de ejemplo, en la Figura 17 se muestra un gráfico $\Psi - \Delta$ durante la modificación de un electrodo mediante el crecimiento de una película.

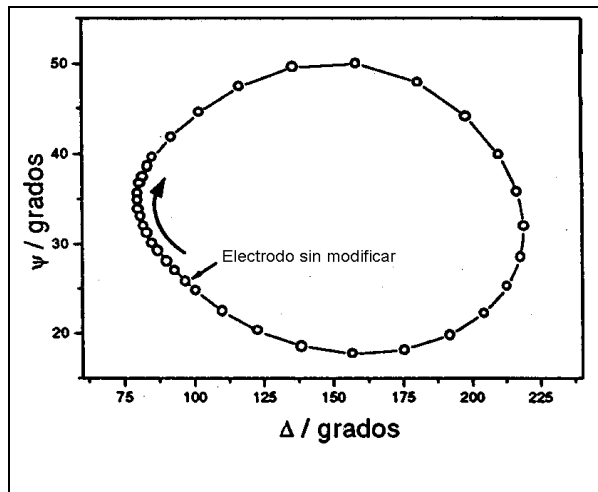


Figura 17.- Modificación de un electrodo por crecimiento de una película.

Las ventajas de la Elipsometría son las siguientes:

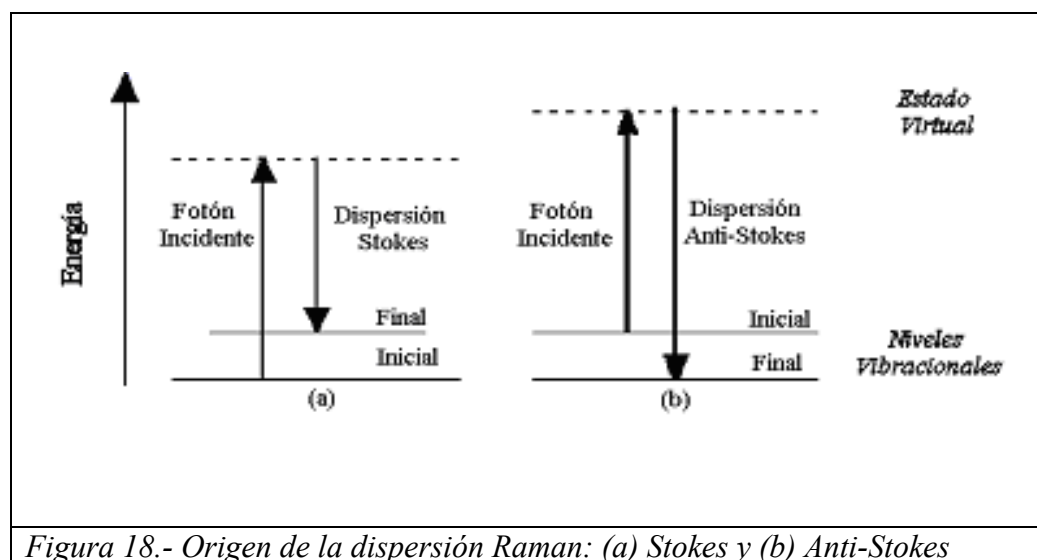
- Es una técnica que no es afectada por la absorción de radiación por parte de las especies en solución
- Proporciona valores muy precisos de espesor de las fases (películas)
- Las propiedades espectroscópicas de la fase (película) pueden ser evaluadas con cierta facilidad.
- Los cambios en las propiedades ópticas de la fase pueden ser evaluadas en tiempo real.

Aunque el tratamiento de los datos puede ser relativamente complejo, la Elipsometría es muy útil en la caracterización de fases metálicas y semiconductoras, en estudios de corrosión, en la caracterización de películas anódicas y de películas de polímeros conductores.

IX.2.5 Espectroscopía Raman

Cuando un haz de luz que incide sobre una muestra no es absorbido, la mayor parte de la radiación atraviesa la muestra o es dispersada sin producirse cambios en la energía de los fotones (dispersión elástica). Este tipo de dispersión se denomina *efecto Rayleigh*. Sin embargo, una porción de los fotones incidentes interacciona con la muestra ganando o perdiendo energía (dispersión inelástica) dando lugar al denominado *efecto Raman*. El

efecto Raman es minúsculo; para un compuesto líquido la intensidad de luz afectada puede ser de sólo 1/100000 de la radiación incidente. El patrón de “líneas Raman” es característico de cada especie molecular y su intensidad, desde luego, es proporcional a la concentración de la especie en el camino óptico. El cambio en la longitud de onda de los fotones dispersados proporciona información acerca de los niveles energéticos rotacionales y vibracionales de las moléculas que constituyen a la muestra. Estos procesos se muestran de manera esquemática en la figura 18.



