



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA DE POSTGRADO**

## **PRODUCCIÓN ELECTROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS DE RENIO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**ALEJANDRO VARGAS USCATEGUI**

**PROFESOR GUÍA:**

**Dr. LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

**Dr. RODRIGO PALMA HILLERNS**

**Dr. JUAN PATRICIO IBAÑEZ RIVERA**

**Dr. AQUILES SEPÚLVEDA OSES**

**Dr. RODRIGO A. ESPINOZA GONZÁLEZ**

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto FONDECYT No. 1110116.

**SANTIAGO DE CHILE**

**MARZO DE 2014**

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE: Doctor en Ciencias de la Ingeniería,  
Mención Ciencia de los Materiales  
POR: Alejandro Vargas Uscategui  
FECHA: 01/04/2014  
PROFESOR GUÍA: Dr. Luis Cifuentes Seves

## PRODUCCIÓN ELECTROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS DE RENIO

Esta tesis doctoral está abocada a la investigación de la producción electrometalúrgica de óxidos de renio a partir de la electrodeposición con inversión periódica de corriente en medio acuoso alcalino del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ). El interés principal radica en la producción de un material con propiedades electroquímicas para la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). Esta reacción es de gran importancia para la producción de energía que realizan las celdas de combustible a partir de la reacción de formación de agua, y también para la producción de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas. La gran barrera para el desarrollo de estos dispositivos es precisamente la baja velocidad de las reacciones involucradas en cada proceso (reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno). En este sentido, con la presente investigación se busca incrementar el conocimiento en esta área, al evaluar la técnica de electrodeposición para la obtención de óxidos de renio, determinando además el efecto de las características morfológicas y químicas del material electrodepositado sobre la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno.

La investigación se desarrolló contemplando tres elementos interrelacionados de gran importancia, como son el proceso, la microestructura y las propiedades. En la primera etapa se investigó el mecanismo de electrodeposición de óxidos de renio a partir de un electrolito acuoso alcalino, lo que es importante para entender la naturaleza del material electrodepositado de Re. En seguida, a partir del análisis detallado de la electrocristalización, se propuso un posible mecanismo de electrodeposición de óxidos de renio en medio alcalino, el cual se fundamenta en un proceso de reducción de múltiples etapas desde el Re(VII) hasta el Re(VI), Re (VI) y Re metálico. Al final del proceso de electrodeposición pueden coexistir en el electrodeposito especies de  $\text{ReO}_3$ , y  $\text{ReO}_2$ , principalmente. No obstante, el material electrodepositado es susceptible al proceso de envejecimiento por exposición al medio ambiente generando el compuesto oxidado  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ .

En la segunda etapa de la investigación se trabajó en la producción, mediante electrodeposición con inversión periódica de corriente, de óxidos de renio sobre un sustrato de vidrio conductor ( $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ ), usando un electrolito acuoso alcalino. Se estudiaron materiales obtenidos a partir de la variación de dos parámetros que afectan directamente las características morfológicas y químicas del material electrodepositado, como son: i) la concentración del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ), y ii) la intensidad de la corriente en el sentido catódico. De los análisis realizados se encontró que el material se depositó en forma de islas cuya extensión sobre la superficie del electrodo depende de las condiciones de proceso: a mayor concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  en el electrolito, mayor es el tamaño de las islas y el cubrimiento de la superficie, y mientras mayor es la densidad de corriente catódica, menor es el tamaño de las islas. Las especies oxidadas de Re mostraron también dependencia con las condiciones del proceso, estando presentes el Re(IV) asociado al  $\text{ReO}_2$  y el Re(VII) asociado al  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ .

En la tercera y última etapa de la investigación se estudió el comportamiento electroquímico de los materiales electrodepositados frente a la reacción de evolución de hidrógeno (REH). En todos los materiales y configuraciones logradas se observó la capacidad de electrocatalizar la REH, logrando un incremento superior a un orden de magnitud en relación con el sustrato desnudo. Además, se encontró que la capacidad de electrocatalisis es función de la morfología y especies de Re presentes en el electrodeposito. Considerando los análisis realizados, se propusieron dos mecanismos de electrocatalisis que explican los resultados experimentales.

## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado a mis hermosos padres **Luz Mary y Ramiro**, y a mis incondicionales hermanos **Leidy, Diana y Ramiro**. Mi esposa, **Ana Bolena**, y mi hija, **Gabriela**, han sido la inspiración vital para realizar este trabajo, a ellas no sólo dedico este trabajo sino también mi vida entera y doy gracias por su amor y entrega que me han llevado a superarme cada día más. Gracias a Dios, por permitirme disfrutar este hermoso viaje, que es la vida, en compañía de quienes me rodean.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de tesis doctoral no hubiese sido posible sin la colaboración de grandes personas en diferentes áreas.

En primer lugar, deseo agradecer a mi Profesor Guía, Dr. Luis Cifuentes, por acogerme en su laboratorio, permitirme proponer mi tema de investigación y apoyar incondicionalmente toda la investigación científica realizada.

Agradezco especialmente a la comisión de evaluación: Dr. Palma, Dr. Ibañez, Dr. Sepulveda y Dr. Espinoza. Todos aportaron sus conocimientos y destreza para encauzar el propósito de esta investigación.

Al Director del Laboratorio de Materiales a Nanoescala del Departamento de Ciencia de los Materiales, Dr. Edgar Mosquera, por su gran apoyo, entusiasmo y contribución en el área de Microscopía Electrónica de Barrido/Transmisión y Espectroscopía Raman.

A los Profesores del Laboratorio de Superficies del Departamento de Física, Dr. Boris Chornik y Dr. Marcos Flores, por permitirme acceder a sus instalaciones e invaluable conocimiento en Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X y en Microscopía de Fuerza Atómica.

Al Ingeniero de Materiales, Gerardo Cabrera Papamija, por su leal amistad y sus enriquecedoras discusiones que contribuyeron al desarrollo y culminación de este trabajo.

A Gloria Crisóstomo, encargada del Laboratorio de Electrometalurgia, por sus oportunas sugerencias y colaboración en el trabajo de laboratorio.

Agradecimientos al Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT), el Programa de Doctorado en Ciencia de los Materiales y la compañía MOLYMET S.A. por su apoyo en el financiamiento de la beca doctoral.

A mis Amigos y Colegas, Jacqueline Hidalgo, Katherine Delgado, Cristhian Garzón, Javier Wachter, Julian Bejarano, Mauricio Morel y Milton Manotas, con quienes he compartido el reto de la formación en investigación en un ambiente participativo y de mutua colaboración.

A todos los Profesores del Programa Doctoral quienes con sus conocimientos y aptitudes aportaron de múltiples maneras durante esta etapa.

Finalmente, deseo agradecer a todos mis familiares y amigos en Colombia y Chile por su apoyo incesante y su estímulo al alcance de metas cada vez más grandes. Su acompañamiento durante todas las etapas de mi emprendimiento en Chile ha sido crucial para afrontar las épocas difíciles y también disfrutar el éxito.

## PUBLICACIONES

- 2014 A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, J. M. López-Encarnación, B. Chornik, R. S. Katiyar, L. Cifuentes. *Characterization of Rhenium Compounds Obtained by Electrochemical Synthesis after Aging Process*. Acta Materialia, sometido.
- 2013 A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, L. Cifuentes. *Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte*. Electrochimica Acta 109:283-290.
- 2013 A. Vargas-Uscategui, L. Cifuentes. *Pulsed Electrodeposition of Rhenium – Rhenium Oxide on Tin-doped Indium Oxide*. 223<sup>rd</sup> meeting of The Electrochemical Society (223<sup>rd</sup> ECS Meeting). Toronto, Ontario, Canada | May 12 – 17, 2013.
- 2013 A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, L. Cifuentes. *Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides*. Materials Letters 94:44-46.

# TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA .....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
PUBLICACIONES .....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE ECUACIONES QUÍMICAS .....	xi
GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	xii
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
1.1    OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3    HIPÓTESIS .....	3
<b>CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>4</b>
2.1    Renio: características generales. ....	4
2.2    Óxidos de Renio e Interés Tecnológico. ....	6
2.3    Síntesis Electroquímica de Óxidos de Renio. ....	8
2.4    Propuesta de Investigación: síntesis de óxidos de renio en medio alcalino con variación periódica de la corriente.....	10
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>12</b>
3.1    Etapa I. Análisis de la Electrodeposición de Óxidos de Re. ....	12
3.1.1    Estudio Electroquímico .....	12
3.1.2    Síntesis de Materiales.....	13
3.1.3    Caracterización de Materiales .....	14
3.2    Etapa II. Obtención y Caracterización de Óxidos de Re. ....	16
3.2.1    Síntesis de Materiales.....	16
3.2.2    Caracterización de Materiales .....	18
3.3    Etapa III. Análisis Electroquímico de Electrodepósitos de Óxidos de Re.....	19
3.3.1    Análisis por Voltametría Cíclica (VC) .....	19
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>20</b>
4.1    Electrodeposición de Óxidos de Re. ....	20
4.1.1    Comportamiento en Superficie de pc-Pt.....	20
4.1.2    Comportamiento en Superficie de pc-Au.....	22

4.1.3	Análisis Superficial del Electrodepósito mediante SEM. ....	24
4.1.4	Análisis Estructural del Electrodepósito mediante TEM. ....	25
4.1.5	Mecanismo de Electrodeposición en Medio Alcalino. ....	31
4.1.6	Análisis del Envejecimiento del Material Electrodepositado. ....	33
4.1.7	Conclusiones. ....	37
4.2	Electrodeposición pulsada de Óxidos de Re. ....	38
4.2.1	Análisis Macroscópico de la Superficie de Electrodepósitos de Óxidos de Re. ....	38
4.2.2	Análisis Microscópico de la Superficie de Electrodepósitos de Óxidos de Re. ....	41
4.2.3	Estudio de las Especies Químicas en la Superficie de Electrodepósitos de Óxidos de Re. ....	46
4.2.4	Análisis Estructural de Electrodepósitos de Óxidos de Re. ....	50
4.2.5	Conclusiones. ....	51
4.3	Comportamiento Electroquímico de Electrodepósitos de Óxidos de Re sobre $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ . ....	52
4.3.1	Ciclovoltogramas de Óxidos de Re en medio ácido. ....	52
4.3.2	Parámetros Cinéticos de la Electrocatálisis de la REH. ....	55
4.3.3	Conclusiones. ....	60
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS. ....</b>		<b>61</b>
5.1	Conclusiones ....	61
5.2	Trabajos Futuros. ....	62
<b>RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN. ....</b>		<b>63</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA. ....</b>		<b>64</b>
<b>ANEXOS. ....</b>		<b>74</b>
Anexo A. Metodología Empleada para el Análisis de Picos en Ciclovoltogramas. ....		74
Anexo B. Metodología para cálculos de Teoría del Funcional de Densidad (DFT). ....		75
Anexo C. Patrón de difracción calculado por DFT de diferentes óxidos de Re. ....		76
Anexo D. Valores de la línea de fotoelectrón del Re reportados en la literatura. ....		77
Anexo E. Valores de densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) de la REH reportados en la literatura para diferentes materiales. ....		78
Anexo F. Artículos científicos derivados de la Tesis. ....		79

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Principales óxidos de renio.....	6
<b>Tabla 2.</b>	Electrolito empleado en el estudio cinético. ....	13
<b>Tabla 3.</b>	Electrolitos empleados en la electrodeposición pulsada. ....	16
<b>Tabla 4.</b>	Condiciones de proceso de la electrodeposición con variación periódica de la corriente en modo inverso. ....	17
<b>Tabla 5.</b>	Resumen de los modos vibracionales encontrados por Raman en el material electrodepositado envejecido.....	36
<b>Tabla 6.</b>	Resumen de los modos vibracionales encontrados por IR en el material electrodepositado envejecido.....	36
<b>Tabla 7.</b>	Tensión de celda observada durante la electrodeposición de materiales basados en óxidos de Re. ....	38
<b>Tabla 8.</b>	Reducción de la transparencia de los materiales electrodepositados.....	40
<b>Tabla 9.</b>	Composición química elemental promedio de la superficie de los electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO. ....	43
<b>Tabla 10.</b>	Efecto de las variables de proceso sobre la concentración de Re en los depósitos.....	43
<b>Tabla 11.</b>	Características superficiales de los electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO. ....	45
<b>Tabla 12.</b>	Efecto de las variables de proceso sobre el Tamaño de Grano de los depósitos. ....	45
<b>Tabla 13.</b>	Posiciones de los picos y abundancia relativa de la especies oxidadas Re (VII) y Re (IV) en la superficie del material electrodepositado sobre ITO. ....	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Producción Minera Mundial de Renio. ....	4
<b>Figura 2.</b>	Diagrama de equilibrio Eh vs. pH del sistema renio-agua a 25 °C.....	9
<b>Figura 3.</b>	Variación de la tensión y corriente de celda en las técnicas a) CC, b) CPC y c) CPI.....	11
<b>Figura 4.</b>	Esquema de la metodología desarrollada en la investigación. ....	12
<b>Figura 5.</b>	Representación esquemática de la forma de la onda de corriente en la electrodeposición con variación periódica de la corriente en modo inverso. ....	17
<b>Figura 6.</b>	Voltamogramas medidos en soluciones 0.125 mol dm <sup>-3</sup> ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 0.01 mol dm <sup>-3</sup> NaOH en un electrodo pc-Pt a diferentes tasas de barrido (v).....	20
<b>Figura 7.</b>	a) Potencial catódico pico (E <sub>p,c</sub> vs (Ag/AgCl)) en función de la tasa de barrido (v), y b) densidad de corriente catódico pico (j <sub>p,c</sub> ) en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido (v <sup>1/2</sup> ). Los voltamogramas fueron medidos usando un electrodo pc-Pt.....	22
<b>Figura 8.</b>	Voltamogramas medidos en soluciones 0.125 mol dm <sup>-3</sup> ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 0.01 mol dm <sup>-3</sup> NaOH en un electrodo pc-Au a diferentes tasas de barrido (v): a) 0.005, b) 0.05 y c) 0.5 V s <sup>-1</sup> . ....	23
<b>Figura 9.</b>	a) Potencial catódico pico (E <sub>p,c</sub> vs (Ag/AgCl)) en función de la tasa de barrido (v), y b) densidad de corriente catódico pico (j <sub>p,c</sub> ) en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido (v <sup>1/2</sup> ). Los voltamogramas fueron medidos usando un electrodo pc-Au.....	24
<b>Figura 10.</b>	Imágenes SEM de baja magnificación (izquierda) y de alta magnificación (derecha) del material electrodepositado en un sustrato de cobre.....	25
<b>Figura 11.</b>	Morfología del electrodeposito de renio y óxidos de renio observados por TEM.....	25
<b>Figura 12.</b>	Imagen TEM de baja magnificación que muestra la formación dendrítica del material electrodepositado. En la sección adjunta se muestra el área punteada con inversión de contraste. ....	26
<b>Figura 13.</b>	Espectro EDS del material mostrado en la Figura 12. Los espectros están referidos a las secciones de la figura con su correspondiente barra de escala.....	27
<b>Figura 14.</b>	a) Imagen TEM en campo claro del material electrodepositado; análisis del patrón SAED considerando b) Re (estructura hexagonal), c) ReO <sub>2</sub> (estructura ortorrómbica), y d) ReO <sub>3</sub> (estructura hexagonal). ....	28

<b>Figura 15.</b> Imagen TEM en campo claro en una zona cercana al borde de la superficie de una dendrita de acuerdo a la estructura hexagonal del $\text{ReO}_3$ . El recuadro superior muestra la celda unitaria correspondiente donde las esferas negras representan los átomos de Re y las esferas grises los átomos de O. El recuadro inferior muestra el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen. ....	29
<b>Figura 16.</b> Imagen de TEM en alta resolución del borde de la zona de análisis de la muestra con la presencia de $\alpha\text{-ReO}_2$ (izquierda) y $\beta\text{-ReO}_2$ (derecha). Los recuadros superiores muestran las celdas unitarias correspondientes donde las esferas negras representan los átomos de Re y las esferas grises los átomos de O. Los recuadros inferiores muestran el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen. ....	30
<b>Figura 17.</b> Imagen TEM en alta resolución mostrando la presencia de la estructura monoclinica del $\text{ReO}_2$ en una orientación cercana al eje de zona [102]. El recuadro muestra el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen. ....	30
<b>Figura 18.</b> Representación esquemática del proceso de electrodeposición del renio y sus óxidos en solución alcalina. ....	31
<b>Figura 19.</b> Imágenes de SEM del material electrodepositado sobre el sustrato de pc-Cu: a) imagen de electrones secundarios de baja magnificación; b) imagen combinada de electrones secundarios y retrodispersados mostrando pequeñas grietas en material; y c) imagen de electrones secundarios de alta magnificación del material sintetizado. ....	34
<b>Figura 20.</b> Espectro XPS de alta resolución de la región del caparazón del núcleo Re $4f$ del material electrodepositado envejecido. ....	34
<b>Figura 21.</b> Patrón de GI-XRD del material electrodepositado y envejecido comparado con el cálculo de DFT. ....	35
<b>Figura 22.</b> Espectro vibracional: Raman (izquierda) e Infrarrojo (FTIR) del material electrodepositado envejecido.....	36
<b>Figura 23.</b> Imágenes de microscopía óptica de electrodeposiciones de óxidos de Re sobre ITO.....	39
<b>Figura 24.</b> Espectro de transmisión de los materiales electrodepositados sobre ITO en el rango UV-Vis.....	40
<b>Figura 25.</b> Imágenes SEM de electrodeposiciones de óxidos de Re sobre ITO.....	41
<b>Figura 26.</b> Imágenes de AFM de electrodeposiciones de óxidos de Re sobre ITO.....	44
<b>Figura 27.</b> Espectro de XPS de los materiales electrodepositados sobre ITO. ....	46
<b>Figura 28.</b> Espectro XPS de alta resolución de la región del caparazón del núcleo Re $4f$ del material electrodepositado sobre el sustrato de ITO .....	47

<b>Figura 29.</b> Patrones de GI-XRD de electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO. ....	50
<b>Figura 30.</b> Voltamogramas medidos en una solución $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ del sustrato (izquierda) y de los óxidos de Re electrodepositados (derecha) a una velocidad de barrido $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	52
<b>Figura 31.</b> Valores de los picos catódico I y anódico I' del Electrodepósito-2A ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- / 10 \text{ A m}^{-2}$ ): Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$ vs (Ag/AgCl)) y densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la tasa de barrido ( $v$ ) y en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{-1/2}$ ), respectivamente. ....	54
<b>Figura 32.</b> Valores de los picos catódico I y anódico I' del Electrodepósito-2B ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- / 50 \text{ A m}^{-2}$ ): Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$ vs (Ag/AgCl)) y densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la tasa de barrido ( $v$ ) y en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{-1/2}$ ), respectivamente. ....	54
<b>Figura 33.</b> Densidad de corriente de intercambio ( $j_o$ ) de la REH ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ) de los materiales electrodepositados en comparación al sustrato de ITO. ....	56
<b>Figura 34.</b> Coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ) de la REH ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ) de los materiales electrodepositados en comparación al sustrato de ITO. ....	58
<b>Figura 35.</b> Variación del sobrepotencial requerido para alcanzar $1000 \text{ A m}^{-2}$ en la velocidad de la REH ( $\eta_{1000}$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ), para a) sustrato sin electrodepósitos y b) sustrato con óxidos de Re. ....	59

## ÍNDICE DE ECUACIONES QUÍMICAS

<b>Ecuación 1.</b>	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .....	20
<b>Ecuación 2.</b>	$2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ .....	20
<b>Ecuación 3.</b>	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$ .....	21
<b>Ecuación 4.</b>	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$ .....	21
<b>Ecuación 5.</b>	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .....	21
<b>Ecuación 6.</b>	$\text{ReO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ReO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ $E = -0.893 \text{ V}$ .....	32
<b>Ecuación 7.</b>	$\text{ReO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{ReO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ $E = -0.387 \text{ V}$ .....	32
<b>Ecuación 8.</b>	$\text{ReO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Re}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = -0.495 \text{ V}$ .....	32
<b>Ecuación 9.</b>	$\text{ReO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{ReO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = -0.556 \text{ V}$ .....	32
<b>Ecuación 10.</b>	$\text{ReO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \leftrightarrow \text{Re}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = -0.536 \text{ V}$ .....	32
<b>Ecuación 11.</b>	$(\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2)_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow (\text{Re}^{\text{III}}\text{O}_2)^{-1}_{(\text{s})}$ .....	53
<b>Ecuación 12.</b>	$(\text{Re}^{\text{III}}\text{O}_2)^{-1}_{(\text{s})} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{III}}\text{O}_2)_{(\text{s})}$ .....	53
<b>Ecuación 13.</b>	$2(\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{III}}\text{O}_2)_{(\text{s})} \rightarrow 2(\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2)_{(\text{s})} + \text{H}_2(\text{g})$ .....	53
<b>Ecuación 14.</b>	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ .....	53
<b>Ecuación 15.</b>	$(\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow (\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{-2}_{(\text{s})}$ .....	55
<b>Ecuación 16.</b>	$(\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{-2}_{(\text{s})} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})}$ .....	55
<b>Ecuación 17.</b>	$(\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow (\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_4)^{-2}_{(\text{s})}$ .....	55
<b>Ecuación 18.</b>	$(\text{H}^+_{\text{ad}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_4)^{-2}_{(\text{s})} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{H}^+_{\text{ad}2}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})}$ .....	55
<b>Ecuación 19.</b>	$(\text{H}^+_{\text{ad}2}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})} \rightarrow (\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4)^{-}_{(\text{s})} + \text{H}_2(\text{g})$ .....	55

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abreviatura	Significado
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy (Microscopía de Fuerza Atómica)
<b>CC</b>	Corriente Constante
<b>CPC</b>	Corriente Pulsante Continua
<b>CPI</b>	Corriente Pulsante Inversa
<b>EDS</b>	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía)
<b>EL</b>	Energía de Ligazón
<b>GI-XRD</b>	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X en modo de Ángulo Rasante)
<b>ITO</b>	Indium Tin-doped Oxide (Óxido de Indio dopado con Estaño – $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ )
<b>RS</b>	Raman Spectroscopy (Espectroscopía Raman)
<b>REH</b>	Reacción de Evolución de Hidrógeno
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
<b>SAED</b>	Selected Area Electron Diffraction (Difracción de Electrones de Área Seleccionada)
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
<b>VC</b>	Voltametría Cíclica
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X)

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El Renio (Re) es un elemento con propiedades interesantes para la catálisis de un gran número de reacciones debido a su configuración electrónica, que le permite estar en diferentes estados de oxidación, y su capacidad de resistir el envenenamiento por nitrógeno, azufre o fósforo. Dentro de las aplicaciones en catálisis con gran importancia actual se destacan aquellas relacionadas con energía (producción, almacenamiento y mejoramiento energético) y, sin lugar a dudas, hacen parte de este grupo la formación o disociación del agua.