El fotón incidente excita a la molécula llevándola a un estado de energía virtual que no es estable y, por ello, la molécula cae inmediatamente a un nivel energético inferior reemitiendo un fotón. Si la molécula vuelve al mismo nivel del cual provino, el fotón emitido tiene la misma energía que el fotón incidente (efecto Rayleigh). Por el contrario, si cae a un nivel energético distinto de aquél del cual provino, el fotón emitido tiene una energía que difiere de la del fotón incidente (efecto Raman). Esa diferencia de energía corresponde a la diferencia energética entre los niveles vibracionales inicial y final de la molécula y, por tanto, tiene valores discretos. Las líneas que usualmente se estudian son las que corresponden a energías menores que la incidente (líneas Stokes) mientras las de energías mayores (anti-Stokes) son, en general, menos importantes debido a su baja intensidad. Dado que, los cambios en energía por el efecto Raman son muy pequeños es imprescindible utilizar radiación monocromática. Además, como la probabilidad de

dispersión Raman es relativamente baja los experimentos deben llevarse a cabo utilizando radiación de alta intensidad y altas concentraciones.

En 1974, Martín Fleischmann y colaboradores [3], de la Universidad de Southampton en el Reino Unido, proporcionaron una contribución sobresaliente al obtener por primera vez el espectro vibracional *in situ* (Raman) de una molécula adsorbida sobre la superficie de un electrodo (piridina sobre plata). El fenómeno de dispersión Raman es usualmente débil, pero en este caso la dispersión producto de la interacción con las moléculas del adsorbato observada fue varias veces mayor que la esperada, permitiendo a Fleischmann y su grupo registrar un espectro Raman “acrecentado” o “magnificado” por la superficie (Surface Enhanced Raman Spectrum, SERS).

El efecto observado por Fleischmann y su grupo se conoce también como *radiación Raman Resonante*. La limitación de esta técnica reside en el hecho de que solamente algunos materiales producen el mencionado efecto de magnificación. El mecanismo de esta magnificación no ha sido esclarecido en definitiva, lo que ha propiciado discusiones e incertidumbre acerca de la interpretación de los espectros obtenidos. Lo cierto es que la magnificación es mayor en ciertos metales (en particular Cu, Ag y Au) y parece estar asociado a propiedades electrónicas y ópticas locales del metal (sitio de adsorción) y del tipo de enlace entre el metal y el adsorbato. El efecto Raman Resonante ocurriría cuando la molécula es excitada a un nivel virtual cercano a uno de sus niveles estacionarios. En estas condiciones, la interacción de la molécula con otros fotones es mucho más efectiva, por lo cual, la probabilidad de dispersión y consecuentemente la eficiencia aumentan en varios órdenes de magnitud (10^4 - 10^6).

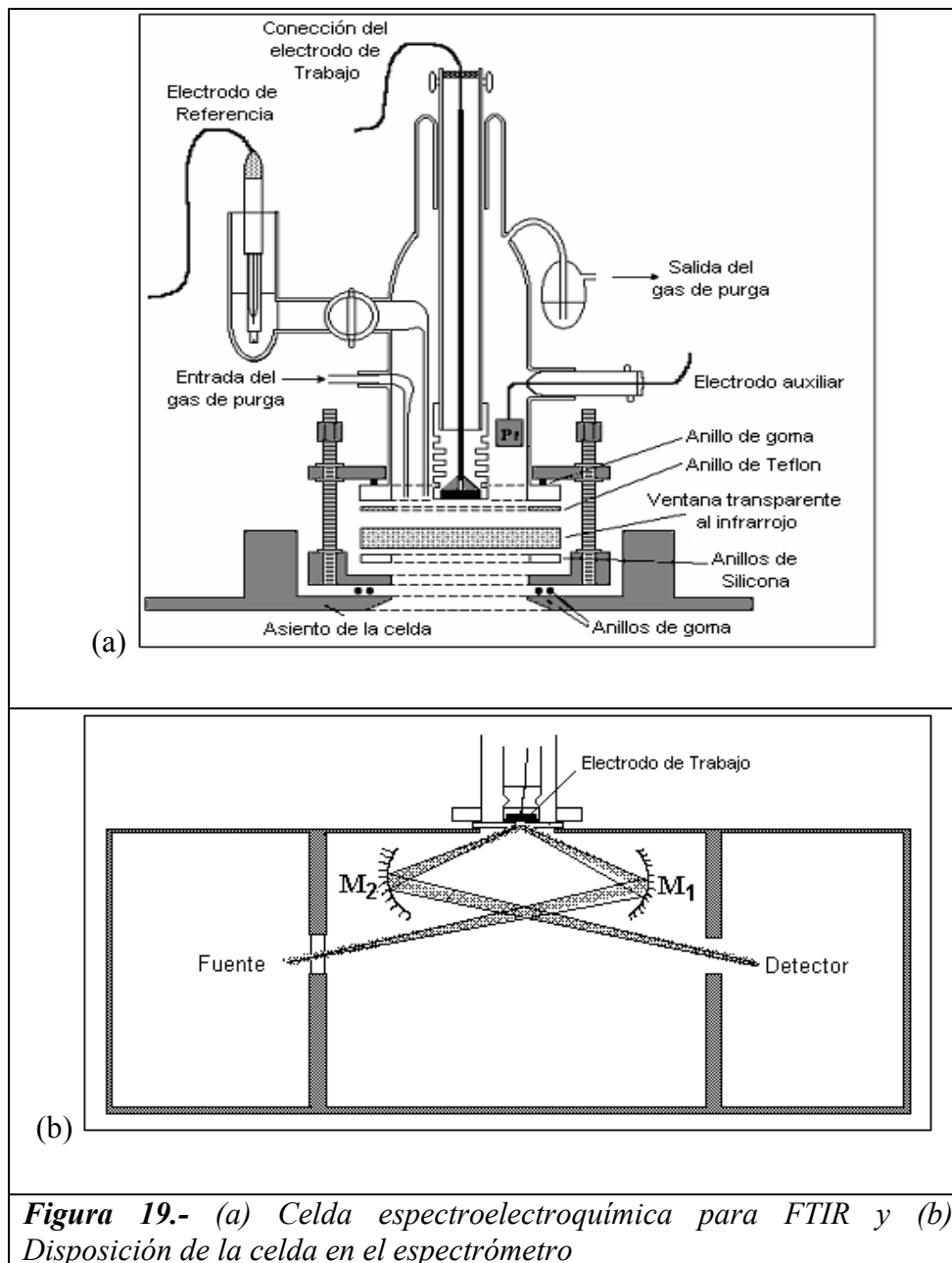
La espectroscopía Raman es una espectroscopía vibracional que puede proporcionar información para caracterizar especies formadas electroquímicamente en solución, para dilucidar mecanismos de reacción y para el estudio de algunos procesos superficiales a objeto de identificar especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Los estudios empleando SERS han sido de gran ayuda para la identificación de especies adsorbidas, habiéndose ya publicado numerosos estudios SERS de moléculas adsorbidas. Sin embargo, debe notarse que la adsorción de una molécula puede cambiar las reglas de

selección para la dispersión Raman y que, en estas condiciones, es posible que puedan observarse modos vibracionales que son inactivos para la molécula aislada.

IX.2.6 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La demostración por parte de Fleischmann de la Espectroscopía Raman Acrecentada por la Superficie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy - SERS) fue seguida por el desarrollo de la Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Externa por Alan Bewick y colaboradores (1978, Universidad de Southampton).

La espectroscopía infrarroja es también una espectroscopía vibracional sumamente útil para la identificación de especies químicas. Mediante la espectroscopía infrarroja se detectan las vibraciones intramoleculares y estas proporcionan información química específica. Esta técnica ha sido empleada para escudriñar la interfase electrodo-electrolito con la intención de identificar adsorbatos e intermediarios de reacción, sus cambios de enlaces, orientación y ambiente local. Como la mayoría de los solventes, y en particular el agua, absorben la radiación infrarroja, se trabaja habitualmente en celdas especiales, en las cuales el electrodo de trabajo se coloca muy próximo a una ventana transparente; la capa de electrolito entre la superficie del disco y la ventana debe tener un espesor de entre 0,2 a 2 μm . El arreglo experimental más común incluye la reflexión especular de un haz de radiación IR desde la superficie del electrodo –el cual ha sido pulido previamente hasta obtener una superficie con acabado tipo espejo. En otros aspectos, la celda electroquímica es similar a las celdas convencionales de tres electrodos. La figura 19 (a) muestra una celda in situ, en la cual la superficie del electrodo es tratada como otro espejo del espectrómetro.