Los óxidos de renio se han empleado como materiales para la electrocatálisis en la formación de agua, como en el caso de las celdas de combustible, y también para la disociación del agua, como en el caso de la generación de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas ( $H^+/H_2$ ). Incluso, los materiales basados en óxidos de renio han mostrado utilidad en la remediación ambiental de aguas contaminadas con perclorato. No obstante, el campo de investigación sigue abierto al desarrollo de este tipo de materiales con propiedades para electrocatálisis a través de rutas de síntesis de baja complejidad y costo.

En particular, la ruta de síntesis electroquímica puede ser realizada a temperatura ambiente, eliminando el uso de tratamientos térmicos a alta temperatura por tiempos prolongados ( $> 500^\circ\text{C}$ ; 4 ~ 6 h), además, no requiere de instrumentos de vacío ni de reactivos químicos complejos en comparación con otras rutas de síntesis. Considerando estos beneficios, en la presente tesis doctoral se desarrolló un trabajo de investigación orientado a la preparación de óxidos de renio mediante electrodeposición usando inversión periódica de corriente en medio alcalino, con potencial aplicación en la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Para el desarrollo de la investigación se empleó el perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ), una materia prima del mercado chileno que actualmente se exporta como producto de baja intensidad tecnológica. Además, se buscó establecer un proceso en medio alcalino para favorecer la electrodeposición de óxidos de Re, que aprovechara las bondades de la corriente pulsante inversa (refinamiento de la morfología) para la generación de materiales con diferentes características morfológicas (rugosidad y tamaño de grano refinado) y químicas (incorporación de Re y tipo de especies). Esto en la perspectiva de obtener materiales con capacidad de electrocatalizar la reacción de evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ).

Así, se obtuvo óxidos de renio electrodepositados (Re(IV) y Re(VII), principalmente) con diferentes morfologías y composiciones químicas, desde un electrolito alcalino a través de un ruta de síntesis de baja complejidad en un tiempo de proceso de pocos minutos (5 min). Estos materiales electrodepositados presentaron la capacidad de electrocatalizar la REH aumentando la capacidad de generación de hidrógeno en un orden de magnitud respecto de la superficie desnuda del sustrato de óxido de indio dopado con estaño (ITO, por sus siglas en inglés;  $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ ).

## 1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar materiales basados en óxidos de renio (Re) producidos mediante electrodeposición pulsada a partir de la disolución de perrenato de amonio en medio alcalino, determinando su comportamiento electroquímico en la electrocatalisis de la reacción  $H^+/H_2$ .

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Estudiar el mecanismo de electrodeposición del ión perrenato ( $ReO_4^-$ ) en medio alcalino para la obtención de materiales basados en óxidos de Re.
- ii. Establecer la incidencia de los parámetros de proceso en la electrodeposición (densidad de corriente pulsante y concentración del ión  $ReO_4^-$ ) sobre la morfología, estructura y composición química elemental del material electrodepositado.
- iii. Examinar la influencia de la morfología, estructura y composición química elemental sobre la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ) de materiales basados en óxidos de Re producidos mediante electrodeposición, con variación periódica de la corriente.

## 1.3 HIPÓTESIS

Las hipótesis de la presente tesis doctoral se han establecido como supuestos frente a la siguiente pregunta de investigación:

“¿Es posible establecer una ruta de síntesis más sencilla y rápida que permita obtener materiales basados en óxidos de Re que presenten propiedades interesantes para la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ )?”

### Hipótesis

- A. La electrodeposición pulsada en medio alcalino permitirá la rápida y sencilla obtención de materiales basados en óxidos de Re con diferente estructura y composición química. La presente hipótesis se fundamenta razonablemente en la simplicidad de la técnica de electrodeposición pulsada (bajo tiempo y mínimos requerimientos técnicos de proceso), y su capacidad de generar materiales con estructura fina (micrométrica – nanométrica). Lo anterior se complementa, además, por el uso de un medio alcalino donde los óxidos de Re tienen mayor estabilidad termodinámica que el Re metálico.
- B. Materiales basados en óxidos de Re obtenidos por electrodeposición pulsada tendrán la capacidad de electrocatalizar la reacción de evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ). Esta hipótesis se fundamenta en el hecho que la electrodeposición pulsada tiene la capacidad de generar materiales con estructura fina (micrométrica – nanométrica) y que, por lo tanto, esta morfología potenciará la capacidad que tienen los óxidos de Re para catalizar reacciones químicas/electroquímicas.

## CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se muestran los antecedentes más relevantes del estado del arte en que se basa la presente tesis doctoral. En particular, se muestra la importancia de trabajar con materiales basados en óxidos de renio en diversos campos de aplicación. Además, se muestra el impacto potencial del desarrollo de procesos basados en electrodeposición pulsada de este tipo de óxidos, como alternativa para la obtención de materiales con comportamiento adecuado para la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno, en el proceso de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno.

### 2.1 Renio: características generales.

El renio (Re) es un metal de color gris, pesado, raro en la naturaleza que tiene propiedades interesantes que han mostrado ser útiles por más de 40 años en la industria petroquímica, desarrollo de súper-aleaciones base Ni, aleaciones refractarias, aleaciones de altas prestaciones para aplicaciones aeroespaciales y aplicaciones militares, entre otras [1,2]. El Re es un metal de transición polivalente que presenta un amplio rango de estados de oxidación -3, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6 y +7, donde los estados +7, +6, +4, +2 y -1 son los más comunes. El Re es un elemento con un alto punto de fusión (siendo excedido únicamente por el W y C), y una alta densidad (sólo lo supera el Pt, Ir y Os).

El Re es un metal muy valioso debido a su baja concentración en la naturaleza (0.4 mg/t) y su demanda en diferentes campos de alta intensidad tecnológica [3]. Mientras que a inicios del año 2013 el precio del cobre fue de 7.44 USD/kg\*, durante el mismo periodo el renio se ubicó en el mercado entre 3500 y 3700 USD/kg†. En la Figura 1 se muestra el comportamiento de la producción minera mundial de renio que se obtiene como un subproducto de los pórfidos de cobre y molibdeno. De acuerdo a esta figura, Chile ha mantenido su producción por encima del 50% del Re producido a nivel mundial [4].

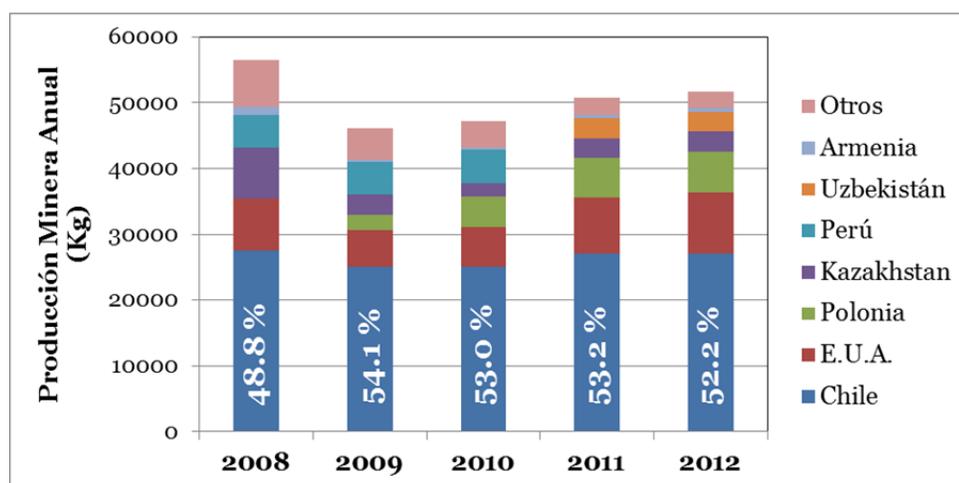


Figura 1. Producción Minera Mundial de Renio.

\* Comisión Chilena del Cobre – COCHILCO: <http://www.cochilco.cl/estadisticas/precio-metales.asp>

† Rhenium: Global Industry Markets & Outlook, Novena Edición 2013:

<http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/rhenium>

No obstante, Chile comercializa principalmente productos de baja intensidad tecnológica como son las sales de perrenato ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) y ácido perrénico ( $\text{HReO}_4$ ) que son extraídas a partir de los pórfidos [5,6], y que luego son procesadas con el objetivo de obtener materiales para cada aplicación específica en que sea requerido el Re [3]. La obtención de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  y  $\text{HReO}_4$  involucra la volatilización de óxido de renio durante la tostación de la molibdenita que luego es condensado por una corriente a baja temperatura para generar así una solución diluida del perrenato [5-9].

Actualmente, las aplicaciones en súper-aleaciones consumen al menos un 83% del  $\text{Re}^\#$ , mientras que el desarrollo de catalizadores un 9% y el restante 8% involucra diferentes aplicaciones, tales como elementos de calentamiento, espectrómetros de masa y recubrimientos metálicos [4]. Sin embargo, a nivel de investigación y desarrollo también se ha notado en años recientes el interés por el desarrollo de este material en forma nanocrystalina para aplicaciones en microelectrónica como, por ejemplo, semiconductores y termoeléctricos [10-17].

---

\* Rhenium Supply and Demand: <http://www.mmta.co.uk/rhenium-market-overview>

## 2.2 Óxidos de Renio e Interés Tecnológico.

Además del renio como elemento metálico ( $\text{Re}^0$ ), sus óxidos constituyen compuestos de interés en aplicaciones industriales y tecnológicas. En general se conoce que los óxidos de metales de transición juegan un papel importante en la ciencia de materiales, la microelectrónica, catálisis heterogénea, entre otros muchos campos. Su atractivo se debe particularmente a que elementos de transición como el Re presentan bandas electrónicas estrechas  $d$  que pueden superponerse ligeramente a la banda  $2p$  del oxígeno. De esta manera, un elemento refractario como el Re puede generar un comportamiento semiconductor al quedar la banda metálica  $d$  desocupada o parcialmente desocupada, dependiendo de la estequiometría del compuesto [18]. En la Tabla 1 se muestran los tres tipos de óxidos de Re más importantes ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3$  y  $\text{ReO}_2$ ) y su principal aplicación actual [19,20].

**Tabla 1.** Principales óxidos de renio.

Óxido de Renio (VII) $\text{Re}_2\text{O}_7$	Óxido de Renio (VI) $\text{ReO}_3$	Óxido de Renio (IV) $\text{ReO}_2$
Este es el óxido de Re más estable. Es formado a partir de Re en polvo u otro óxido de Re en aire seco o en atmósfera de oxígeno sobre los 350 °C. El $\text{Re}_2\text{O}_7$ está formado por tetraedros $[\text{ReO}_4]$ conectados alternadamente en las esquinas con octaedros $[\text{ReO}_6]$ .	Este óxido puede ser formado mediante la reducción de $\text{Re}_2\text{O}_7$ con monóxido de carbono. El $\text{ReO}_3$ tiene una alta conductividad eléctrica ( $\sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) y su estructura pertenece a la familia de perovskitas tipo $\text{BO}_3$ .	Este compuesto es estable y se obtiene generalmente como reactivo de laboratorio. El $\text{ReO}_2$ es de color negro azulado, es insoluble en agua y tiene una estructura tipo rutilo desordenada ( $\text{TiO}_2$ ).
<i>Aplicación principal:</i> Catálisis heterogénea.	<i>Aplicación principal:</i> Celdas de Combustible	<i>Aplicación principal:</i> Catálisis

El  $\text{Re}_2\text{O}_7$  es un material ampliamente usado en catálisis heterogénea en la industria petroquímica. En particular, este óxido se emplea en los procesos de hidrogenación y metátesis de olefinas [21], y en la re-formación con Pt de hidrocarburos en la refinación de petróleo para la obtención de gasolina de alto octanaje libre de plomo [2,20,22]. En tales sistemas es importante la alta conductividad del material de soporte y su baja capacidad de hidratación para optimizar el comportamiento del centro metálico de Re que actúa como catalizador.

No obstante, debido a la capacidad de generar diferentes propiedades de acuerdo a la configuración electrónica de los óxidos de Re ( $\text{ReO}_2 - \text{ReO}_3$ ), se ha observado recientemente un interés por la producción de óxidos de Re para aplicaciones de alta intensidad tecnológica, como son en electrodos para celdas de combustible [23-25], celdas fotoelectroquímicas [26-28], dispositivos electrocrómicos [29], y en celdas de cristales líquidos [19]. En estos casos, los materiales basados en Re son importantes considerando que pueden eventualmente tener un mejor comportamiento que otros materiales como el Pt, Pd o Rh, a un menor costo<sup>§</sup>.

<sup>§</sup> Engelhard Industrial Bullion (EIB) Prices (BASF): <http://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/>

En general, el desarrollo de materiales en forma controlada, con arquitectura nanométrica y propiedades semiconductoras sobre sustratos conductores, es de gran importancia para el desarrollo de dispositivos relacionados con energía (generación y almacenamiento) [30]. En particular, las celdas de combustible y las celdas fotoelectroquímicas son aplicaciones relacionadas con la producción y almacenamiento de energía, aplicaciones de gran importancia en el desarrollo sustentable del nuevo paradigma energético mundial\*\*. En las celdas de combustible se busca la generación de energía a partir de la reacción de  $H_2$  con  $O_2$  para la producción de  $H_2O$  [31,32], mientras que en la celda fotoelectroquímica se busca la generación de energía al mismo tiempo que se lleva a cabo la electrolisis del agua para la producción de hidrógeno ( $H_2$ ) [33,34]. El  $H_2$  producido no solamente es vital para el funcionamiento de las celdas de combustible, sino también para el desarrollo de importantes procesos químicos industriales como la formación de amoníaco a través del proceso Haber-Bosch, que luego es empleado en la síntesis de fertilizantes [35]. Incluso, el hidrógeno es de vital importancia en la reducción del perclorato para la remediación ambiental de aguas subterráneas contaminadas [36-37]. Lo anterior ha dado lugar a la llamada economía del hidrógeno, sobre la que se ha trabajado arduamente para alcanzar un desarrollo tecnológico y comercial pleno [38-40].

Tanto en las celdas de combustible como en las celdas fotoelectroquímicas se busca que los materiales del electrodo tengan la capacidad de alcanzar una alta densidad de corriente con bajos sobrepotenciales, es decir, materiales que permitan una alta velocidad del proceso [41-42]. Este tipo de comportamiento es posible con el uso de materiales electrocatalíticos, como aquellos basados en óxidos de Re. En particular, el  $ReO_2$  ha mostrado ser un material capaz de activar la reacción de evolución de hidrógeno y su comportamiento puede ser incluso tan elevado como el de una superficie de platino [43-44].

Por otro lado, el  $ReO_3$  también es uno de los óxidos más interesantes debido a su alta conductividad eléctrica ( $\sim 10^4$  S  $cm^{-1}$ ) producto de una banda electrónica  $d$  parcialmente ocupada, muy superior a la conductividad de otros óxidos de transición como el  $WO_3$  y  $MoO_3$  que está entre  $10^{-10}$  S  $cm^{-1}$  y  $10^{-11}$  S  $cm^{-1}$  [2,20]. Más aún, la estructura del  $ReO_3$  está compuesta de vecinos octaédricos [ $ReO_6$ ] en contacto en las esquinas, lo que genera túneles extendidos que sirven como canales y sitios de intercalación para iones móviles como el  $H^+$  o  $Li^+$  [19,45]; esta capacidad reversible de des/intercalaciones puede hacer adecuado al  $ReO_3$  como material de electrodo para dispositivos electrocrómicos o baterías recargables. No obstante, a la fecha no hay evidencia exhaustiva que permita establecer que el  $ReO_3$  o alguno de los otros óxidos de Re sean materiales electrocrómicos por sí solos o que presenten esta propiedad en gran magnitud. Sin embargo, sí se espera que su capacidad de intercalar iones  $Li^+$  o  $H^+$  pueda contribuir al estudio del mecanismo de electrocromismo en óxidos como el de tungsteno [46]. Más aún, se ha encontrado también que la combinación de óxidos de renio con óxidos de molibdeno puede mejorar el comportamiento electroquímico de estos últimos, al ser electrodepositados sobre superficies de oro, carbón vítreo y óxido de indio dopado con estaño (ITO, por sus siglas en inglés) [47].

---

\*\* J. Hemminger. "New Science for a Secure and Sustainable Energy Future". U.S. Department of Energy, 2008: [http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/nsssef\\_rpt.pdf](http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/nsssef_rpt.pdf)

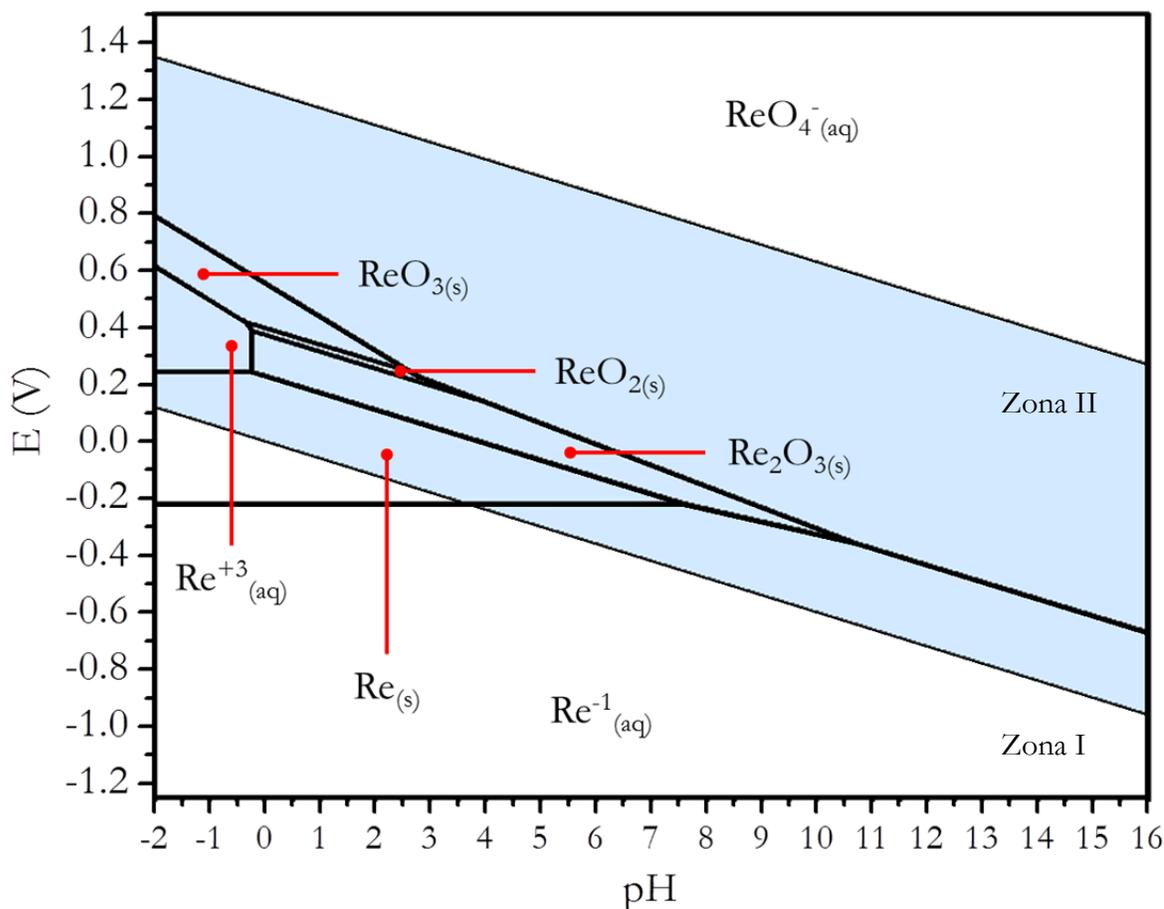
### 2.3 Síntesis Electroquímica de Óxidos de Renio.

Principalmente, los óxidos de Re se han obtenido mediante deposición química de vapor (CVD) [48,49], deposición física de vapor (PVD) [19,50,51], y síntesis química húmeda [52,53]. Sin embargo, se han realizado algunos esfuerzos para explorar la electrodeposición de renio y óxidos de renio sobre varios sustratos como una técnica de producción excepcionalmente barata y rápida para la manufactura controlada de materiales en volumen (*bulk*) y en forma de capas delgadas nanocristalinas [54-57]. En particular, los materiales preparados por métodos no electroquímicos, además de ser producidos con equipos especiales, muestran un bajo grado de hidratación, lo que dificulta el transporte de iones ( $H^+$  o  $Li^+$ ) y reduce la velocidad de transporte de carga (cómo por ejemplo, en el caso del  $MoO_3$  o  $WO_3$ ) [58]. Además del bajo costo y precisión de las técnicas electroquímicas, es importante considerar que con este método de síntesis se puede trabajar bajo condiciones ambientales de temperatura-presión y en soluciones acuosas, e incluso se puede alcanzar el control necesario del potencial o la densidad de corriente en una zona interfacial que se extiende en un rango de pocos nanómetros [59].

Se ha reportado en la literatura que los óxidos de renio se pueden obtener mediante electrodeposición galvanostática, en forma de especies intermedias en el proceso de reducción de iones perrenato ( $ReO_4^-$ ) a renio metálico ( $Re^0$ ), en electrolitos acuosos de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), sobre sustratos de platino (Pt), oro (Au) y rodio (Rh) [43,60-63]. También, mediante electrodeposición usando electrolitos ácidos preparados a partir de la disolución de Re metálico ( $Re^0$ ) en peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) sobre óxido de indio dopado con estaño (ITO) [64]. En dichos trabajos, la electrodeposición de los óxidos de renio se estudió a través del uso de técnicas electroquímicas (voltametría cíclica y nano-balanza electroquímica de cristal de cuarzo), mediciones espectroscópicas (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X), y mediciones microscópicas (microscopía electrónica de barrido). En tales casos se ha encontrado que el mecanismo de electrodeposición involucra la producción en volumen (*bulk*) de óxidos de  $ReO_3$  y  $ReO_2$  hidratados, con una gran influencia de la reacción de evolución de hidrógeno (REH) que disminuye la eficiencia farádica del proceso de electrodeposición [1,61,62,65]. Además, se ha encontrado que la naturaleza del electrolito puede influir negativamente en la adsorción del ión perrenato ( $ReO_4^-$ ), como por ejemplo, la presencia de iones  $SO_4^-$ . Estas conclusiones se han generado mediante el estudio de iones perrenato en soluciones acuosas ácidas sin proveer información experimental sobre la estructura cristalina del material electrodepositado. A la fecha hay una importante falta de información en relación a la electrodeposición de óxidos de renio en medio alcalino.

En general, en la electrodeposición se aprovecha la alta solubilidad del perrenato de amonio ( $NH_4ReO_4$ ) o del ácido perrenico ( $HReO_4$ ) en medio acuoso y la presencia del ión  $ReO_4^-$  que es responsable del proceso de electroreducción que conduce a la obtención de diferentes especies, tales como óxido de renio (III), (IV), (V), (VI) y renio metálico [66-68]. En la Figura 2 se muestra el diagrama de Pourbaix del renio, donde se pueden apreciar las diferentes especies sólidas que se pueden obtener de acuerdo al pH del sistema (Re,  $ReO_2$ ,  $ReO_3$ , principalmente). En el diagrama se observa que tanto la electrodeposición de Re metálico como de sus óxidos puede estar acompañada de la REH (Zona I), no obstante, existe un rango favorable de pH en el que la electrodeposición puede realizarse dentro del rango de estabilidad termodinámica del

agua (Zona II). Además, es importante resaltar que la electrodeposición *per se* está afectada por la reducción de la concentración de  $\text{ReO}_4^-$  en la vecindad del cátodo, debido al efecto de repulsión por la polarización de la celda, lo que hace necesario mejorar la difusión y convección del sistema [54]. En el caso específico del uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con el que se pueden formar polioxometalatos, se ha logrado elucidar un mecanismo de deposición probable mucho más sencillo que en electrolitos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , debido a la inexistencia de posibles especies que bloqueen el proceso de adsorción de átomos durante la electrocristalización [64]. Sin embargo, en general se considera que los polioxometalatos son especies inestables y susceptibles de envejecimiento, tanto en el electrolito como en el electrodeposito obtenido a partir de ellos [69-72].



**Figura 2.** Diagrama de equilibrio Eh vs. pH del sistema renio-agua a 25 °C. Las líneas de equilibrio están calculadas para una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  para cada especie iónica mostrada en el diagrama.

## 2.4 Propuesta de Investigación: síntesis de óxidos de renio en medio alcalino con variación periódica de la corriente.

En general, los materiales producidos mediante electrodeposición en electrolitos acuosos, bajo ciertas condiciones pueden presentar propiedades diferentes de aquellas que presentan materiales producidos por otras técnicas en que se requiere alta temperatura o vacío. En tal caso, los procesos electroquímicos en soluciones acuosas difieren por su alta eficiencia, además que no se trabaja con reactivos químicos agresivos o condiciones fuera de las ambientales (temperatura-presión). Asimismo, la electrodeposición es un proceso de electrocristalización ampliamente conocido que cumple con los requerimientos para obtener materiales basados en óxidos de Re y, también, por su concepto de producción “*bottom up*”, puede ofrecer la posibilidad de obtener estructuras con diferente composición química, orientación cristalográfica y estado de esfuerzos internos, como ya ha sido demostrado para un gran número de metales, aleaciones y compuestos nanoestructurados [73-75].

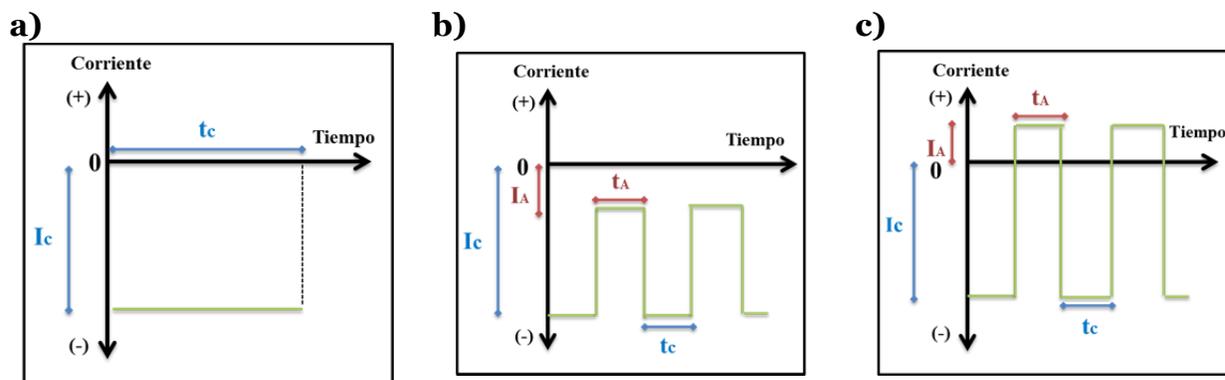
Sin embargo, desde la literatura revisada es posible manifestar que, a pesar de los diferentes trabajos realizados sobre la electrodeposición de Re y óxidos de Re, hay una falta de información sobre:

- i) La electrodeposición en medio alcalino, de manera que se privilegie principalmente la reducción del ión  $\text{ReO}_4^-$  hasta la formación de óxidos de Re ( $\text{ReO}_2 - \text{ReO}_3$ ).
- ii) La implementación de estrategias o modificaciones en el proceso productivo que permitan obtener óxidos de Re con diferentes características morfológicas, estructurales y de composición química.
- iii) El análisis electroquímico del comportamiento de los óxidos de Re electrodepositados en relación a la electrocatalisis de la REH o la intercalación de iones ( $\text{H}^+$ ).

Es por ello que, para potenciar el desarrollo de materiales basados en óxidos de renio hacia las aplicaciones en electrocatalisis mencionadas anteriormente, es posible proponer la modificación de las condiciones del proceso. Basado en esto, en la presente tesis doctoral se ha propuesto emplear variación periódica de la corriente en lugar de corriente constante, para favorecer el desarrollo de materiales con características superficiales interesantes (morfología y composición) para la electrocatalisis de la REH. Es importante destacar que, a la fecha, no se cuenta con registros en la literatura sobre el uso de la electrodeposición pulsante de óxidos de renio, ni del uso de electrolitos alcalinos en la electrodeposición.

En la Figura 3 se muestra una comparación entre las técnicas de corriente constante (CC), corriente pulsante continua (CPC) y corriente pulsante inversa (CPI). Las técnicas pulsantes tienen una influencia importante en la composición y estructura de los materiales electrodepositados lo que ha generado un gran interés en las últimas décadas [55]. En particular, dentro de las ventajas de la aplicación de la técnica de corriente pulsante inversa (CPI) están: el uso de densidades de corriente en tiempos de proceso similares a los utilizados con CC, la obtención de un tamaño de grano fino, disminución

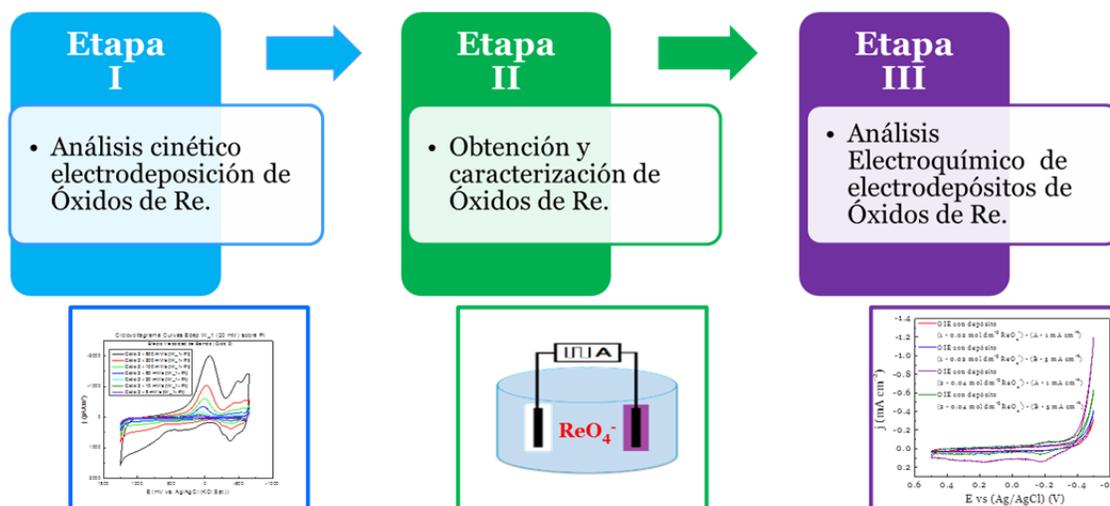
de la porosidad, aumento de la densidad del depósito e incremento en la compactación del material depositado, lo que se asocia con la disminución de las tensiones internas [74,76,77]. Los parámetros de proceso mostrados en la Figura 3 (Corriente  $I_c$  e  $I_a$  – Tiempos  $t_c$  y  $t_a$ ) están íntimamente relacionados con el proceso de electrodeposición de los materiales en consideración.



**Figura 3.** Variación de la tensión y corriente de celda en las técnicas a) CC, b) CPC y c) CPI.  $I_c$  e  $I_a$  se refieren a la intensidad de corriente catódica y anódica, respectivamente. Por otro lado,  $t_c$  y  $t_a$  indican el tiempo de duración del pulso catódico y anódico.

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra la metodología aplicada para el desarrollo de la investigación, así como también los detalles experimentales de los diferentes procedimientos y técnicas empleadas. *Grosso modo*, en la Figura 4 se esquematiza la propuesta metodológica abordada para el desarrollo de la presente tesis doctoral.



**Figura 4.** Esquema de la metodología desarrollada en la investigación.

### 3.1 Etapa I. Análisis de la Electrodeposición de Óxidos de Re.

Esta etapa tuvo como propósito estudiar el proceso de electrodeposición del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) en medio alcalino para la obtención de materiales basados en óxidos de Re. Para tal efecto, esta etapa comprendió las siguientes actividades y su correspondiente procedimiento experimental.

#### 3.1.1 Estudio Electroquímico

De acuerdo a lo mostrado en la sección 2.3, la termodinámica del Re en medio acuoso muestra la formación de iones perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) en medio alcalino, cuyo proceso de reducción puede estar influenciado por la presencia de la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Considerando esta aseveración, se estimó oportuno estudiar la cinética del proceso a través de la técnica electroquímica de voltametría cíclica (VC).

##### 3.1.1.1 Procedimiento Experimental

Para los experimentos de VC se empleó un sistema compuesto de una celda de vidrio con chaqueta para recirculación de agua en baño termostatzado y tres electrodos, con un electrodo auxiliar de platino (Pt) y un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (saturado); todos los potenciales están referidos a este electrodo. Como electrodo de trabajo se empleó un electrodo de platino policristalino (pc-Pt) y un electrodo de oro policristalino (pc-Au). Los electrodos de Pt y Au se limpiaron antes de su uso mediante inmersión en una solución sulfonítrica 1:1 (5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ ) por 60 s, luego inmersos en  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 120 s y finalmente lavados con agua desionizada. Los

electrodos pc-Pt y pc-Au se usaron para realizar el análisis electroquímico debido a su naturaleza noble y también para evitar el efecto preferencial de la estructura y orientación cristalina de la superficie del electrodo sobre la cinética de electrocristalización. El electrolito (65 ml) correspondió a una solución preparada con perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , Molymet S.A.) e hidróxido de sodio (NaOH, Sharlau), ambos de grado analítico, en agua desionizada (Barnstead, Nanopure,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) con las características descritas en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Electrolito empleado en el estudio cinético.

$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ $\text{mol dm}^{-3}$	NaOH $\text{mol dm}^{-3}$	pH	T $^\circ\text{C}$
0.125	0.01	$13.3 \pm 0.1$	$25 \pm 0.2$

No se observó la precipitación de cristales de sales o cualquier otro sedimento en el electrolito de acuerdo a la presencia del  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  en la solución. Dado que el ion perrenato es un débil agente complejante, se consideró que en la solución el  $\text{ReO}_4^-$  coexiste principalmente con el  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Los experimentos se realizaron en condiciones estáticas luego de una purga con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) por 15 min; se mantuvo una atmosfera del mismo gas durante el experimento para evitar la presencia excesiva de oxígeno en el sistema. Los voltamogramas se registraron en un potenciostato-galvanostato Radiometer PGZ301 controlado por un computador equipado con el software Voltmaster 4. La región de análisis durante los experimentos cubrió el rango + 1.0 V a -0.9 V vs. Ag/AgCl/KCl (ligeramente por fuera del rango de estabilidad termodinámica del agua); la tasa de barrido para cada experimento estuvo entre  $0.005 \text{ mV s}^{-1}$  y  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ . El sistema se mantuvo dentro de una jaula de Faraday para prevenir interferencia electromagnética externa. Los barridos se realizaron desde la región de potencial anódico hacia la región de potencial catódico y se llevaron a cabo tres experimentos para cada condición de análisis con el objetivo de asegurar la reproducibilidad. En los casos en que fue requerido, los valores de potencial pico ( $E_p$ ) y densidad de corriente pico ( $j_p$ ) se obtuvieron mediante un proceso de ajuste empleando curvas Gaussianas-Lorenzianas en el software OriginPro v. 8.1, para reproducir los datos experimentales con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) superior a 0.99 y un valor de chi-cuadrado ( $\chi^2$ ) menor a 5 (ver Anexo A para más detalles sobre el procedimiento).

### 3.1.2 Síntesis de Materiales

Con el objetivo de complementar la información electroquímica obtenida mediante VC, se realizó un proceso de síntesis basado en la electrodeposición galvanostática en medio alcalino. Con este procedimiento se buscó generar muestras que permitiesen estudiar la naturaleza del material electrodepositado, y así entender el posible mecanismo de electrocristalización de los óxidos de Re en medio alcalino.

#### 3.1.2.1 Procedimiento Experimental

Se prepararon electrodepositos de óxidos de Re en una celda electroquímica estándar de dos electrodos (ánodo y cátodo), a partir de un electrolito (65 ml) según las condiciones descritas en la Tabla 2. Al igual que en el estudio electroquímico, la celda contaba con una chaqueta de vidrio que permitió la recirculación de agua desde y hacia

un baño termostatzado. Se empleó un cátodo de cobre policristalino (pc-Cu, 99.9%) y un ánodo de platino policristalino (pc-Pt, 99.9%) con un área superficial aparente de 1.0 cm<sup>2</sup> y 4.0 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Los substratos de cobre se emplearon con el objetivo de producir muestras adecuadas para los análisis de caracterización posteriores. Se consideró que el material electrodepositado en volumen (bulk) era similar entre las superficies de pc-Pt, pc-Au y pc-Cu, principalmente porque la influencia de la orientación preferencial es inhibida al usar electrodos policristalinos. La superficie del electrodo de cobre se pulió mecánicamente hasta alcanzar un acabado tipo espejo con papel lija de diferentes grados (320, 400, 500, 600, 1000 y 1200) y pulido con alúmina (1.0 µm). Antes de la electrodeposición, el electrodo pc-Pt se limpió según el procedimiento descrito en la sección 3.1.1.1 y el electrodo pc-Cu se limpió en baño ultrasónico en acetona por 15 min, seguido de limpieza por ultrasonido y enjuague con agua desionizada.

La separación entre el ánodo y el cátodo fue de 24 mm y la electrodeposición galvanostática se llevó a cabo con un rectificador GW de 5 A – 30 V (modelo GPC-3030D). La densidad de corriente durante la electrodeposición fue de 770 A m<sup>-2</sup> y se mantuvo durante un tiempo total de electrodeposición de 1 h; con estos valores se buscó obtener una mayor cantidad de material electrodepositado sin modificar la composición química del material producido. Se empleó un baño termostatzado (Lauda EcoGold RE415) para mantener la temperatura a 25 ± 0.2 °C dentro de la celda electroquímica, además se burbujeó N<sub>2</sub> y agitó a 1200 rpm para minimizar la presencia de oxígeno disuelto en la solución. El sistema se mantuvo dentro de una jaula de Faraday para prevenir interferencia electromagnética externa. Los substratos de pc-Cu se lavaron vigorosamente con agua desionizada luego del proceso de electrodeposición.

### **3.1.3 Caracterización de Materiales**

Los materiales electrodepositados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.2 se caracterizaron mediante diferentes técnicas para obtener información sobre la composición química elemental, estructura y morfología que permitan complementar la información analizada en el estudio electroquímico. Para tal efecto se emplearon diferentes técnicas de caracterización, tales como:

#### **3.1.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizaron en un microscopio FEI-Quanta 250, equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), operado en modo de alto vacío a 20 kV (FCFM-Universidad de Chile). Se tomaron tres lecturas de EDS en secciones de 240 × 240 µm<sup>2</sup> para cada condición de proceso y se reportaron los valores promedio.

#### **3.1.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se realizaron en un microscopio FEI-Tecnaí F20 FEG-S/TEM operado a 200 kV, y equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) (FCFM-Universidad de Chile). Los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) se

analizaron con la ayuda del software CaRIne Crystallography v. 3.1, después de la reconstrucción apropiada de las estructuras de óxidos de renio hidratados y no hidratados de acuerdo a la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

### 3.1.3.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer PHI 1257 usando radiación de Al-K $\alpha$  no filtrada con una energía  $h\nu = 1486.6$  eV (FCFM-Universidad de Chile). Los fotoelectrones se colectaron a un ángulo de  $45^\circ$  con respecto al vector normal de la superficie en una cámara de ultra-alto vacío con una presión de  $10^{-7}$  Pa. La calibración interna de la energía de ligazón (EL) de los espectros de XPS se realizó usando la línea de fotoelectrón del adventicio carbono 1s en un valor de 284.8 eV; la precisión de la escala de EL fue de  $\pm 0.1$  eV. Sobre las muestras analizadas se realizaron barridos generales entre 0 eV y 1000 eV para identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Además, repetidas veces se tomaron espectros de alta resolución de las transiciones electrónicas del Re  $4f$ , las que fueron promediados durante la adquisición de los datos. Con el objetivo de determinar con mayor precisión la EL de los niveles internos de las diferentes especies analizadas, los espectros de alta resolución se ajustaron usando curvas Gaussianas-Lorenzianas con la ayuda del software Multipack y XPSPEAK; antes del ajuste de curvas, se substrajo el fondo del espectro usando el método ideado por Shirley [78]. Para el análisis del Re se emplearon los siguientes criterios: 1) las áreas de los picos de los dobletes producidos por el acoplamiento spin-órbita del Re  $4f$  se mantuvieron en 0.75 (la relación de la degeneración relativa está dada por  $2J + 1$  de los picos  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$ , donde J que es la constante de acoplamiento spin-órbita tiene valores de  $7/2$  y  $5/2$ ); 2) la constante de acoplamiento spin-órbita (es decir, la diferencia de energía entre los dobletes del Re  $4f$ ) se mantuvo en el valor reportado en la literatura (2.4 eV); y 3) el ancho a media altura y la posición de los picos fue variable durante el ajuste de curvas [79].

### 3.1.3.4 Difracción de Rayos X en modo de Ángulo Rasante (GI-XRD)

Los análisis de difracción de rayos X en modo de ángulo rasante (GI-XRD, por sus siglas en inglés), se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Advanced usando la radiación de Cu K $\alpha_1$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.54$  Å (FCFM-Universidad de Chile). El ángulo de la fuente de rayos se mantuvo a  $1.5^\circ$  con respecto a la superficie de la muestra y el rango del ángulo de barrido estuvo entre  $15^\circ$  y  $90^\circ$  con un incremento de  $0.02^\circ$  y un tiempo de acumulación por paso de 1 s.

### 3.1.3.5 Espectroscopía Raman (RS)

Las mediciones de espectroscopía vibracional Raman (RS, por sus siglas en inglés), se realizaron en dos diferentes espectrómetros: a) en un espectrómetro WITec alpha300R modelo CRC200 usando un diodo de laser de 10 mV con una longitud de onda de 633 nm (Universidad Católica del Norte); y b) en un espectrómetro de triple monocromador Jobin Yvon Inc. T64000 usando laser coherente Innova 99 Ar $^+$  con una radiación de 514.5 nm (Universidad de Puerto Rico, Río Piedras). En ambos espectrómetros las mediciones se realizaron en una geometría de retrodispersión a temperatura ambiente.