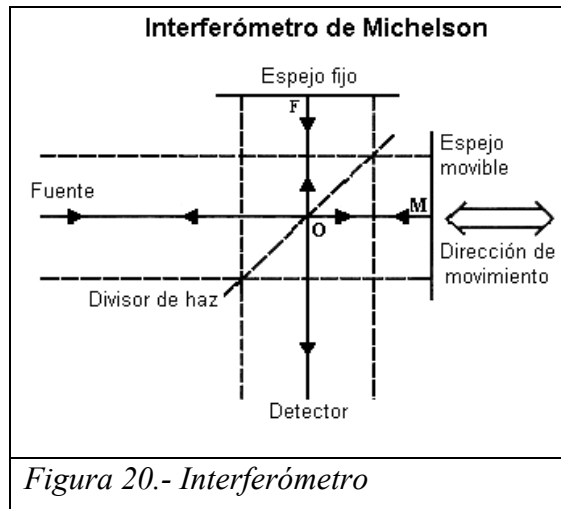


Existen dos métodos fundamentales que pueden ser empleados para diferenciar entre la absorción de las especies en la interfase electroquímica y la absorción del resto de las especies en solución, en el camino del haz infrarrojo; desde su salida de la superficie interior de la ventana hasta la superficie del electrodo, y de la superficie del electrodo hasta la superficie interior de la ventana. Uno de los métodos consiste en cambiar periódicamente (modular) el potencial aplicado al electrodo entre dos valores;

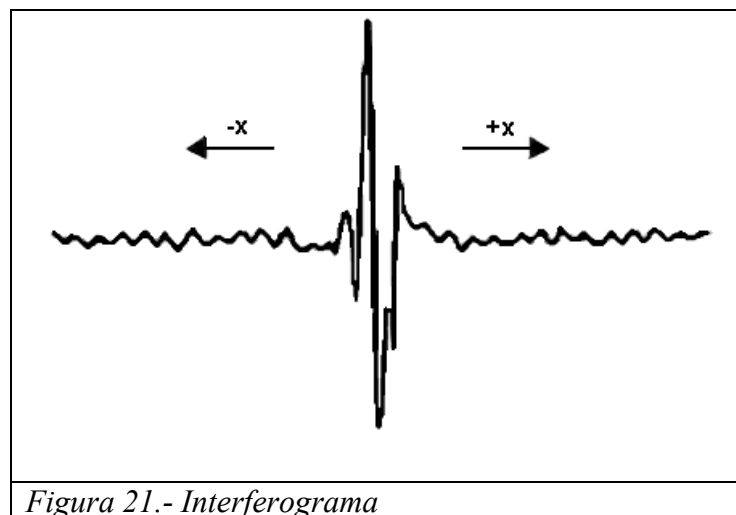
esto altera la química de la región en la interfase y consecuentemente, también altera la respuesta o espectro de absorción de radiación infrarroja. A este se le denomina Espectro de Diferencia de Potencial (Potential Difference Spectrum). El otro método consiste en cambiar la polarización de la radiación infrarroja continua y rápidamente entre dos estados de polarización ortogonales (perpendiculares entre si), los denominados estados de polarización *s* y *p*. Sólo la radiación con polarización *tipo p*, con un vector eléctrico perpendicular a la superficie del electrodo, puede interactuar con las especies presentes en la región interfacial electroquímica con enlaces perpendiculares (*) a la superficie del electrodo. Dado que el espectro obtenido cuando se irradia al electrodo con *radiación s* incluye la absorción de todas las especies presentes en el camino óptico, excepto aquellas especies en la interfase con algún componente perpendicular, la diferencia entre los espectros obtenidos con radiación *s-polarizada* y *p-polarizada* da como resultado un espectro que sólo muestra las bandas de absorción de las especies en la región interfacial y elimina las bandas de absorción de todas las otras especies. Usando cualquiera de estos dos métodos se pueden obtener espectros de menos de una monocapa de especies adsorbidas; en un experimento típico esto correspondería a detectar menos de 3 nM de adsorbato.