## 3.2 Etapa II. Obtención y Caracterización de Óxidos de Re.

Esta etapa comprendió la electrodeposición pulsada del material basado en óxido de Re sobre la superficie de un vidrio recubierto con un material conductor eléctrico como lo es el óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$ ) (ITO). Este tipo de sustrato se eligió con el objetivo de observar posibles cambios en la coloración del material por efecto de la intercalación de iones ( $\text{H}^+$ ), además de que constituye un material ampliamente usado en el desarrollo de celdas fotoelectroquímicas para la producción de  $\text{H}_2$  a partir de la hidrólisis del  $\text{H}_2\text{O}$  [33]. En esta etapa se tuvo como objetivo determinar el efecto de los parámetros de proceso de la electrodeposición (densidad de corriente pulsante y concentración del ión,  $\text{ReO}_4^-$ ) sobre la morfología, estructura y composición química elemental de los electrodepositos. Para tal efecto, esta etapa contempló las siguientes actividades y su correspondiente procedimiento experimental.

### 3.2.1 Síntesis de Materiales

Se sintetizaron materiales basados en óxidos de Re mediante electrodeposición pulsada en medio alcalino sobre un vidrio conductor, de acuerdo al siguiente procedimiento experimental.

#### 3.2.1.1 Procedimiento Experimental

Los electrodepositos de óxidos de Re se sintetizaron usando electrolitos (65 ml) preparados a temperatura ambiente mediante la disolución de perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , Molymet S.A.) en una solución acuosa alcalina ( $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH, Scharlau), con la adición de una solución acuosa ácida ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck), hasta alcanzar un pH entre 8.0 y 9.0. A diferencia de lo expuesto en la sección 3.1.1.1, en este caso el pH de la solución se fijó en un valor menos alcalino con el objetivo de favorecer la reacción de electrodeposición en lugar de la REH, además de evitar el efecto nocivo de un pH fuertemente alcalino sobre el sustrato ITO [80]. El potencial de hidrógeno (pH) y el potencial redox (Eh) de las soluciones se midió luego de 12 h a  $25 \pm 1$  °C en un equipo Schott Prolab 1000, y la conductividad iónica se midió a  $25 \pm 1$  °C en un equipo YSI modelo 3200. El valor de conductividad iónica de las soluciones fue consistente con la conductividad de un electrolito líquido fuerte ( $10^{-3} - 10 \text{ S cm}^{-1}$ ). Dos tipos de electrolitos se prepararon en agua desionizada (Barnstead, Nanopure,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) con las características descritas en la Tabla 3. No se observó la precipitación de cristales de sales o cualquier otro sedimento en el electrolito.

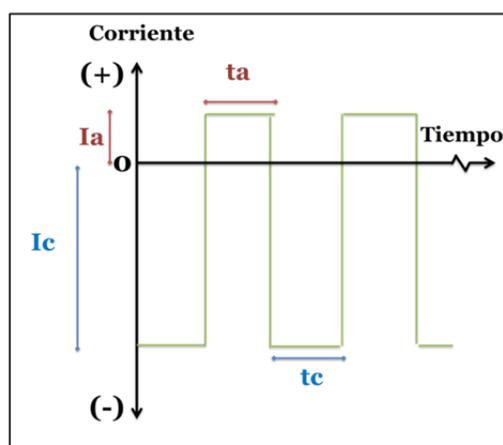
**Tabla 3.** Electrolitos empleados en la electrodeposición pulsada.

Electrolito	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	NaOH [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	$\text{H}_2\text{SO}_4$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	pH	Eh mV	$\lambda$ $\text{mS cm}^{-1}$
1	$0.02 \pm 0.001$	$0.90 \pm 0.04$	$0.45 \pm 0.02$	$8.49 \pm 0.01$	$173.00 \pm 3.00$	$49.23 \pm 0.05$
2	$0.04 \pm 0.002$	$0.90 \pm 0.04$	$0.45 \pm 0.02$	$8.45 \pm 0.01$	$137.00 \pm 3.00$	$40.83 \pm 0.05$

La electrodeposición de materiales basados en óxidos de Re se realizó en una celda electroquímica estándar de dos electrodos (ánodo y cátodo). La celda contaba con una chaqueta de vidrio que permitió la recirculación de agua desde y hacia un baño termostaticado. Se empleó un cátodo de óxido de indio dopado con estaño (ITO-coated glass 8-12  $\Omega/\text{sq}$ , Aldrich) y un ánodo de platino policristalino (pc-Pt, 99.9%) con un área

superficial aparente de 1.0 cm<sup>2</sup> y 4.0 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Los electrodos estuvieron separados entre sí a una distancia de 10 mm. Los sustratos de ITO se limpiaron antes de la electrodeposición pulsada en un baño ultrasónico por 5 min en cuatro pasos diferentes: i) acetona; ii) etanol; iii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y iv) agua desionizada. Después, los sustratos se secaron con aire tibio. El electrodo pc-Pt se limpió de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.1.1.

La electrodeposición con inversión periódica de la corriente se realizó en modo inverso en una fuente de poder pulsante (modelo WSe5-10/12, Novak Technologies). En la Figura 5 se muestra una representación esquemática de la secuencia de corriente pulsante empleada durante el proceso de electrodeposición. La elección del modo inverso tiene como objetivo principal mejorar el transporte del ión perrenato (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) hacia la superficie del cátodo tomando en consideración los efectos de repulsión/atracción de cargas.



**Figura 5.** Representación esquemática de la forma de la onda de corriente en la electrodeposición con variación periódica de la corriente en modo inverso.

Todas las síntesis se realizaron hasta un tiempo de electrodeposición pulsante total de 300 s de acuerdo a las condiciones de proceso que se muestran en la Tabla 4. Se empleó un baño termostatzado (Lauda EcoGold RE415) para mantener la temperatura a  $25 \pm 0.2$  °C dentro de la celda electroquímica; además, se burbujeó N<sub>2</sub> y agitó a 1200 rpm para minimizar la presencia de oxígeno disuelto en la solución. El sistema se mantuvo dentro de una jaula de Faraday para prevenir interferencia electromagnética externa. Los sustratos de ITO se lavaron vigorosamente con agua desionizada luego del proceso de electrodeposición.

**Tabla 4.** Condiciones de proceso de la electrodeposición con variación periódica de la corriente en modo inverso.

Condición de Proceso	Parámetros Catódicos		Parámetros Anódicos	
	Ic mA	tc ms	Ia mA	ta ms
A	1	100	1	10
B	5	100	1	10

Una vez realizada la electrodeposición, los materiales se almacenaron en un desecador. Posteriormente se calentaron en una atmosfera de argón (Ar) a una tasa de

2 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar una temperatura final de 180 °C, con un tiempo de sostenimiento de 2 h; el enfriamiento se realizó dentro del horno manteniendo la atmosfera de Ar. El tratamiento térmico tiene como objetivo reducir la cantidad de H<sub>2</sub>O ad/absorbida por el material electrodepositado durante el proceso [59,81]. Los materiales electrodepositados se almacenaron en un desecador antes de su caracterización y análisis posteriores.

### **3.2.2 Caracterización de Materiales**

Los materiales electrodepositados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.2.1 se caracterizaron mediante diferentes técnicas con el objetivo de obtener información sobre la composición química elemental, estructura y morfología. Para tal efecto se emplearon diferentes técnicas de caracterización, tales como:

#### **3.2.2.1 Espectroscopía UV/Vis**

Los espectros de transmisión de los materiales electrodepositados se midieron *ex-situ* en el rango 300-850 nm con respecto al aire en el haz de referencia, en un espectro-fotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 11 (FCFM-Universidad de Chile).

#### **3.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Las observaciones SEM se realizaron en un microscopio Jeol JSM – 5410 con una sonda de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), software de análisis Vantage 1.4.2 y operado en modo de alto vacío a 20 kV (Universidad Santiago de Chile). Se tomaron tres lecturas de EDS en secciones de 240 × 240 μm<sup>2</sup> para cada condición de proceso y se reportaron los valores promedio.

#### **3.2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), se realizaron en un microscopio UHV-Omicron AFM/STM usando puntas de nitruro de silicio (FCFM-Universidad de Chile). Las imágenes de AFM consistieron en puntos de datos de 512 × 512 y se tomaron en modo contacto. Las mediciones se realizaron en bajo vacío a temperatura ambiente. Las imágenes obtenidas se examinaron usando los software de análisis WSxM[82] e ImageJ[83] para determinar la rugosidad de los materiales electrodepositados. Los parámetros que caracterizan las superficies (Rugosidad media cuadrática (R<sub>mc</sub>), Rugosidad promedio (R<sub>p</sub>) y Altura pico a valle máxima = A<sub>p/v</sub>), se determinaron en regiones de 2.5 × 2.5 μm<sup>2</sup> sobre 5 zonas diferentes elegidas en forma aleatoria para cada muestra.

#### **3.2.2.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)**

Las mediciones de XPS se realizaron de acuerdo al procedimiento señalado en la sección 3.1.3.3.

#### **3.2.2.5 Difracción de Rayos X en modo de Ángulo Rasante (GI- XRD)**

Los análisis de GI-XRD se realizaron de acuerdo al procedimiento señalado en la sección 3.1.3.4.

### **3.3 Etapa III. Análisis Electroquímico de Electrodepósitos de Óxidos de Re.**

Esta etapa comprendió el análisis del comportamiento electroquímico de los electrodepósitos de óxidos de Re sobre un material conductor eléctrico como lo es el ITO. El análisis electroquímico buscó determinar la presencia del efecto electrocatalítico en la reacción de evolución de hidrógeno (REH). En forma paralela, también se indagó sobre la presencia del efecto electrocromico en el material electrodepositado por efecto de electroinserción de iones ( $H^+$ ). Además, en esta etapa se buscó establecer la influencia de la morfología, la estructura y la composición química elemental sobre la respuesta electroquímica de los materiales electrodepositados.

#### **3.3.1 Análisis por Voltametría Cíclica (VC)**

Mediante el uso de VC se estudió el comportamiento electroquímico del material electrodepositado en la región catódica donde se podría presentar: i) intercalación de iones  $H^+$ , o ii) electrocatálisis de la REH. El caso de la electrocatálisis fue posible determinar parámetros cinéticos como la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) y el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ), considerando la aproximación de campo alto de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación de Tafel) [84-85].

##### **3.3.1.1 Procedimiento Experimental**

Para los experimentos de VC se empleó un sistema compuesto por una celda de vidrio con chaqueta para recirculación de agua en baño termostatzado, y por tres electrodos con un electrodo auxiliar de platino (Pt) y un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (saturado); todos los potenciales están referidos a este electrodo. Como electrodo de trabajo se emplearon los materiales electrodepositados de acuerdo a lo expuesto en la sección 3.2.1.1. El electrodo pc-Pt se limpió según el procedimiento descrito en la sección 3.1.1.1 y el electrodo de trabajo se limpió con acetona, seguido por enjuague con agua desionizada. El electrolito correspondió a una solución acuosa ácida con  $pH\ 0.38 \pm 0.01$  ( $0.5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$ , Merck), en agua desionizada (Barnstead, Nanopure,  $18\ M\Omega \cdot cm$ ). Los experimentos se realizaron en condiciones similares a las expuestas en la sección 3.1.1; no obstante el rango de potencial para estos experimentos cubrió la región  $+0.5\ V$  a  $-0.5\ V$  vs. Ag/AgCl/KCl. El sistema se mantuvo dentro de una jaula de Faraday para prevenir interferencia electromagnética externa. Los barridos se realizaron desde la región de potencial anódico hacia la región de potencial catódico, y se realizaron tres experimentos para cada condición de análisis, con el objetivo de asegurar la reproducibilidad. Los parámetros cinéticos ( $j_0$  y  $\alpha$ ) se obtuvieron mediante el ajuste lineal en el software OriginPro v. 8.1 de la ecuación de Tafel con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) superior a 0.99.

# CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Electrodeposición de Óxidos de Re.

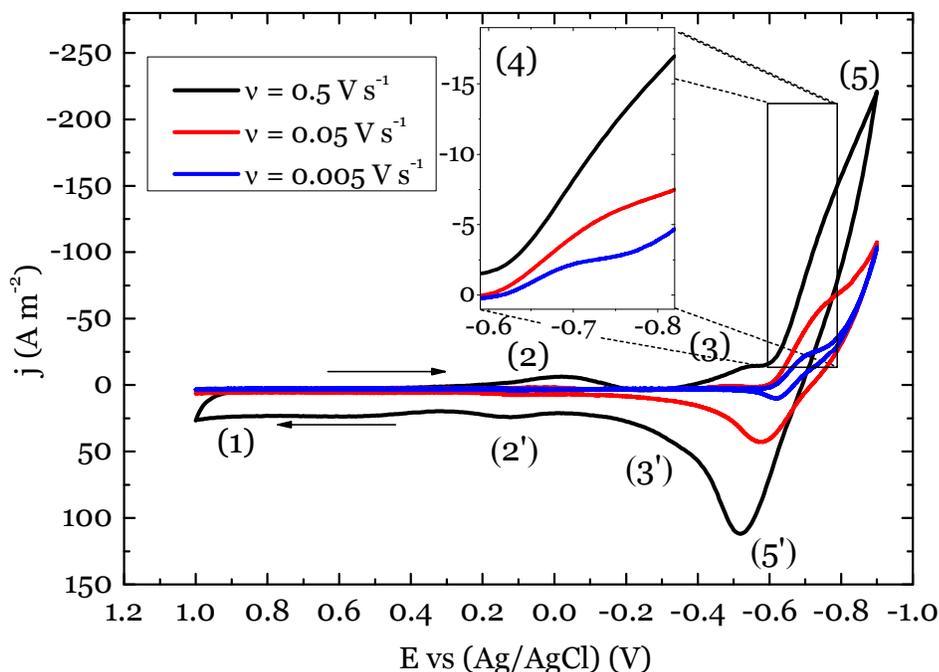
En esta sección se analizan los resultados relacionados con la Etapa I “Análisis de la Electrodeposición de Óxidos de Re”. Por medio del análisis de información electroquímica obtenida mediante ciclovoltametría (CV) e información microscópica y espectroscópica, se busca entender el mecanismo de electrodeposición del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) en un medio alcalino. La interpretación y postulación de un mecanismo de electrodeposición son el resultado más importante que se mostrará en esta sección. Además, se analiza el efecto del envejecimiento del material basado en óxidos de Re por efecto de la interacción con el medio ambiente sobre las características finales de este.

### 4.1.1 Comportamiento en Superficie de pc-Pt.

La Figura 6 muestra los voltamogramas obtenidos por VC a diferentes velocidades de barrido en una solución desaireada, de acuerdo a lo indicado en la sección 3.1.1 usando un electrodo pc-Pt; sólo se muestran tres de las siete velocidades de barrido estudiadas con el objetivo de mejorar la lectura de la figura. En todos los voltamogramas se observaron los picos correspondientes a la electroquímica del Pt en solución acuosa como ha sido reportado en otras investigaciones [86-90], es decir, los picos etiquetados como 1, 2, 2', 3, 3', 5 y 5'. El pico 1 es asignado a la formación de una monocapa de oxígeno ( $\text{O}_{\text{ad}}$ , antes de la reacción de evolución de oxígeno) que puede ser expresada de acuerdo a la Ecuación 1 o la Ecuación 2 [91]:

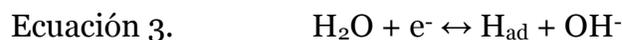


ó

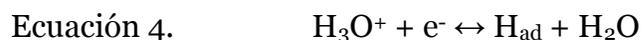


**Figura 6.** Voltamogramas medidos en soluciones  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  en un electrodo pc-Pt a diferentes tasas de barrido ( $v$ ).

El pico observado en la zona 2 se relaciona con la reducción del óxido superficial de platino (PtO) a Pt metálico, el cual resulta del pico marcado con 2' donde ocurre el proceso de oxidación del Pt. Por otro lado, el pico observado en la zona 3 y su complementario observado en la zona 3' se debieron a la adsorción de átomos de hidrógeno ( $H_{ad}$ ) en la superficie limpia y metálica de Pt, reacción que puede ser expresada según la Ecuación 3 o la Ecuación 4:



ó



La Ecuación 3 es conocida como la reacción de Volmer y junto con la Ecuación 4 son las reacciones representativas de la adsorción de hidrógeno en una superficie de platino en medios acuosos alcalinos. Los protones son reducidos a átomos de hidrógeno, los cuales se absorben en la superficie del Pt y luego pueden llevar a la evolución de gas de hidrógeno ( $H_2$ ) en la zona 5 y a su pico agudo complementario en la zona 5', de acuerdo a la Ecuación 5 conocida como la reacción de Tafel:

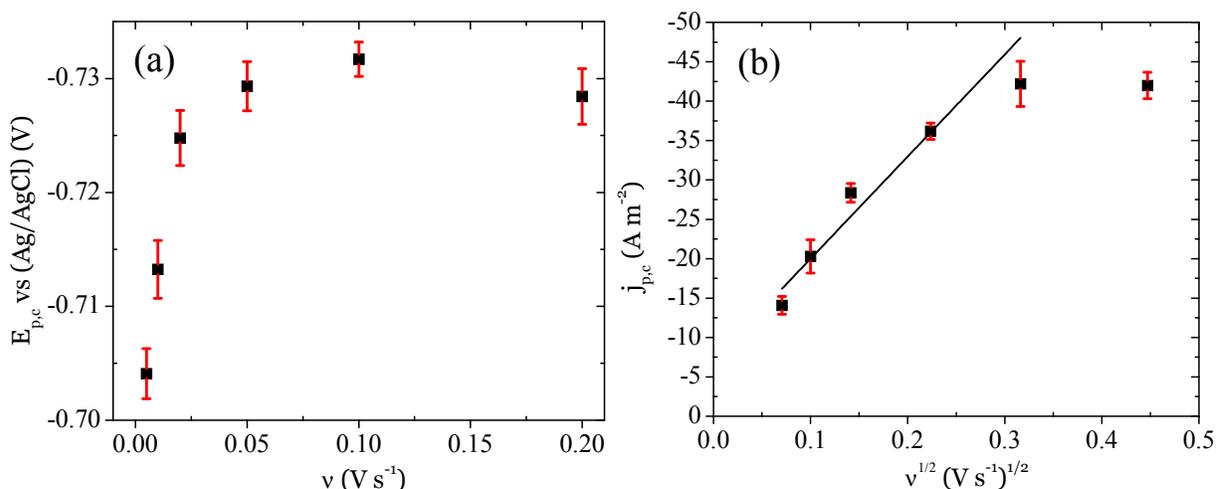


Considerando entonces la presencia de los iones perrenato ( $ReO_4^-$ ), la dinámica de las zonas descritas fue alterada y la resolución de los picos disminuyó, mientras que la amplitud de las curvas rápidamente disminuyó como resultado de la adsorción/desorción de ciertas especies en la superficie del electrodo. La presencia de otro pico fue evidente, tal como se observa en la zona 4 que comprende la región entre 0.6 y -0.8 V vs. Ag/AgCl/KCl. Este pico está superpuesto a la región 5 donde tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno (REH), sin embargo, este pico fue aún más visible cuando la tasa de barrido ( $v$ ) disminuyó. De acuerdo con la termodinámica del ión  $ReO_4^-$  en solución acuosa [92,93], es posible mencionar que el pico en la región 4 se relaciona con el proceso de reducción del ión  $ReO_4^-$  en especies que también contribuyen en la electrocatalisis de la REH como, por ejemplo, renio metálico y óxidos de renio. Dado que los compuestos de Re son capaces de absorber intensamente H, la descarga de  $H_2$  también tiene lugar en la superficie del material electrodepositado, lo que reduce la eficiencia de corriente catódica del proceso. Además, la adsorción de átomos de H puede influenciar el mecanismo de reducción del ión  $ReO_4^-$  llevándolo a un proceso de electrocristalización por etapas de diferentes especies de renio, esto es, óxidos de renio ( $ReO_3$  o  $ReO_2$ ) hidratados y no hidratados, además de Re metálico.

Con el objetivo de determinar los valores pico ( $j_{p,c}$  y  $E_{p,c}$ ) en la zona 4 de los voltamogramas mostrados en la Figura 6, se ajustaron los picos usando curvas Gaussianas-Lorenzianas<sup>††</sup>. La dependencia de  $E_{p,c}$  vs  $v$  y  $j_{p,c}$  vs  $v^{1/2}$  para el pico observado en la zona 4 se muestra en la Figura 7. Los valores de  $E_{p,c}$  se encontraron en el rango -0.70 y -0.735 V vs. Ag/AgCl/KCl; cuando se incrementó el valor de  $v$  los potenciales tendieron a ser más negativos. Estos potenciales son cercanos a los valores para las reacciones de reducción de Re, tal como será mostrado en la sección 4.1.5. Además, cuando la tasa de barrido se incrementó de 0.005 a 0.2 V s<sup>-1</sup>, se observó un desplazamiento de 0.035 V en el valor pico del potencial acompañado de un desvío de

<sup>††</sup> Para más detalles sobre el ajuste ver el Anexo A.

28 A m<sup>-2</sup> en la densidad de corriente pico. En tanto el electrodo alcanza la región de potencial de este pico catódico, la superficie del Pt muestra un ligero oscurecimiento debido a la deposición de renio y óxidos de renio. Conforme se aleja el potencial de esta región, la presencia de la REH se hace más evidente, sin embargo, es posible que se favorezca a potenciales cada vez más negativos la reducción de las especies de Re. En el caso de la dependencia del valor  $j_{p,c}$ , este mostró una dependencia prácticamente lineal entre 0.005 y 0.1 V s<sup>-1</sup> lo que es consistente con un proceso que es controlado por el transporte de masa de los iones ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> hacia la superficie del electrodo. No obstante, no se observó en los voltamogramas un pico de densidad de corriente relacionado con el proceso anódico de las especies electrodepositadas de Re, lo que implica que el proceso no sigue un camino reversible, es decir, las especies de renio que se depositan en el barrido catódico no se disuelven al momento de realizar el barrido anódico. Esto puede ser posible debido a la baja resolución de los voltamogramas en las zonas 5' y 3' en las que puede estar presente las reacciones anódicas en el electrodo pc-Pt, lo cual también puede estar influenciado por una probable baja velocidad de disolución del material electrodepositado.

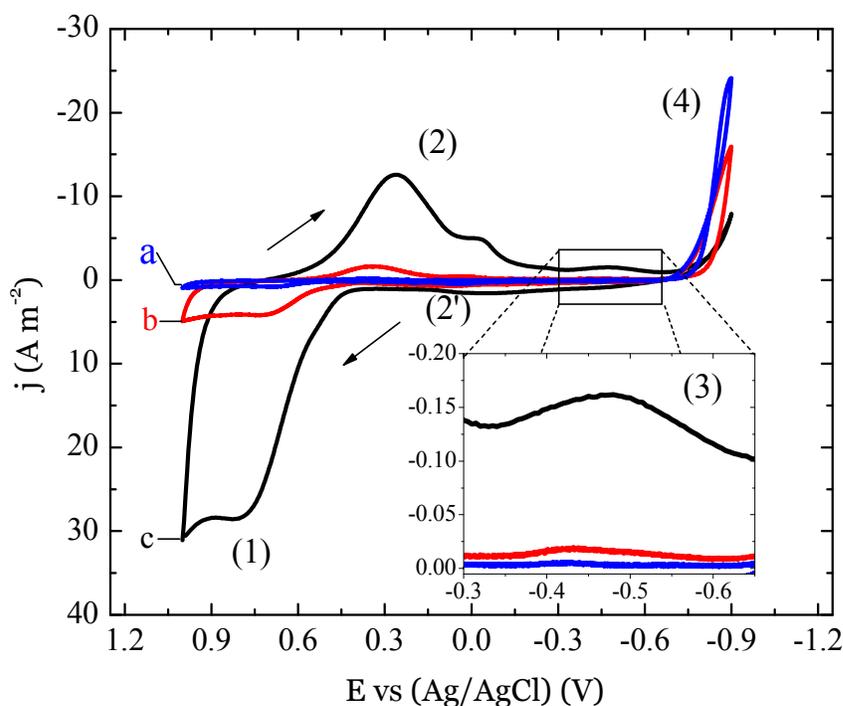


**Figura 7.** a) Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$  vs (Ag/AgCl)) en función de la tasa de barrido ( $v$ ), y b) densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{1/2}$ ). Los voltamogramas fueron medidos usando un electrodo pc-Pt.

#### 4.1.2 Comportamiento en Superficie de pc-Au.

A pesar del comportamiento encontrado en la superficie del electrodo pc-Pt, este material se considera como un metal noble de alta actividad en medio alcalino y, por lo tanto, la electroquímica del ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en las condiciones expresadas en sección 3.1 no puede ser estudiada con gran detalle. De esta manera, el electrodo pc-Au se usó con el objetivo de obtener mayor información sobre el proceso de reducción del ión ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> a partir de una solución acuosa alcalina sin la interferencia del proceso de adsorción de H. La Figura 8 muestra los voltamogramas de VC medidos en la solución desaireada de trabajo a 25 °C. En este caso, las zonas etiquetadas con 1, 2, 2' y 4 corresponden al comportamiento típico del electrodo pc-Au en un electrolito acuoso alcalino [94]. La zona marcada con el número 1 entre 0.4 y 1.0 V involucra la formación de una monocapa de óxido sobre la superficie seguida de la reacción de evolución de oxígeno. La monocapa de óxido se mantiene estable hasta que el potencial alcanza un valor de 0.6 V donde su proceso de reducción inicia, tal como se observa en la zona 2; también en esta zona se

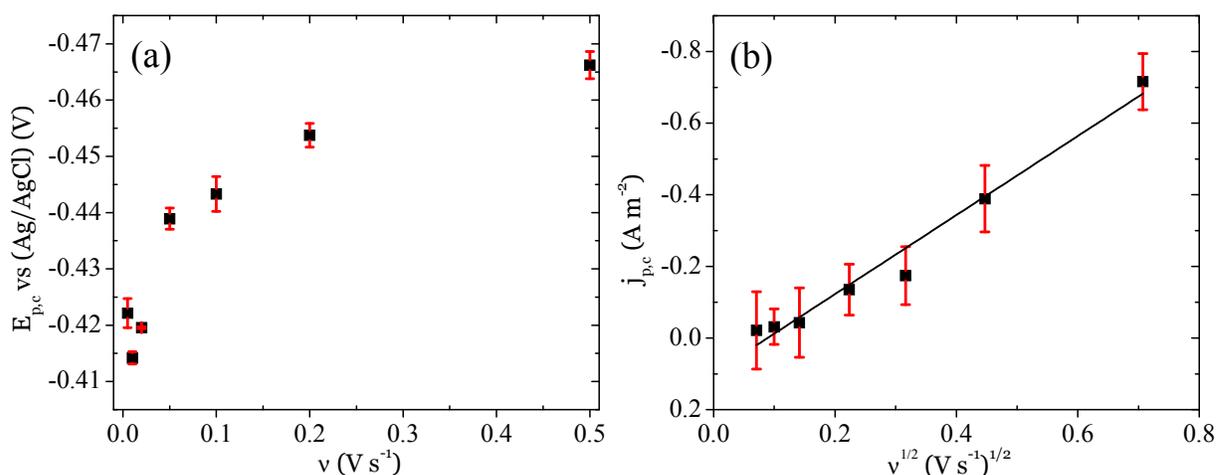
detectó un pequeño segundo pico catódico relacionado con la reducción de un óxido de oro hidratado que presenta una reacción de oxidación en la zona 2'. La zona 4 se asigna a la REH en la superficie del electrodo pc-Au; no obstante, es importante mencionar que la velocidad de esta reacción en ausencia de  $\text{ReO}_4^-$  muestra normalmente una meseta [89], mientras que con la presencia de los iones  $\text{ReO}_4^-$  muestra un punto de cruce en aproximadamente 0.75 V, el cual se atribuye a la adsorción de hidrógeno ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ) sobre el material electrodepositado de Re. En un electrodo pc-Au, la densidad de corriente de intercambio de la REH y de la reacción de evolución de oxígeno son menores que en un electrodo pc-Pt [95] y, por lo tanto, la reacción catódica de las especies de renio puede ser observada como se indica en la zona 3. A diferencia de lo observado en el electrodo pc-Pt, esta región 3 comprende la región entre -0.34 y -0.64 V vs. Ag/AgCl/KCl y se asigna al proceso de reducción del ión  $\text{ReO}_4^-$  en renio y óxidos de renio electrodepositados. Otro hecho interesante que contribuyó en la identificación de este pico fue el evidente cambio en la velocidad de la REH que aumentó dramáticamente debido al efecto electrocatalítico del renio y los óxidos de renio depositados en la superficie del electrodo. También es necesario considerar que el proceso de reducción en este caso no está favorecido por la presencia de protones ( $\text{H}^+$ ) debido a la baja adsorción de H en el electrodo pc-Au con respecto al electrodo pc-Pt. En forma similar a lo observado con el electrodo pc-Pt, con el uso del electrodo pc-Au no se observó un pico anódico complementario a la zona mencionada.



**Figura 8.** Voltamogramas medidos en soluciones  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  en un electrodo pc-Au a diferentes tasas de barrido (v): a)  $0.005$ , b)  $0.05$  y c)  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

A pesar de la baja amplitud del pico de densidad de corriente catódica en la zona 3 comparada con las otras zonas en el voltamograma, fue posible establecer su dependencia con la tasa de barrido. Usando el mismo método mencionado en el análisis del electrodo pc-Pt, la dependencia de  $E_{\text{p,c}}$  vs  $v$  y  $j_{\text{p,c}}$  vs  $v^{1/2}$  para el pico catódico se obtuvieron tal como se muestra en la Figura 9. A diferencia del electrodo pc-Pt donde se presenta una elevada velocidad de la REH, en este caso fue posible obtener valores para

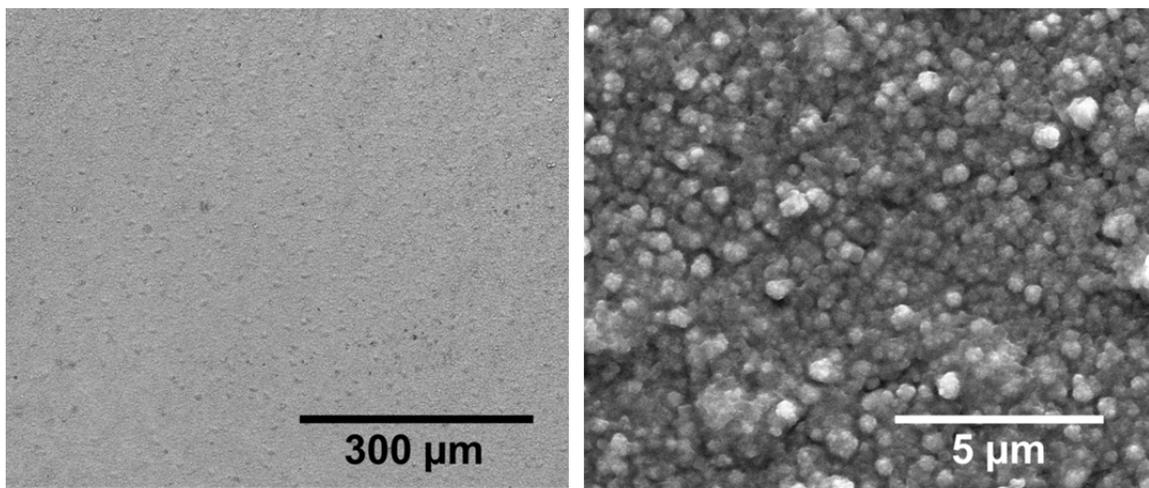
una velocidad de barrido de  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ . Los valores de  $E_{p,c}$  se encuentran en el rango  $-0.41$  a  $-0.47 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  y muestran la misma tendencia observada con el electrodo pc-Pt, es decir, mientras la  $v$  se incrementa el potencial se desplaza hacia valores más negativos. En promedio, estos valores fueron menos negativos que los observados en el electrodo pc-Pt (alrededor de  $|0.3| \text{ V}$ ). En forma similar al pc-Pt, se detectó un ligero cambio de coloración en el electrodo pc-Au cuando el potencial estuvo cerca a esta región. Cuando la tasa de barrido se modificó entre  $0.005$  y  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  el valor de  $E_{p,c}$  se desplazó en  $0.06 \text{ V}$  y el valor de densidad de corriente pico se desvió en  $0.7 \text{ A m}^{-2}$ . Este último parámetro ( $j_{p,c}$ ) mostró una dependencia lineal con respecto a  $v^{1/2}$ , lo que corrobora que el proceso es controlado por el transporte de masa de iones  $\text{ReO}_4^-$  a la superficie del electrodo. Tal como fue mencionado anteriormente, la ausencia de un pico de densidad de corriente anódica es una clara indicación de que el proceso de electrocristalización sigue un mecanismo de reacción irreversible [84].



**Figura 9.** a) Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$  vs (Ag/AgCl)) en función de la tasa de barrido ( $v$ ), y b) densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{1/2}$ ). Los voltamogramas fueron medidos usando un electrodo pc-Au.

#### 4.1.3 Análisis Superficial del Electrodeposición mediante SEM.

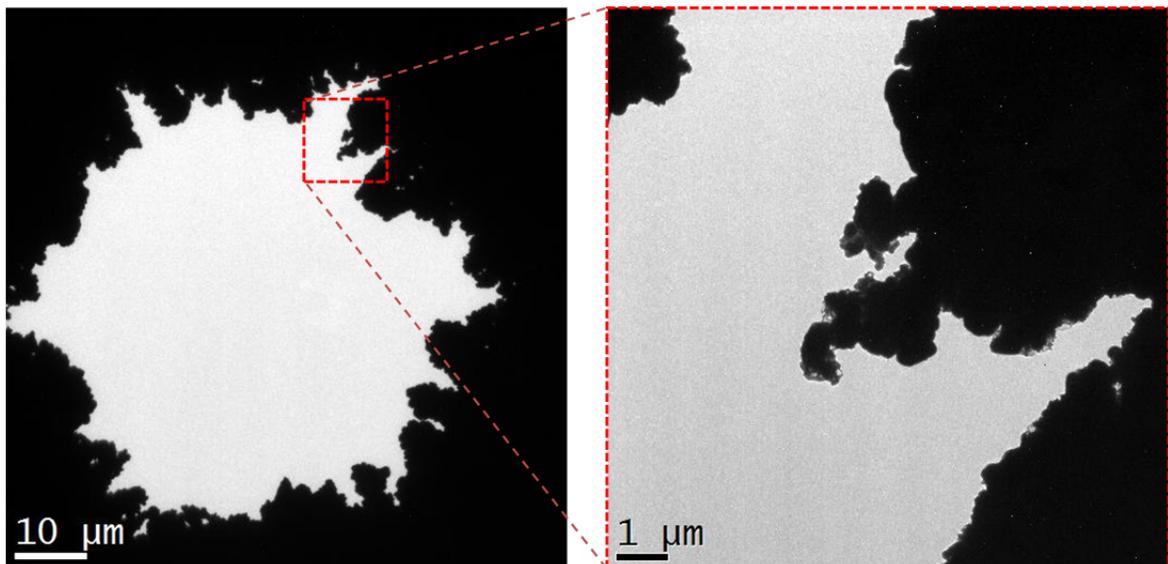
Se obtuvo electrodeposiciones de óxidos de renio de coloración negra oscura sobre una superficie de pc-Cu y las micrografías del material recién electrodepositado se observan en la Figura 10. Las micrografías revelan una superficie suave del material electrodepositado a nivel macroscópico, en alta magnificación la imagen muestra que la superficie del material presenta una morfología de tipo globular. Esta morfología indica que, después del proceso de nucleación de los iones  $\text{ReO}_4^-$  adsorbidos superficialmente en núcleos hemisféricos, el proceso de crecimiento del material electrodepositado está controlado por difusión. Aunque hay una fuerte presencia de la reacción paralela de evolución de hidrógeno durante el proceso de electrodeposición, la superficie del material resultó ser homogénea con un tamaño de grano promedio de  $480 \pm 100 \text{ nm}$  (medido como diámetro equivalente en ImagenJ 1.46r) con la presencia de diminutas grietas. El espesor del depósito fue estimado en  $5.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$  a partir de mediciones de SEM transversal. El análisis químico elemental de la superficie medido por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), identificó al renio como elemento abundante en el electrodeposición (Re:  $70.73 \pm 1.53 \text{ \%pp}$ , O:  $10.58 \pm 0.63 \text{ \%pp}$ , Cu:  $18.69 \pm 0.74 \text{ \%pp}$ )



**Figura 10.** Imágenes SEM de baja magnificación (izquierda) y de alta magnificación (derecha) del material electrodepositado en un sustrato de cobre.

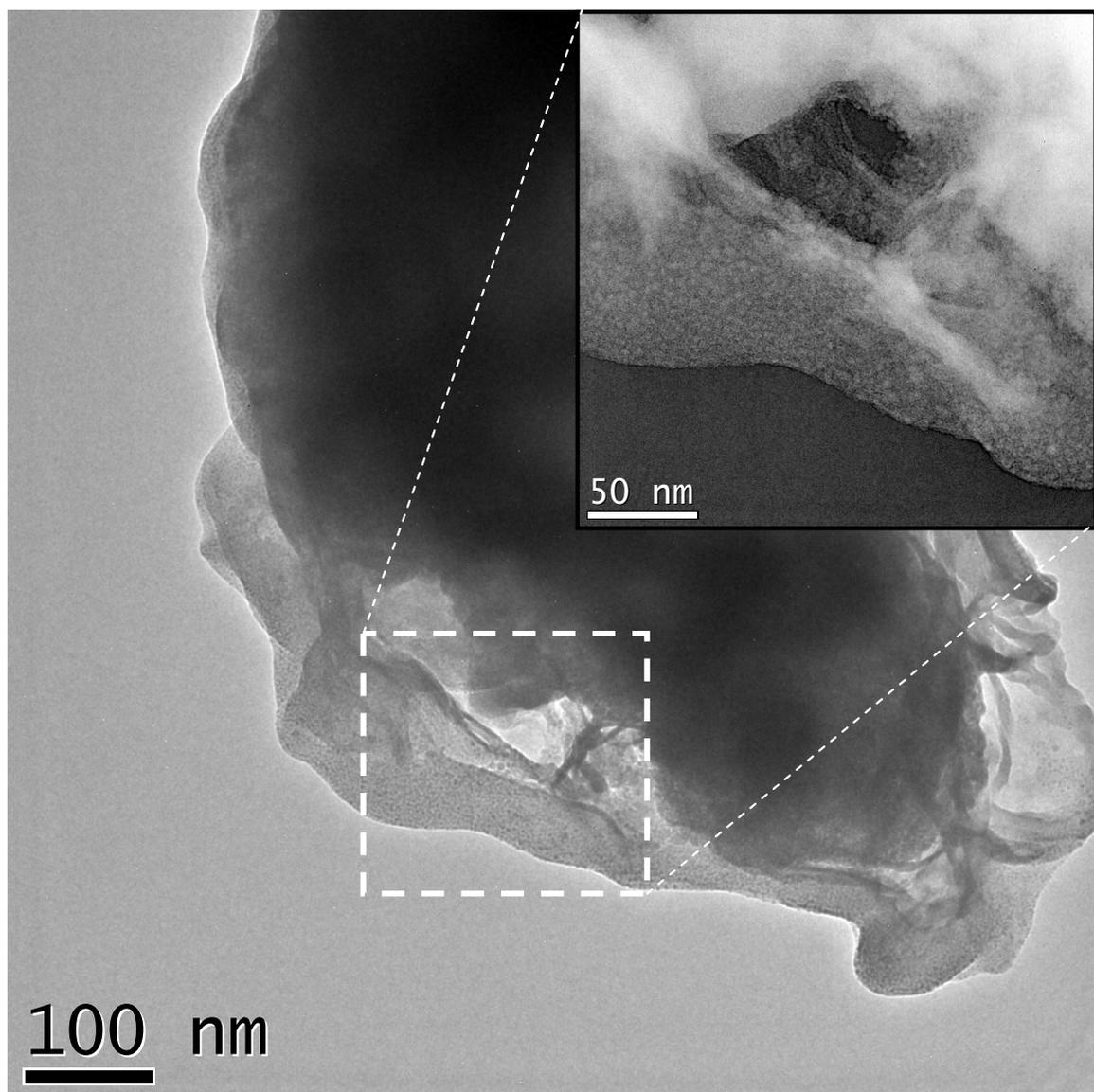
#### 4.1.4 Análisis Estructural del Electrodepósito mediante TEM.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una poderosa técnica que ha permitido elucidar la estructura de algunos óxidos de Re [96-98], así como también estudiar algunas nanoestructuras y nanocompuestos de óxidos de Re [53, 99-101]. Sin embargo, antes del desarrollo de la presente investigación no había reportes en la literatura sobre la observación de electrodepósitos de renio u óxidos de renio analizados mediante TEM [102]. Las observaciones de TEM se realizaron en muestras recién depositadas, es decir, muestras que pasaron un máximo de 30 min entre la electrodeposición y su ingreso al microscopio. A este respecto, es importante recalcar que, para la electrodeposición, se emplearon rejillas hexagonales de cobre como sustrato, lo que representa un método novedoso en la preparación de muestras para observación en TEM. En la Figura 11 se observa la formación dendrítica de un electrodepósito, que adopta el patrón hexagonal de la rejilla de cobre sobre la que es producido. El material exhibe la morfología característica de un electrodepósito producido con la presencia de la reacción paralela de evolución de hidrógeno [55].



**Figura 11.** Morfología del electrodepósito de renio y óxidos de renio observados por TEM.

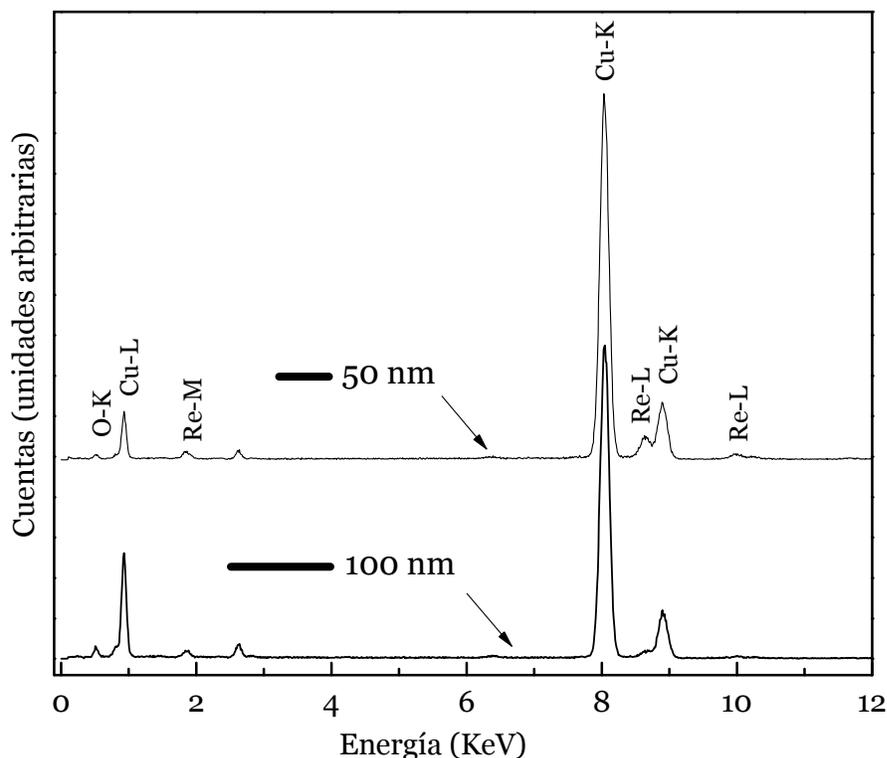
La Figura 12 muestra una imagen de mayor magnificación de una de las dendritas observadas en la Figura 11. La sección adjunta ampliada muestra formaciones hemisféricas sobre el material de la dendrita con un tamaño entre 3 nm y 6 nm (zona central de la imagen), correspondientes a material recubriendo la superficie de la dendrita.