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier fue empleada a partir de la década de los años 70 del siglo pasado, primero en investigación fundamental y luego de manera rutinaria, casi exclusivamente para estudios de transmisión, a pesar de que se desarrollaron algunos accesorios para estudios por reflexión. La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) permite la identificación de especies adsorbidas en la superficie del electrodo, sean éstas iones inorgánicos poliatómicos o especies orgánicas. Un haz de luz infrarroja incide sobre un divisor de haz (beam splitter) donde es parcialmente transmitida hacia un espejo fijo y parcialmente reflejada hacia un espejo móvil, como se muestra en el esquema de la Figura 20.

(*) Tratando el enlace como un vector eléctrico, este puede generar una componente perpendicular a la superficie del electrodo; este componente sería el que finalmente interactuaría con la radiación p-polarizada.



Los haces reflejados se vuelven a encontrar en el divisor, donde se produce interferencia, que depende de la longitud de onda y de la diferencia (δ) en las distancias recorridas por la luz reflejada en ambos espejos. La intensidad en función de δ constituye el *interferograma* (ver figura 21).



El interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz y dos espejos; uno fijo y el otro móvil y es el corazón de muchos de los espectrómetros infrarrojo recientes. La radiación infrarroja emitida por la fuente es dividida en dos haces – aproximadamente- de igual intensidad en el divisor de haz; uno de estos dos haces se refleja en el espejo fijo y retorna al divisor de haz, mientras, el otro haz se refleja en el

espejo móvil a medida que este cambia de posición de manera controlada, haciendo que cambie la longitud del camino recorrido por este haz. De esta manera, cuando los dos haces se recombinan en el divisor de haz ocurre, alternativamente, una interferencia constructiva y destructiva que sigue la forma de una onda sinusoidal. Así, la intensidad de cualquier longitud de onda en particular varía de forma sinusoidal con el desplazamiento relativo del espejo móvil (δ). En el punto de cero retardo todas las longitudes de onda interfieren de manera constructiva, produciendo un máximo en el interferograma (centre burst). A ambos lados del máximo –cuando el espejo se desplaza una longitud δ - la cantidad de interferencia constructiva decrece rápidamente; igualmente, la intensidad. La transformada de Fourier del interferograma produce el *espectro*, es decir el gráfico de intensidad en función del número de onda. Los interferogramas se obtienen promediando un alto número de barridos a fin de aumentar la relación señal/ruido. El espectrómetro con transformada de Fourier posee varias ventajas sobre los espectrómetros dispersivos convencionales:

- Simplicidad y confiabilidad (resolución constante)
- Alta velocidad y relación señal/ruido (Ventaja de Fellgett o multiplex)
- Altos valores de energía (Ventaja de Jaquinot), debido al uso limitado de rendijas; y
- Exactitud en la determinación de la frecuencia de radiación (Ventaja de Conne), debido al uso de un láser interno de referencia.

IX.2.7 Espectroscopías de Absorción de Rayos X

Una de las principales razones para utilizar rayos X en la caracterización de sistemas electroquímicos es que sus longitudes de onda son comparables a las dimensiones atómicas y, por tanto, pueden proporcionar información estructural a nivel atómico. Sin embargo, dada la naturaleza de la dispersión de los rayos X, las señales obtenidas son frecuentemente pequeñas, dando como resultado una muy pobre sensibilidad. Este problema puede ser resuelto hasta cierto punto empleando la técnica del ángulo de incidencia rasante (por convención, en los estudios con Rayos X, el ángulo de incidencia se mide entre la superficie y el haz incidente). Estos ángulos de incidencia rasantes requieren de celdas con grandes caminos ópticos a través de la solución, lo cual tiene como consecuencia una considerable atenuación por dispersión del haz. Esta limitación puede ser superada mediante el uso de una fuente de radiación proveniente de

un *sincrotrón*, que por ser suficientemente intensa tiene una considerable profundidad de penetración por lo que permite la realización de mediciones in-situ en soluciones acuosas.