**Figura 12.** Imagen TEM de baja magnificación que muestra la formación dendrítica del material electrodepositado. En la sección adjunta se muestra el área punteada con inversión de contraste.

Se realizaron análisis composicionales usando EDS sobre las dos zonas descritas en la Figura 12. La Figura 13 muestra el espectro de las dos zonas mencionadas anteriormente con un pico evidente a 8.046 KeV que corresponde a la energía del Cu-K $\alpha$  desde el material del sustrato y que constituye un artefacto de la técnica de medición. También el espectro EDS muestra la presencia de O-K $\alpha$  (0.525 KeV), Cu-L $\alpha$  (0.928 KeV), Re-M $\alpha$  (1.843 KeV), Re-L $\alpha$  (8.625 KeV), Cu-K $\beta$  (8.905 KeV), y Re-L $\beta$  (10.010 KeV) con una concentración estimada de 74 %at. de Re y 26 %pp. de O en la sección con

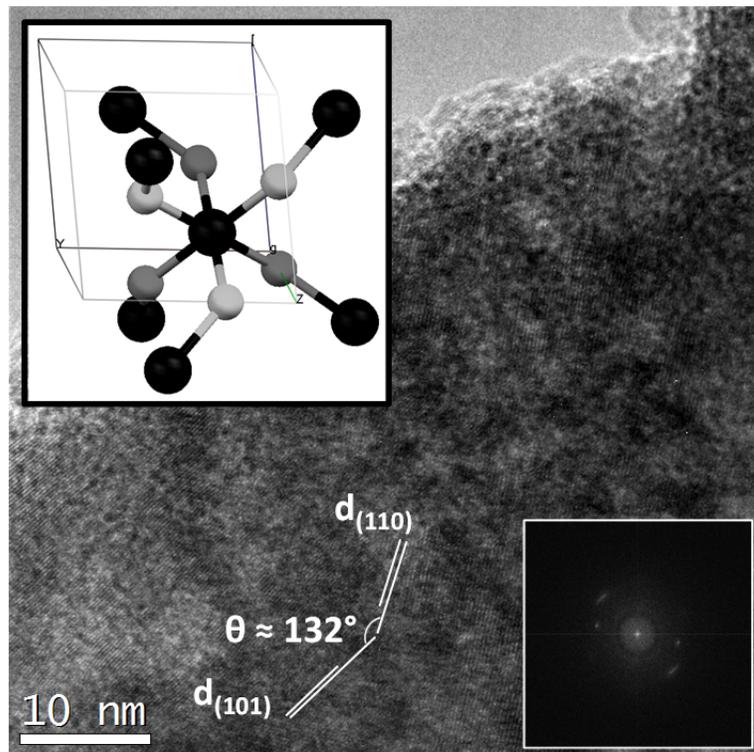
barra de escala de “100 nm” (sin considerar los picos de Cu), mientras que la sección con la barra de escala de “50 nm” se estimó en 22 %at. de Re y 78 %at. de O. De acuerdo a estos datos, es posible inferir que el material electrodepositado puede estar compuesto principalmente por una mezcla de renio y óxidos de renio de valencia mixta, como por ejemplo  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (22 %at. Re – 78 %at. O),  $\text{ReO}_3$  (25 %at. Re – 75 %at. O) o  $\text{ReO}_2$  (33 % at. Re – 67 %at. O).



**Figura 13.** Espectro EDS del material mostrado en la Figura 12. Los espectros están referidos a las secciones de la figura con su correspondiente barra de escala.

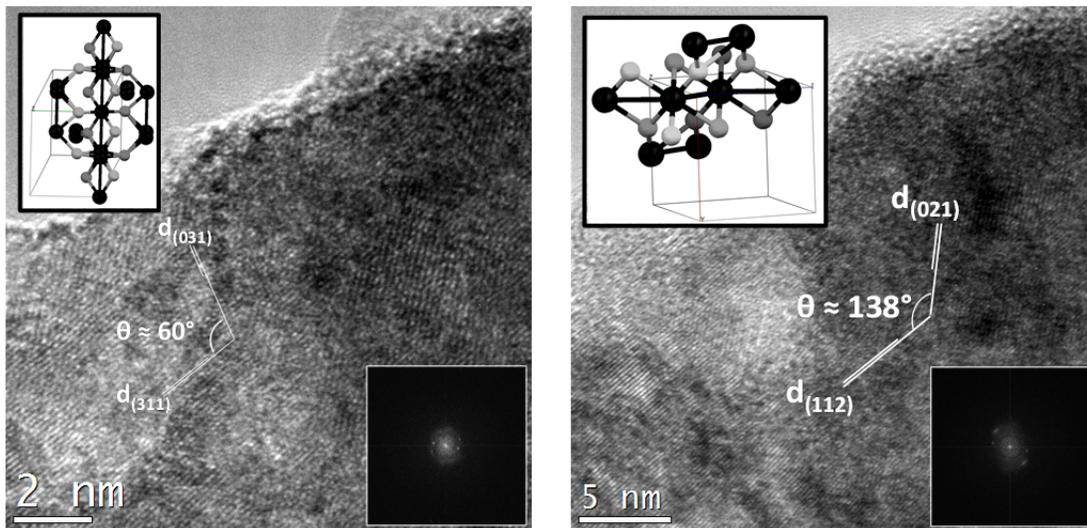
La Figura 14 muestra una imagen TEM en campo claro de una dendrita de material electrodepositado que permite la observación de una formación cristalina. Esta zona se usó para obtener el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) y para analizar los puntos de mayor intensidad. El análisis se realizó con la ayuda del software CaRIne Crystallography v. 3.1 luego de la reconstrucción de la estructura de la celda de Re (estructura hexagonal – ICSD 43590),  $\beta\text{-ReO}_2$  (estructura ortorrómbica – ICSD 24060),  $\alpha\text{-ReO}_2$  (estructura monoclinica – [103]) y  $\text{ReO}_3$  (estructura hexagonal – ICSD 202338). El análisis del patrón SAED mostró que las tres estructuras consideradas pueden coexistir en el material electrodepositado. Cada condición de difracción fue examinada con la consideración de que no hay una cantidad de cristales desorientados que puedan producir anillos en el patrón SAED; por lo tanto, el haz de electrones sólo alcanza la condición de Bragg con algunos cristales de los tres materiales en ejes de zona de baja simetría (condición de micro-difracción). No se presentó suficiente evidencia en los patrones SAED en esta y otras observaciones que permitieran establecer la presencia de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  u otro óxido de renio hidratado o no hidratado en el material electrodepositado.





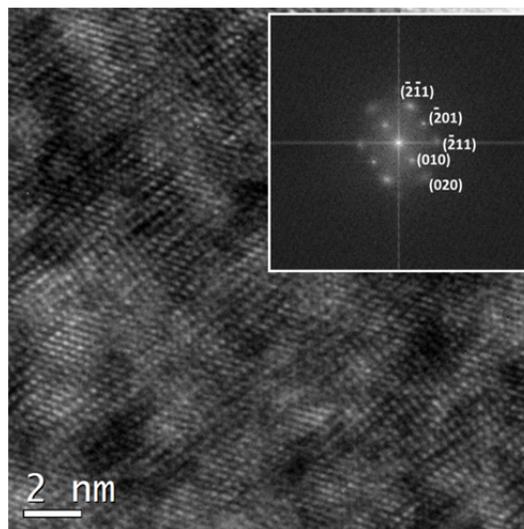
**Figura 15.** Imagen TEM en campo claro en una zona cercana al borde de la superficie de una dendrita de acuerdo a la estructura hexagonal del  $\text{ReO}_3$ . El recuadro superior muestra la celda unitaria correspondiente donde las esferas negras representan los átomos de Re y las esferas grises los átomos de O. El recuadro inferior muestra el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen.

Además de  $\text{ReO}_3$ , también se encontró  $\text{ReO}_2$  en el material electrodepositado, tal como se muestra en la Figura 16. De acuerdo a la bibliografía, este óxido de renio puede ser encontrado en dos variantes cristalinas: monoclinica ( $\alpha\text{-ReO}_2$ ) y ortorrómbico ( $\beta\text{-ReO}_2$ ). La primera estructura tiene parámetros de celda  $a = 0.5615 \text{ nm}$ ,  $b = 0.4782 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5574 \text{ nm}$  y  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 120.13^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (Volumen de celda de  $0.129 \text{ nm}^3$ ); y la segunda estructura tiene parámetros de celda  $a = 0.4809 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5643 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4601 \text{ nm}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Volumen de celda de  $0.125 \text{ nm}^3$ ). Las estructuras de  $\text{ReO}_2$  mostradas en la Figura 16 se observaron en dos ejes de zona de baja simetría,  $[31\bar{2}]$  y  $[23\bar{9}]$ , respectivamente; estas estructuras estuvieron presentes siempre en zonas muy cercanas al borde de la muestra.



**Figura 16.** Imagen de TEM en alta resolución del borde de la zona de análisis de la muestra con la presencia de  $\alpha$ -ReO<sub>2</sub> (izquierda) y  $\beta$ -ReO<sub>2</sub> (derecha). Los recuadros superiores muestran las celdas unitarias correspondientes donde las esferas negras representan los átomos de Re y las esferas grises los átomos de O. Los recuadros inferiores muestran el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen.

Aunque las dos variantes del ReO<sub>2</sub> fueron encontradas, la estructura monoclinica apareció con mayor frecuencia en relación con la ortorrómbica. Este hecho es indicado en la Figura 17 que muestra una imagen TEM en alta resolución del cristal de ReO<sub>2</sub> observado en el eje de zona [102]. Esta situación indica que la evolución del proceso de crecimiento durante la electrodeposición involucra no solamente pasos sucesivos de reducción de las especies de Re, sino también el cambio en la formación cristalina del material electrodepositado. Como consecuencia del efecto mencionado, durante la electrodeposición, los núcleos nanocristalinos pueden sufrir una expansión de celda en la red cristalina, que promueve la formación de grietas que también están influenciadas por la presencia de la reacción paralela de hidrógeno, según lo indicado en la sección 4.1.3.

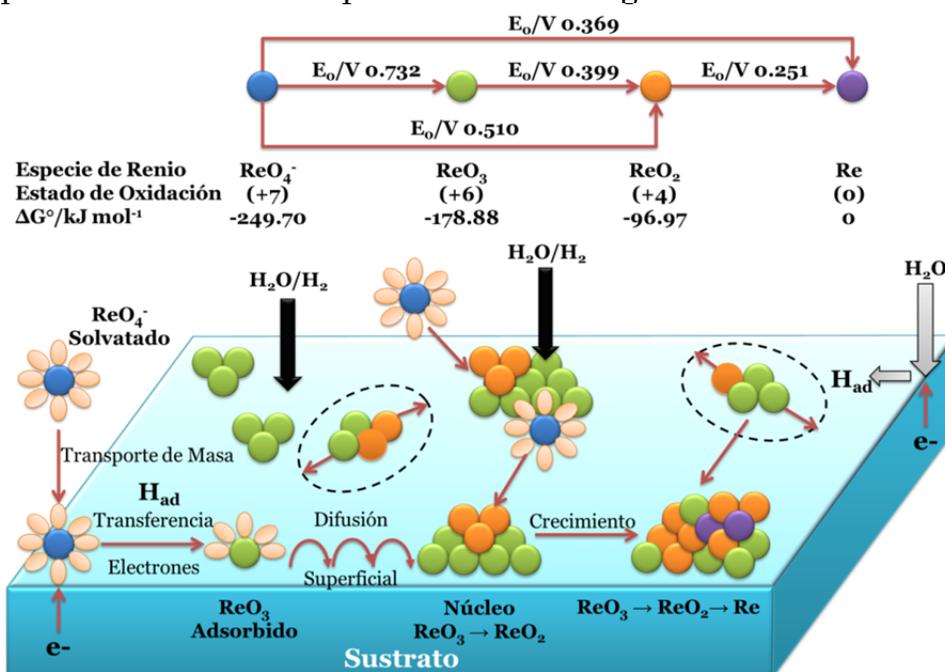


**Figura 17.** Imagen TEM en alta resolución mostrando la presencia de la estructura monoclinica del ReO<sub>2</sub> en una orientación cercana al eje de zona [102]. El recuadro muestra el patrón generado al aplicar una transformada de Fourier rápida sobre la imagen.

#### 4.1.5 Mecanismo de Electrodeposición en Medio Alcalino.

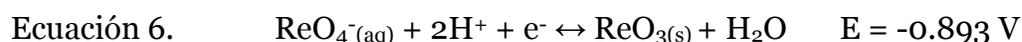
La propuesta de un mecanismo de electrodeposición del renio y sus óxidos en medio alcalino resulta del análisis conjunto de la información electroquímica y de la información microscópica y espectroscópica ya presentada. Del análisis electroquímico se infiere que el paso determinante del proceso de electrodeposición es la difusión del ión  $\text{ReO}_4^-$ , ya que todos los voltamogramas fueron medidos en soluciones sin agitación y se notó la aparición de picos de densidad de corriente atribuidos a la reducción de especies de Re (Figura 6 y Figura 8). De igual manera, dada la baja resolución de los picos en el barrido anódico sobre superficies de pc-Pt y pc-Au y el hecho de que no se encontraron picos de densidad de corriente anódicas atribuible a las especies de Re, es posible establecer que el proceso de reducción de los iones  $\text{ReO}_4^-$  sigue un comportamiento irreversible que posiblemente incluye reacciones químicas debido a las variaciones de pH en la superficie.

La Figura 18 ilustra el mecanismo de electrodeposición de múltiples pasos aquí propuesto para la electrodeposición de renio y óxidos de renio en un medio alcalino acuoso [104]; la parte superior de la figura incluye una representación esquemática del diagrama de Latimer para las especies de Re. El proceso por sí mismo depende del transporte de iones  $\text{ReO}_4^-$  desde la solución a la interfaz electrodo/electrolito y luego de una reacción de transferencia de electrones que compete con la REH. De acuerdo a este mecanismo, es posible esperar que las primeras capas de material electrodepositado presenten una estructura amorfa debido a que la movilidad de las especies de Re adsorbidas es afectada por la REH. Sin embargo, luego de que el proceso de nucleación lleva a la formación de una superficie de electrodepósito estable, el material electrodepositado subsecuente puede adoptar su estructura cristalina a nanoescala debido al confinamiento de la reacción generado por la REH. Las etapas sucesivas de crecimiento involucran además reacciones en el estado sólido del material electrodepositado de Re sobre el que también tiene lugar la REH.

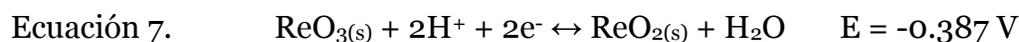


**Figura 18.** Representación esquemática del proceso de electrodeposición del renio y sus óxidos en solución alcalina.

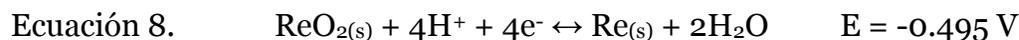
A continuación se explican las ecuaciones electroquímicas que se relacionan con el proceso de electrocristalización mostrado en la Figura 18. Cada etapa de reducción de las especies de Re (desde los iones  $\text{ReO}_4^-$  hasta el Re sólido y sus óxidos) está caracterizada por su respectivo potencial de electrodo que tiende hacia valores más negativos durante el camino de reducción [105]. Los estudios de voltametría discutidos en las secciones 4.1.1 y 4.1.2 mostraron que para el electrodo pc-Pt la región de potencial estaba entre -0.6 V y -0.8 V vs. Ag/AgCl/KCl, y que para el electrodo pc-Au la región de potencial estaba entre -0.34 y -0.64 V vs. Ag/AgCl/KCl; sin embargo, no se observaron contribuciones individuales de cada reacción. En consecuencia, el proceso de reducción sucesivo de las especies de Re en un medio acuoso alcalino puede avanzar hacia la formación gradual de óxidos intermedios según la siguiente secuencia  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (VI)} \leftrightarrow \text{Re (IV)} \leftrightarrow \text{Re (o)}$ , en la presencia de protones ( $\text{H}^+$ ). Por consiguiente, se propone que el primer paso en el proceso de electrodeposición sigue el camino descrito por la Ecuación 6:



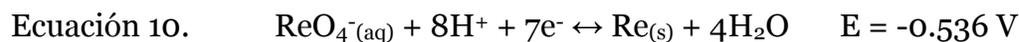
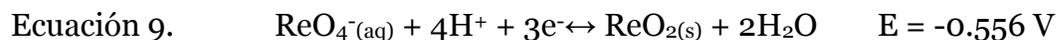
El segundo paso en el camino de reducción lleva a la formación de  $\text{ReO}_2$ , como se muestra en la Ecuación 7:



El paso electroquímico final puede ser expresado de acuerdo con la Ecuación 8:



Sin embargo, reacciones electroquímicas intermedias pueden tener parte en todo el proceso, es decir, reacciones de reducción  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (IV)}$  y  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (o)}$  como son mostradas en la Ecuación 9 y Ecuación 10, respectivamente:



Mientras que las reacciones expresadas en la Ecuación 6 y Ecuación 7 involucran cambios similares en la energía libre de Gibbs, la Ecuación 8 involucra más del doble del cambio de la energía libre de Gibbs de los dos primeros pasos. La Ecuación 9 y Ecuación 10 demandan un cambio en la energía libre de Gibbs que las hace termodinámicamente menos favorecidas. Tal situación afecta la probabilidad de ocurrencia e intensidad de cada paso del mecanismo mencionado anteriormente y, por lo tanto, la abundancia relativa de los materiales electrodepositados (Re metálico y óxidos). También es necesario considerar que la reacción global que puede llevar a la formación de Re y sus óxidos desde el  $\text{ReO}_4^-$  está influenciada por la presencia de las especies  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_{\text{ad}}$  que dependen del proceso de adsorción y, por ende, de la naturaleza de la superficie del electrodo. Esto significa que las superficies con alta adsorción de H como el pc-Pt pueden mejorar el proceso de reducción y así la electrodeposición de las especies de Re a través de la reducción de la energía de activación, mientras que en superficies con baja o nula adsorción de H como en el caso del pc-Au el proceso dependerá de la adsorción de H de las primeras capas electrodepositadas de las especies de Re. Por otra parte, la

adsorción de H puede estar acompañada de la fisorción/quimisorción de agua en el material electrodepositado, aunque este evento no fue detectado en el material recién electrodepositado. Aunque se espera que el pH y la concentración de iones  $\text{ReO}_4^-$  tengan una influencia sobre el mecanismo y velocidad del método de electrodeposición, los resultados encontrados en esta investigación y, el mecanismo propuesto para la electrodeposición en medio alcalino, son consistentes con el mecanismo propuesto previamente en medio acuoso ácido [62-64]. Cabe señalar que en esta investigación el mecanismo se sustenta con evidencia microscópica detallada y no solamente electroquímica.

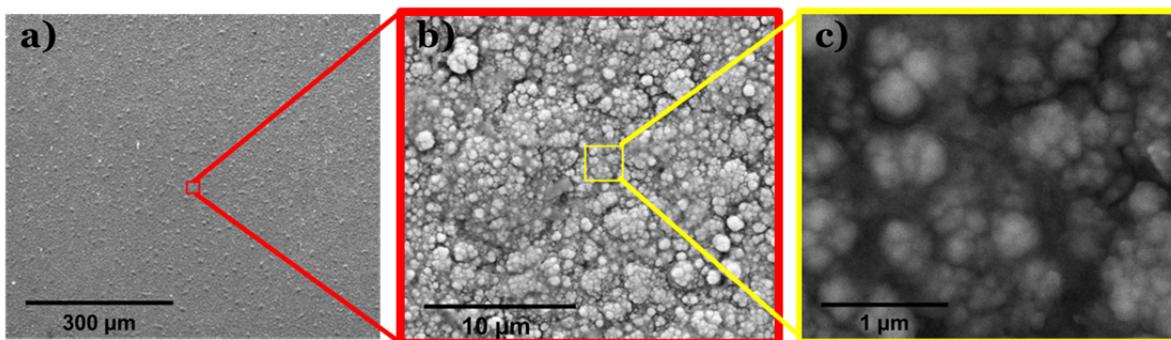
Además del proceso de reducción de los iones  $\text{ReO}_4^-$ , también es necesario considerar que el material electrodepositado puede estar afectado por la presencia de los iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) que tienden a disolverlo, por lo tanto, dos procesos en sentido opuesto tienen lugar al mismo tiempo. Tal como se muestra en las secciones 4.1.3 y 4.1.4, se puede inferir que la tasa de electrocristalización es mayor a la tasa de disolución y, por ende, el material electrodepositado puede ser obtenido. Aunque no se encontró evidencia de cambios químicos en el material durante el proceso de electrodeposición, se cree que esto puede suceder durante el proceso de electrodeposición o justo después de remover la polarización del sistema.