En su forma más sencilla, una fuente sincrotrón está constituida por un haz de partículas cargadas (generalmente electrones o positrones) desplazándose a velocidades relativísticas en un anillo de almacenamiento. La trayectoria de estas partículas se controla mediante grandes imanes. Cuando una partícula cargada es acelerada se generan ondas electromagnéticas. Al moverse en una órbita circular, el electrón (o positrón) sufre una aceleración hacia el centro de la órbita y, en consecuencia, emite radiación en una dirección perpendicular a la dirección del movimiento. Como en esas condiciones las partículas están constantemente emitiendo radiación, para mantenerlas en órbita se les suministra energía mediante generadores de radio frecuencia de alta potencia. Una fuente sincrotrón proporciona fotones en un espectro continuo de energía, con intensidades 10^3 - 10^6 veces mayores que los tubos de rayos X.

La forma más común de generar rayos X en un laboratorio es por medio de un tubo de rayos X; dentro del cual, un cátodo de tungsteno caliente genera electrones que son acelerados en condiciones de vacío hacia un ánodo mediante una gran diferencia de potencial. Los electrones impactan al ánodo generando rayos X que salen del tubo a través de una ventana de berilio.

La absorción de rayos X ocurre mediante la excitación de un electrón hacia los niveles energéticos de la banda más baja no ocupada de la muestra. En principio la atenuación del haz de rayos X está dado por una expresión similar a la ley de Lamber-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (14)$$

Donde I_0 es la intensidad incidente, I es la reflejada o transmitida, μ es el coeficiente de absorción lineal y τ es el camino que sigue en haz de radiación a través del material absorbente. La variación de μ con la longitud de onda, λ , está dada aproximadamente por:

$$\mu \approx k\lambda^3 = kc^3 / \nu^3 \quad (15)$$

Donde k es una constante. Un gráfico de μ contra la energía incidente mostraría que μ disminuiría suavemente a medida que se incrementa la energía. Sin embargo, se observan discontinuidades en μ para valores de energía exactamente suficientes para expulsar un electrón (energía de borde) de una capa interna; en este punto el coeficiente se incrementa abruptamente. Luego de este punto μ decrece nuevamente hasta el próximo “borde”. Ver figura 22.

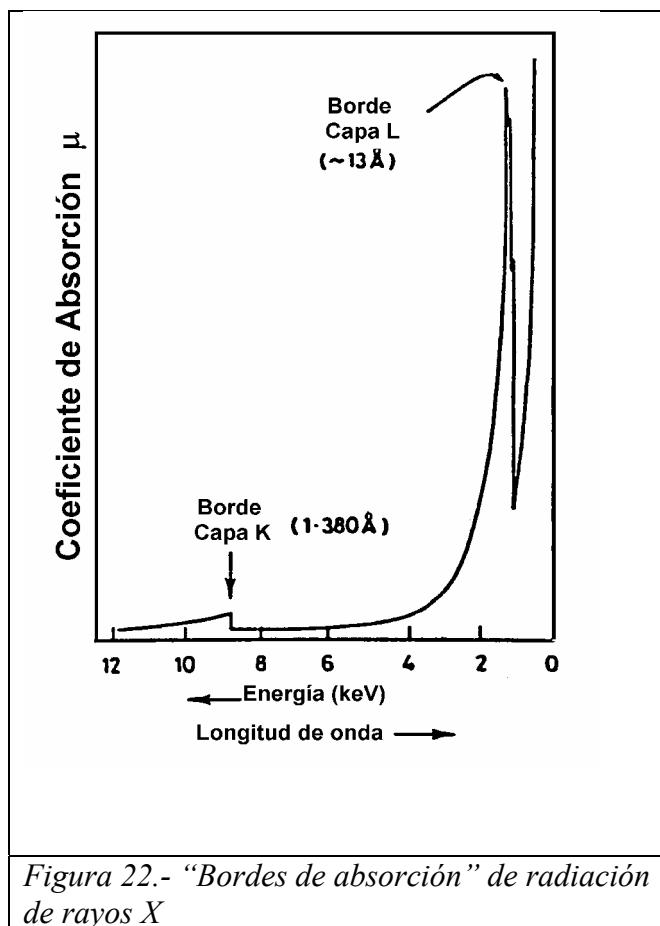


Figura 22.- “Bordes de absorción” de radiación de rayos X

La espectroscopía de absorción de rayos X consiste en la determinación precisa del coeficiente de absorción en función de la energía de los rayos X en un intervalo de energías que comprende el *borde de absorción* de un elemento en un material de interés. Cada elemento tiene un borde de absorción a una energía característica. Las técnicas conocidas como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) son espectroscopías de absorción en las cuales se mide el incremento de absorción en función de la energía de los rayos X. Ambas