#### **4.1.6 Análisis del Envejecimiento del Material Electrodepositado.**

En la sección 4.1.4 se evidenció que el material recién electrodepositado consiste en una mezcla de óxidos de renio de diferente valencia ( $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_3$ , principalmente), no obstante, este material puede modificarse en el tiempo con la exposición al medio ambiente, lo que da lugar a un proceso conocido como envejecimiento. Si bien se conoce que este proceso es producto de la alta reactividad de los óxidos de renio, no hay reportes concluyentes en la literatura en relación con la estructura molecular o cristalina del material electrodepositado envejecido (ya sea desde electrolitos ácidos o alcalinos). Por tal motivo, esta investigación también se orientó a identificar la estructura molecular del material electrodepositado de Re a partir de un electrolito alcalino, después de un proceso de envejecimiento de 7 días en condiciones ambientales (es decir, en un atmósfera de aire a temperatura ambiente y una humedad relativa de 40-80%) [106].

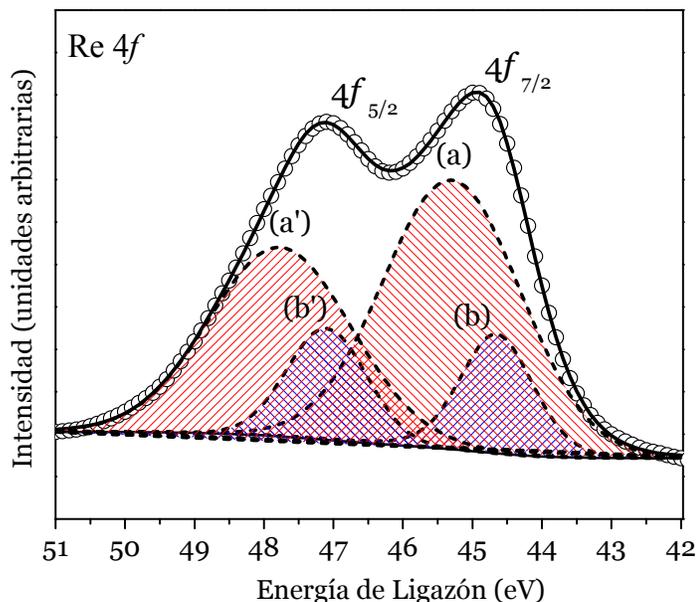
La identificación apropiada de la naturaleza del material electrodepositado envejecido es un factor clave a ser estudiado, no sólo porque la estructura molecular será responsable de las propiedades finales del material electrodepositado, sino también del desarrollo de mejores materiales electrodepositados con propiedades estables en las diferentes aplicaciones que sea requerido el material. Antes de esta investigación, la información en relación a este hecho era escasa y ambigua lo que podía llevar a conclusiones especulativas en relación al comportamiento de los óxidos de Re.

Para determinar de la estructura molecular del material electrodepositado envejecido se comparó información experimental con cálculos realizados mediante teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés; ver Anexo A). La Figura 19 muestra la superficie del material electrodepositado envejecido en la que se aprecian los rasgos característicos de un material recién electrodepositado. Así mismo, no se observó que el material se separara del sustrato o que sufriera algún otro cambio físico/superficial aparente.



**Figura 19.** Imágenes de SEM del material electrodepositado sobre el sustrato de pc-Cu: a) imagen de electrones secundarios de baja magnificación; b) imagen combinada de electrones secundarios y retrodispersados mostrando pequeñas grietas en material; y c) imagen de electrones secundarios de alta magnificación del material sintetizado.

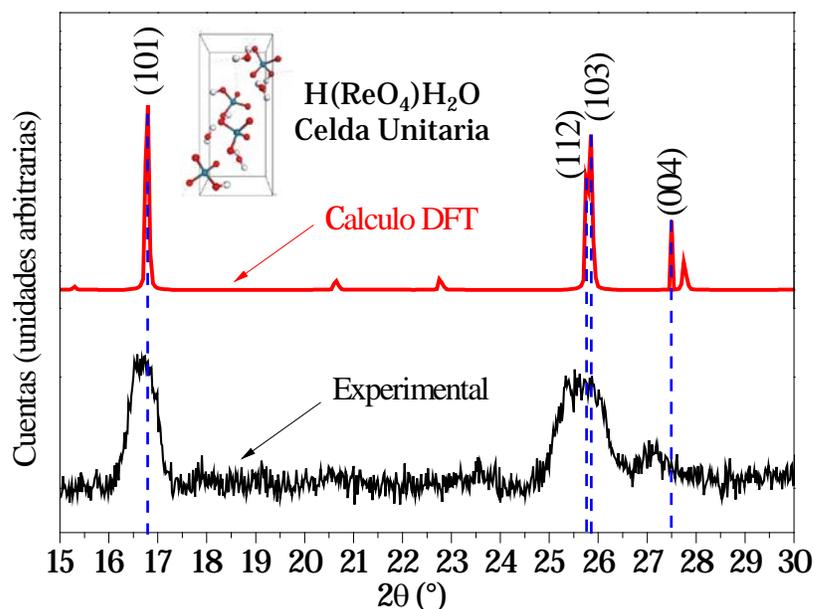
Se realizó un análisis detallado del material electrodepositado envejecido mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La Figura 20 muestra el espectro de alta resolución de la región del caparazón del núcleo (51 a 42 eV) del Re  $4f$  de la muestra. Luego del proceso de envejecimiento, el análisis XPS mostró que la superficie del material electrodepositado en forma de capa consiste principalmente, de dos especies oxidadas de Re identificadas por los picos  $4f_{7/2}$ : (a) cercana a 45.4 eV, y (b) cercana a 44.7 eV; estos valores presentan un corrimiento químico cercano a 5.1 eV y 4.4 eV, respectivamente, en relación con Re metálico ( $40.31 \pm 0.06$  eV). La especie (a) presenta el mayor corrimiento químico similar a una especie Re(VII) [107-109], y la especie (b) está más relacionada con el Re(VI) [110]. Considerando que ambas especies de Re tienen el mismo factor de sensibilidad atómica, es posible inferir que la especie (a) tiene una abundancia relativa cercana al 77 %, mientras que la especie (b) tiene una abundancia relativa cercana al 23 % en la superficie del material electrodepositado envejecido.



**Figura 20.** Espectro XPS de alta resolución de la región del caparazón del núcleo Re  $4f$  del material electrodepositado envejecido.

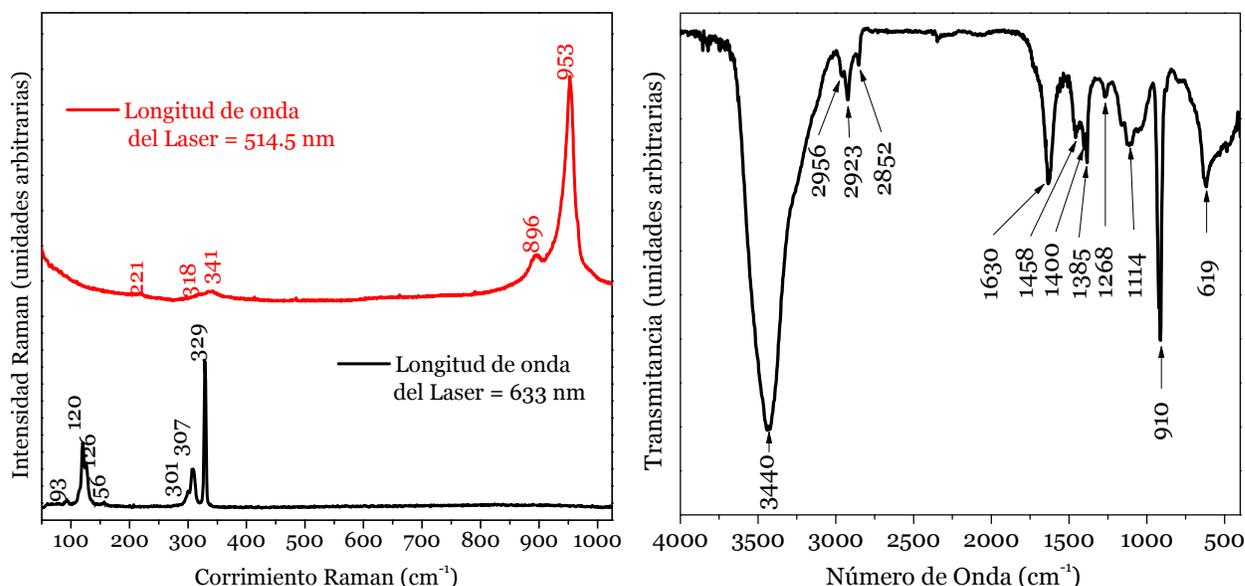
Los picos (a) y (a') son debidos a la especie Re(VII) y los picos (b) y (b') son debidos a la especie Re(VI). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales (círculos abiertos) mediante las curvas Gaussianas-Lorentzianas (líneas punteadas).

También se realizaron análisis mediante difracción de rayos X en modo de ángulo rasante (GI-XRD, por sus siglas en inglés) para estudiar la estructura cristalina del material electrodepositado envejecido y se compararon con patrones de difracción de varias estructuras cristalinas de óxidos de Re(VII) y Re(VI) hidratados y no hidratados obtenidos mediante cálculos DFT (ver Anexo C). La Figura 21 muestra los dos picos observados en los rangos  $16.0^\circ < 2\theta < 17.5^\circ$  y  $25.0^\circ < 2\theta < 26.5^\circ$ . En comparación con lo observado mediante difracción de electrones en la sección 4.1.4, es aparente que no se detecta difracción de las estructuras de  $\alpha$ -ReO<sub>2</sub>,  $\beta$ -ReO<sub>2</sub> o hexagonal-ReO<sub>3</sub>. Los datos experimentales fueron consistentes con el difractograma calculado mediante DFT de la estructura del compuesto hidratado de Re(VII), H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O. Por su parte, la especie de Re(VI) puede relacionarse con una estructura desordenada del tipo H<sub>x</sub>ReO<sub>3</sub> [111].



**Figura 21.** Patrón de GI-XRD del material electrodepositado y envejecido comparado con el cálculo de DFT.

Finalmente, se desarrolló un estudio mediante espectroscopía vibracional para contrastar la información analizada por XPS y GI-XRD. La Figura 22 muestra el espectro de Raman medido del material electrodepositado envejecido usando dos haces de luz en el que se muestran picos que son consistentes con unidades tetraédricas de especies superficiales de [ReO<sub>4</sub>] en un compuesto H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O, lo que valida los hallazgos mostrados previamente mediante otras técnicas. En la misma figura se presenta el espectro de infrarrojo del material que corrobora la presencia de la molécula de H<sub>2</sub>O y los grupos hidroxilos en el compuesto H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O. El ensanchamiento del pico cercano a 3440 cm<sup>-1</sup> es debido a las tres diferentes constantes de fuerza asociadas con el modo de extensión del O-H que proviene de tres tipos de especies enlazadas que están desplazadas: i) el compuesto de Re, ii) agua, y iii) enlaces de hidrógeno. Por otra parte no se encontraron modos vibracionales asociados al Re(VI) mediante estas técnicas de análisis. En las Tabla 5 y Tabla 6 se resumen los picos de mayor intensidad y la asignación correspondiente a los diferentes modos vibracionales de acuerdo con los cálculos DFT. De lo anterior se confirma la presencia del compuesto H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O al establecer la presencia de los modos vibracionales asociados al grupo [ReO<sub>4</sub>] y, además, se ratifica la presencia de la molécula de agua en la estructura del compuesto H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O a partir del análisis IR.



**Figura 22.** Espectro vibracional: Raman (izquierda) e Infrarrojo (FTIR) del material electrodepositado envejecido.

**Tabla 5.** Resumen de los modos vibracionales encontrados por Raman en el material electrodepositado envejecido.

Corrimiento Raman [cm <sup>-1</sup> ] (a)	Corrimiento Raman [cm <sup>-1</sup> ] (b)	Modo Vibracional asociado a el grupo ReO <sub>4</sub>
221	--	Sin asignación
318	317 [21,112]	Hombro – Modo de flexión
341	340 [21,112]	Modo de flexión
896	900 [21,19,113]	Extensión anti-simétrica
953	961 [19,21]	Extensión simétrica

(a) En esta investigación

(b) Según referencia en la literatura

**Tabla 6.** Resumen de los modos vibracionales encontrados por IR en el material electrodepositado envejecido.

Medido [cm <sup>-1</sup> ]	Calculado [cm <sup>-1</sup> ]	Movimiento Vibracional
619	640.603	Movimiento oscilante de los OH unidos al óxido de Re y al agua que participa de los enlaces de hidrogeno.
910	929.650	Estiramiento en fase del grupo Re-O <sub>4</sub>
1114	1160.850	Curvado del grupo Re-O-H
1268	1263.772	Torcimiento del H <sub>2</sub> O coordinado
1385	Sin frecuencia en este rango	Sin asignación
1400	Sin frecuencia en este rango	Sin asignación
1485	Sin frecuencia en este rango	Sin asignación
1630	1623.453	Movimiento cizallante del H <sub>2</sub> O (curvado)
2852	2846.009	Estiramiento del O-H
2923	3037.487	Estiramiento del O-H
2956	3047.526	Estiramiento del O-H
3440	3447.137	Estiramiento del O-H del agua y del grupo H(ReO <sub>4</sub> )

#### 4.1.7 Conclusiones.

Se concluye de la Etapa I lo siguiente:

- i.** A través del análisis detallado de información electroquímica y microscópica se propuso un mecanismo de electrocristalización de óxidos de renio a partir de un electrolito alcalino a temperatura ambiente que es consistente con el mecanismo previamente propuesto en la literatura para la electrodeposición en medio ácido. Sin embargo, a diferencia del medio ácido, la eficiencia farádica del proceso puede ser mayor considerando la zona de estabilidad termodinámica del proceso en medio alcalino ( $8 < \text{pH} < 9$ ), lo que permitiría obtener mayor cantidad de material electrodepositado por unidad de tiempo en comparación con la electrodeposición en medio ácido.
- ii.** El mecanismo propuesto para la electrodeposición está compuesto de múltiples pasos de reducción desde el ión perrenato  $\text{ReO}_4^-$  (Re-VII), hasta las especies electrodepositadas  $\text{ReO}_3$  (Re-VI) y  $\text{ReO}_2$  (Re-IV), principalmente. Aunque no hay evidencia concluyente sobre la presencia de Re (Re-o) en el material electrodepositado, es posible afirmar que termodinámicamente la abundancia relativa de las especies asociadas al  $\text{ReO}_3$  y  $\text{ReO}_2$  siempre será mayor que la del Re (o). Además, se encontró que el mecanismo de electrodeposición está influenciado por la adsorción de hidrógeno y, en consecuencia, por la superficie sobre la que se realiza la electrodeposición; esto significa que a mayor adsorción de H mayor es la deposición de los óxidos de Re.
- iii.** El mecanismo de electrodeposición propuesto se considera como un hito en el proceso de elucidación de la electrodeposición de óxidos de renio en medio acuoso alcalino y ha sido postulado bajo la interpretación de información analizada a partir de VC, SEM y TEM. El mecanismo puede resultar especulativo debido a que no existe evidencia espectroscópica directa (*in situ*) de las reacciones que ocurren durante la electrodeposición. Sin embargo, la obtención de este tipo de información sigue siendo un desafío aún no resuelto en diferentes áreas de la electroquímica aplicada a la ciencia de materiales.
- iv.** El material basado en óxidos de renio ( $\text{ReO}_3$  y  $\text{ReO}_2$ ) recién electrodepositado es inestable y, por lo tanto, susceptible a la hidratación cuando es expuesto al medio ambiente (proceso conocido como envejecimiento ambiental). Mediante el análisis de información experimental e información obtenida a partir de cálculos computacionales (DFT) se llegó a la conclusión de que el material electrodepositado envejecido corresponde a la estructura del compuesto  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ . El cambio de la estructura debido al proceso de envejecimiento puede afectar el desempeño electroquímico del material electrodepositado para la electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno.

## 4.2 Electrodeposición pulsada de Óxidos de Re.

En esta sección se analizan los resultados relacionados con la Etapa II “Obtención y Caracterización de Óxidos de Re”. Haciendo uso de información microscópica y espectroscópica se analiza la naturaleza del material electrodepositado en función de la variación de dos condiciones de proceso: i) la concentración del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) en la solución; y ii) la magnitud de la corriente pulsante. En esta sección se establece la correlación entre la microestructura del material electrodepositado y el proceso. Dicha información es necesaria para el análisis electroquímico del material electrodepositado que será mostrado posteriormente en la sección 4.3.

### 4.2.1 Análisis Macroscópico de la Superficie de Electrodepósitos de Óxidos de Re.

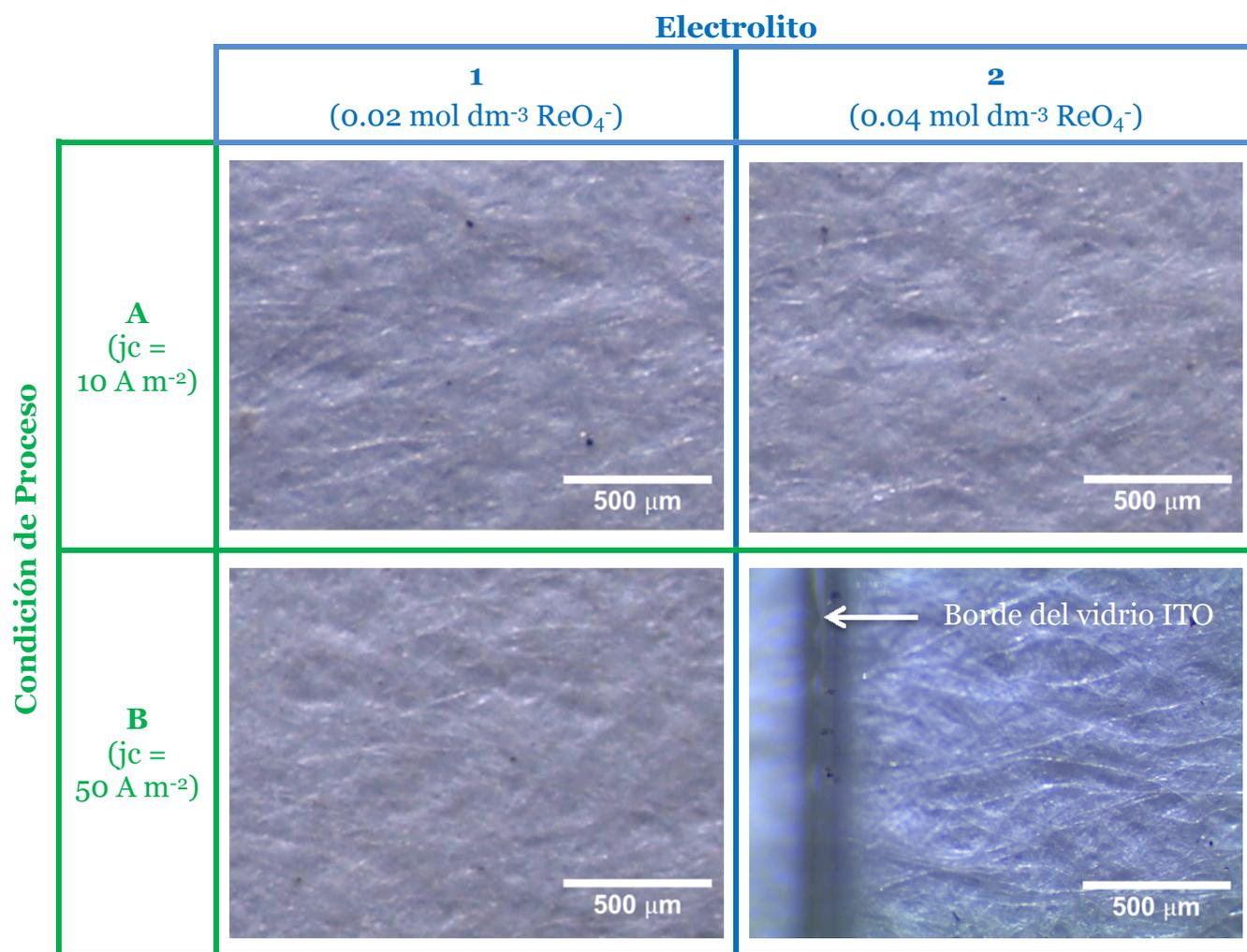
Durante el proceso de electrodeposición se realiza el seguimiento de la tensión de celda lo que en conjunto con la intensidad de corriente impuesta al sistema ofrece una idea del consumo energético del proceso de electrodeposición. En la Tabla 7 se muestran en forma referencial los valores de tensión de celda mínima y máxima que fueron observados durante el proceso de electrodeposición en cada uno de los sistemas estudiados. Debido a que el proceso de electrodeposición procede mediante la inversión periódica de corriente (pulsos), los valores de tensión de celda son fluctuantes y, por ende, la diferencia ( $\Delta T$ ) entre el valor máximo registrado y el valor mínimo registrado está relacionada con la magnitud de los pulsos. Típicamente, en los procesos de electrodeposición de metales, como en el caso de la electro-obtención de cobre, la tensión de celda puede llegar hasta 2 V con una densidad de corriente del orden de 250 a 300  $\text{A m}^{-2}$ . Considerando este valor de referencia, a nivel general los magnitudes expresadas en la Tabla 7 muestran que el consumo energético, en términos de la potencia necesaria para la electrodeposición, se encuentran en el mismo orden de magnitud. No obstante, la electrodeposición de óxidos de Re no es favorecida por la carga del ión  $\text{ReO}_4^-$  ni por la presencia de la reacción paralela de hidrógeno, por lo que la eficiencia farádica del proceso puede llegar a estar por debajo del 10%, como en el caso de la electrodeposición en medio ácido [61].