técnicas son sensibles al entorno de un dado elemento y son útiles para caracterizar materiales de interés en electroquímica como los utilizados en baterías y los catalizadores para celdas de combustible. La región de EXAFS proporciona información sobre el número y tipo de vecinos cercanos y sobre las distancias a las que se encuentran. Se ha aplicado también al estudio de monocapas metálicas y de especies adsorbidas. La región XANES brinda información química y estructural, relativa al tipo y simetría de las especies que rodean al átomo excitado. La energía del borde de absorción es específica del elemento y, además de su estado de oxidación (cambios en el

estado de oxidación producen desplazamientos en el borde de absorción). A su vez, la altura del borde del espectro es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra y, por tanto, en el caso de películas es proporcional al espesor.

IX.3.- Conclusión

Las técnicas presentadas en este capítulo comprenden un selecto grupo de las principales técnicas que involucran el empleo de radiación electromagnética para estimular la interfase electrodo/electrolito con el objeto de obtener una respuesta característica que permita dilucidar la estructura de la interfase en estudio o de los fenómenos que ocurren en ella. Las técnicas presentadas –y las no presentadas- brindan diferentes tipos de información relativa a la superficie; algunas son más específicas y pueden aplicarse solamente a un número reducido de sistemas, otras son más sofisticadas y requieren de instrumentos sumamente costosos y, por tanto, su utilización es más restringida. Es importante destacar que ninguna de las técnicas empleadas para estudiar la interfase electroquímica aportan la información suficiente para interpretar totalmente a la interfase en estudio. La mejor aproximación a la realidad de la interfase se obtiene a partir del cruce de interpretación de la información obtenida mediante el empleo de varias técnicas en experimentos aislados o acoplados. Varios tipos de técnicas experimentales han sido desarrolladas con el propósito de obtener esta información tanto para los estudios fundamentales como para la electroquímica aplicada. Esto ha impulsado el desarrollo de nuevas técnicas y el aumento de manera considerable de la sensibilidad de las técnicas existentes. Entre las técnicas no tratadas en este capítulo, pero que sin lugar a dudas han contribuido a elucidar la interfase electroquímica, cabe mencionar la resonancia magnética nuclear (RMN), la resonancia de espín electrón, la generación de Segundos Armónicos, la Difracción de rayos X por la superficie, la Reflectancia Especular de Rayos X y la espectroscopía Mossbauer. Además de las técnicas ya mencionadas, existen otras técnicas en las que no interviene la estimulación por medio de radiación electromagnética y que permiten escrutar la superficie del electrodo y la interfase electroquímica a niveles moleculares y atómicos. Entre estas cabe destacar la microscopía de efecto túnel (Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy), la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy), y la Microbalanza de Cristal de Cuarzo.

IX.4.- Bibliografía y Referencias

Fundamentos Físicos y Fisicoquímicos:

Atkins, P. W., Physical Chemistry, 6th Edition, Oxford, Oxford University Press, 1998.

Frederick J K, W. Edward Gettys y Malcolm J Skove, "Physics; Classical and Modern", Lawrence Coleman (Consulting Editor), McGraw Hill, Inc., New York, 1993

Fundamentos Electroquímicos:

Bard A.J. and Faulkner, L.R., Electrochemical Methods -Fundamentals and Applications, 2nd Edition, Chichester, Wiley, 2001.

Bockris, J.O'M., and Khan, S.U.M., Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach, New York, Plenum, 1993.

Brett, C.M.A. and Oliveira, A.M., "Electrochemistry: Principles. Methods and Applications", Oxford University, Oxford, 1993

P.A. Christensen and A. Hamnett, "Techniques and Mechanisms in Electrochemistry", London, Chapman and Hall, 1994.

R Greef, R Peat, L M Peter, D Pletcher, J Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1993

H. M. Villullas, E. A. Ticianelli, V. A. Macagno, E. R. González, "Electroquímica: Fundamentos y Aplicaciones en un Enfoque Interdisciplinario", Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

James Gale Robert (Ed.), "Spectroelectrochemistry –Theory and Practice", Plenum Press, 1988.

Referencias

-
- 1.- W. R. Heineman, J. Chem. Ed., 60, 4, 305(1983)
 - 2.- Ranjit SKA, Gamage SU y McQuillan, AJ., J. Electroanal. Chem., 284, 229(1990)
 - 3.- M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. Mcquillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, Chem. Phys. Lett., **26**, 163 (1974).