**Tabla 7.** Tensión de celda observada durante la electrodeposición de materiales basados en óxidos de Re.

Elec trolito	Condición de Proceso	Tensión de celda mínima (V)	Tensión de celda máxima (V)	$\Delta T$ (V)
1 (0.02 mol $\text{dm}^{-3} \text{ReO}_4^-$ )	A ( $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	0.91	2.75	1.84
	B ( $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	2.21	2.50	0.29
2 (0.04 mol $\text{dm}^{-3} \text{ReO}_4^-$ )	A ( $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	0.75	2.70	1.95
	B ( $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	1.98	2.46	0.47

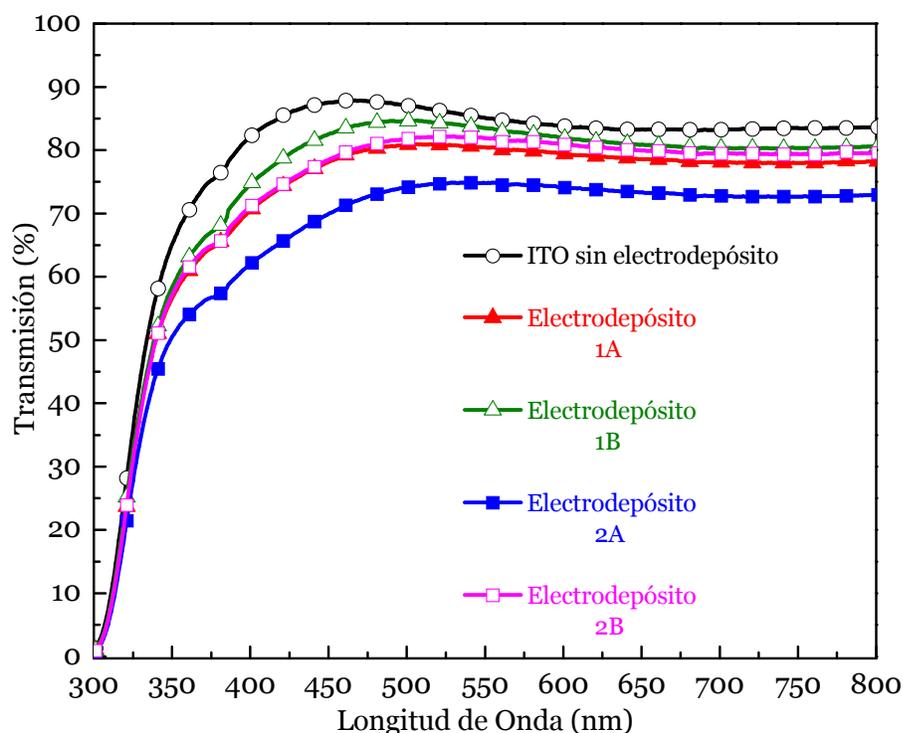
En la Figura 23 se muestran imágenes obtenidas por microscopía óptica de los materiales electrodepositados de Re sobre el sustrato ITO. Las imágenes fueron tomadas

en un estereoscopio con una pantalla blanca de papel como base para observar el cambio en la transparencia del vidrio de ITO. Estas imágenes muestran que la placa de vidrio ITO mantiene su transparencia después del proceso de electrodeposición, lo que permite observar claramente las fibras de papel que componen la pantalla blanca del fondo. No obstante, es importante mencionar que en el material se observa también un leve oscurecimiento detectable únicamente a contraluz. Este hecho indica que el proceso de electrodeposición de óxidos de Re realizado en medio alcalino no afecta significativamente una de las propiedades críticas del sistema (Electrodepósito + Sustrato), como lo es la transparencia.



**Figura 23.** Imágenes de microscopía óptica de electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO.

Como parte del análisis macroscópico de los materiales se midieron los espectros de transmisión en el rango UV-Vis, ver Figura 24. Estos espectros muestran que los sistemas (Electrodepósito + Sustrato) son prácticamente transparentes al ojo humano (rango aproximado entre 380 nm a 780 nm), mientras que por debajo de 400 nm presentan absorción de la radiación ultravioleta. En relación al sustrato se observa que los materiales electrodepositados generan una disminución de la transparencia. Esta situación se atribuye a la absorción de la luz que presenta el material basado en óxidos de Re, lo que además está relacionado con las condiciones del proceso de electrodeposición.



**Figura 24.** Espectro de trasmisión de los materiales electrodepositados sobre ITO en el rango UV-Vis.

En el código de colores de las curvas en la figura, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

Tomando como referencia la transparencia del sustrato de ITO (medida en términos de la integral sobre la curva entre 300 nm y 850 nm), es posible calcular la reducción de la transparencia, ver Tabla 8. Se observa entonces que ambos parámetros de proceso tienen una incidencia particular sobre la pérdida de transparencia. Se obtiene así que el aumento de la concentración de ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) genera una mayor pérdida de la transparencia que el aumento de la densidad de corriente catódica en la electrodeposición.

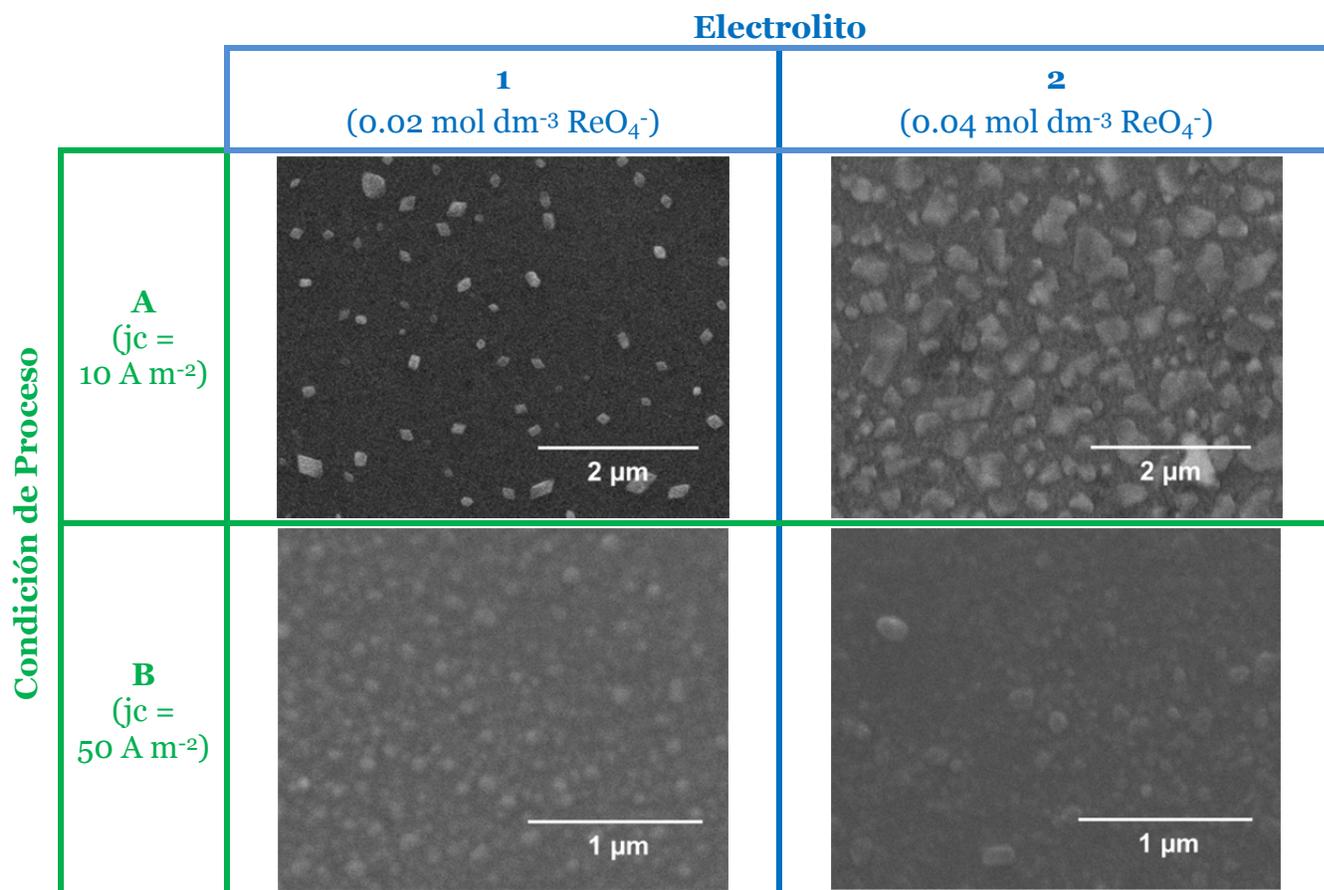
**Tabla 8.** Reducción de la transparencia de los materiales electrodepositados.

Electrolito	Condición de Proceso	Reducción de la Transparencia (%)
1 ( $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ )	A ( $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	$7.9 \pm 0.4$
	B ( $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	$4.5 \pm 0.2$
2 ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ )	A ( $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	$15.4 \pm 0.8$
	B ( $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	$6.6 \pm 0.3$

Los valores anteriores reflejan que al aumentar la concentración de ión  $\text{ReO}_4^-$  la pérdida puede aumentar en un factor de  $\sim 2$ , mientras que al aumentar la densidad de corriente el factor puede ser de  $\sim 0.5$ . En efecto, si se aumenta la cantidad de iones en el sistema es de esperar un aumento de la cantidad del depósito y, por ende, un incremento de la absorción de la luz. Mientras que en el caso del aumento de la densidad de corriente se espera una estructura más homogénea en el depósito y, por lo tanto, un menor efecto sobre la dispersión de la luz que afecte la transparencia del sistema. Lo anterior entonces es principalmente consecuencia de la variación en parámetros de proceso.

#### 4.2.2 Análisis Microscópico de la Superficie de Electrodepósitos de Óxidos de Re.

En la Figura 25 se muestran imágenes representativas de los materiales basados en óxidos de Re sobre el sustrato de ITO obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), en las que se distingue el material electrodepositado (zonas grises) del sustrato (zonas oscuras). En las imágenes se aprecia que el material crece en forma de islas cuya extensión y morfología depende de las condiciones de proceso y cuyo tamaño se aprecia entre los 200 nm y 600 nm. Dado el tiempo de electrodeposición de estos materiales (300 s) no se alcanza a formar una capa continua densa en la superficie del sustrato, lo cual es interesante en el sentido de no afectar en gran magnitud la transparencia del sistema como se hizo notar en la sección anterior. Se observa, además, que las islas de material formado están dispersas y separadas en la superficie del material de acuerdo a la condición de proceso.



**Figura 25.** Imágenes SEM de electrodepositos de óxidos de Re sobre ITO.

En términos de dichas condiciones de proceso, se nota que al aumentar la concentración de ión  $\text{ReO}_4^-$  aumenta la cantidad de material electrodepositado y el tamaño relativo de los núcleos observados. Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente del proceso se aprecia un refinamiento del tamaño de los núcleos. El primer efecto es debido a la mejora de la velocidad del proceso de electrodeposición, dado que a una mayor cantidad de iones  $\text{ReO}_4^-$  en la solución mejora el transporte de masa en el electrolito y, por consiguiente, aumenta la cantidad de iones que se reducen en la superficie del cátodo. El segundo efecto se explica considerando que el aumento de la densidad de corriente catódica favorece una nucleación progresiva en lugar de una nucleación instantánea. Esto significa que con una densidad de corriente de  $50 \text{ A m}^{-2}$  el material tiende a formar islas pequeñas que gradualmente ocupan los sitios libres en la superficie sin superponerse, mientras que con una densidad de corriente de  $10 \text{ A m}^{-2}$  el material prefiere crecer sobre núcleos previamente formados. El efecto del tipo de nucleación (instantánea o progresiva) tiene incidencia en la forma del crecimiento del material y, por lo tanto, en la estructura que se genera. Por ello es posible notar que el material presenta facetas definidas, lo que da un indicio de la formación de un compuesto cristalino basado en óxidos de Re. Estas formas que adopta el material son importantes por cuanto generan zonas activas en términos electroquímicos que tendrán una importante incidencia en la intercalación de iones ( $\text{H}^+$ ).

En relación con el mecanismo de electrodeposición es importante recordar que la secuencia de reducción desde el ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) hasta el óxido de renio (VI), óxido de renio (VI) o renio metálico es afectada por la presencia de la REH. La REH es una reacción más rápida que la reacción de reducción del  $\text{ReO}_4^-$  que afecta negativamente la eficiencia farádica del proceso, pero que puede ayudar a controlar el crecimiento de los núcleos al confinar la reacción de electrocristalización a los espacios entre las burbujas de gas generado, lo que limita así el crecimiento de los núcleos. No obstante, el eventual control del crecimiento de los núcleos a través de la REH puede ser un gran desafío. Esto se debe a la gran diferencia en la relación de especies (el agua es el solvente y el soluto se encuentra entre  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ ) y a que las especies electrodepositadas de Re pueden catalizar la misma REH. A pesar de ello, con lo observado a través de SEM es posible afirmar que la combinación adecuada de parámetros de electrodeposición en medio alcalino puede permitir la obtención de materiales basados en óxidos de Re con características a medida.

La superficie de los materiales electrodepositados se analizó mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) obteniendo así los valores de composición química elemental que se muestran en la Tabla 9. En esta tabla se consigan los valores de los elementos de interés (Re, In, Sn y O) determinados en secciones de  $240 \times 240 \mu\text{m}^2$  y se excluyen de la matriz de cálculo elementos detectados que son propios del vidrio del sustrato (Si-SiO<sub>2</sub>, Na-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ca-CaO, Mg-MgO y Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En relación con los elementos que componen el sustrato ITO, es necesario considerar que su variación está relacionada con la matriz de cálculo, sin que ello signifique la pérdida durante el proceso de elementos como el In o Sn. En forma complementaria al análisis realizado sobre la morfología del material, es posible establecer el efecto de las variables de proceso sobre la concentración de Re encontrada en la superficie. Así pues, el aumento de la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  en la electrodeposición influye sobre el aumento de la cantidad de Re en el depósito, debido a una mayor masa disponible de iones para reducción en la superficie del sustrato de ITO.

De igual manera, una densidad de corriente catódica de  $50 \text{ A m}^{-2}$  influye sobre un aumento de la cantidad de Re depositada lo que está de acuerdo con la primera ley de Faraday en electroquímica (la masa reducida/oxidada es proporcional a la corriente eléctrica).

**Tabla 9.** Composición química elemental promedio de la superficie de los electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO.

Electrolito	Condición de Proceso	% pp. Re	% pp. In	% pp. Sn	% pp. O	Total
Sustrato		--	$72 \pm 3$	$14 \pm 2$	$14 \pm 3$	100.00
<b>1</b> ( $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ )	<b>A</b> ( $jc = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	$5 \pm 2$	$73 \pm 3$	$10 \pm 2$	$12 \pm 2$	100.00
	<b>B</b> ( $jc = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	$5 \pm 1$	$70 \pm 2$	$11 \pm 2$	$14 \pm 1$	100.00
<b>2</b> ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ )	<b>A</b> ( $jc = 10 \text{ A m}^{-2}$ )	$7 \pm 3$	$73 \pm 3$	$12 \pm 2$	$8 \pm 2$	100.00
	<b>B</b> ( $jc = 50 \text{ A m}^{-2}$ )	$10 \pm 2$	$68 \pm 2$	$11 \pm 2$	$11 \pm 2$	100.00

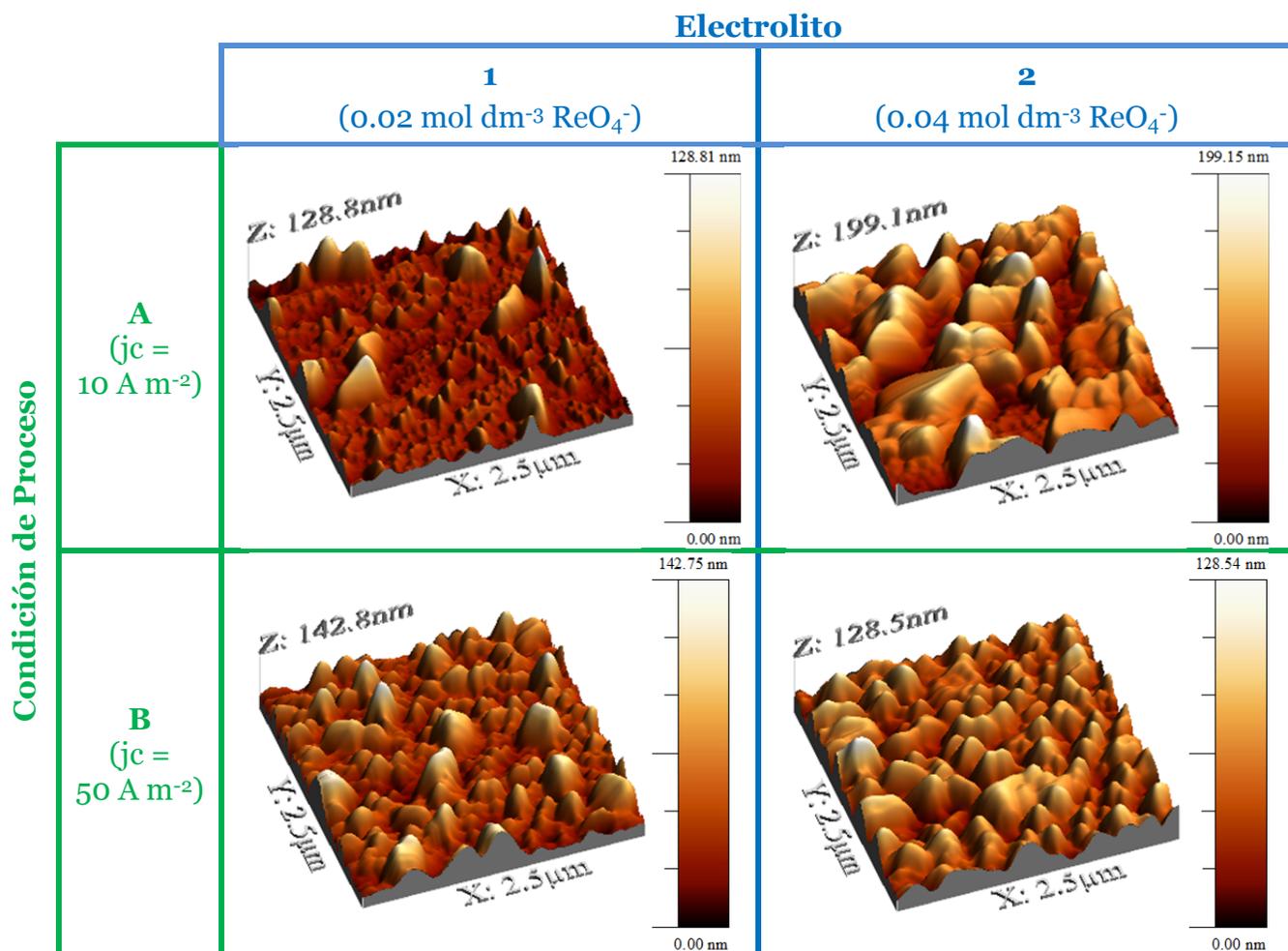
Sin embargo, es importante notar que la magnitud del efecto de la modificación de los parámetros de proceso sobre la concentración de Re en el depósito es diferente tal como se aprecia en la Tabla 10. Los efectos mencionados corresponden a la relación de aumento provocada por el cambio de un parámetro manteniendo el segundo constante. De esta manera se observa que el aumento del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) permite aumentar en mayor proporción la cantidad de Re en el depósito que en lugar de aumentar la densidad de corriente catódica del proceso. Este hecho se debe a que en la primera condición ( $\uparrow \text{ReO}_4^-$ ) se favorece principalmente la velocidad de transporte de masa del proceso, mientras que en el segundo caso ( $\uparrow jc$ ) además de favorecer la reducción del ión  $\text{ReO}_4^-$ , también se favorece la REH. En términos del proceso, lo anterior significa que para favorecer la incorporación de Re en el depósito se debe privilegiar el aumento de la concentración del ión perrenato en el electrolito en lugar de aumentar la densidad de corriente catódica. Este hecho tiene relación entonces con evitar una reducción excesiva de la eficiencia catódica del proceso además de los problemas asociados con la adsorción y fragilización por hidrógeno.

**Tabla 10.** Efecto de las variables de proceso sobre la concentración de Re en los depósitos.

Efecto Aumento $\text{ReO}_4^-$	Efecto Aumento $jc$
1A : 2A	1A : 1B
1 : 1.39	1 : 1.04
1B : 2B	2A : 2B
1 : 1.75	1 : 1.31

En la Figura 26 se muestran imágenes representativas de los materiales basados en óxidos de Re sobre el sustrato de ITO obtenidas por AFM. Los análisis realizados mostraron concordancia con las observaciones realizadas por SEM, no obstante, a diferencia de las imágenes obtenidas por SEM, las imágenes de AFM permiten obtener

información cuantitativa sobre la topografía de las muestras. En términos generales se observan formaciones en el material electrodepositado con facetas, corroborando las observaciones SEM y apoyando el indicio de la formación de un compuesto cristalino basado en óxidos de Re. De igual manera, es posible notar el efecto de las variables de proceso sobre la morfología del material electrodepositado. Los materiales obtenidos a la menor concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  ( $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ ) y la menor densidad de corriente catódica ( $10 \text{ A m}^{-2}$ ) mostraron la formación de grandes núcleos separados entre sí por zonas con baja o nula presencia de material depositado, mientras que al aumentar la densidad de corriente catódica ( $50 \text{ A m}^{-2}$ ) se nota la formación de más núcleos entre los valles que siguen separando a los núcleos de mayor altura. Al aumentar la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ ) se nota que, para ambas densidades de corriente ( $10$  y  $50 \text{ A m}^{-2}$ ), los núcleos presentan un mayor tamaño y las zonas del sustrato descubierto se reducen a pequeños valles que separan al material electrodepositado.



**Figura 26.** Imágenes de AFM de electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO.

Para cuantificar las observaciones antes realizadas se analizaron los perfiles topográficos de diferentes secciones de cada muestra con el objetivo de obtener los indicadores que caracterizan las superficies según se muestran en la Tabla 11. En relación al sustrato es importante destacar que el ITO presenta una superficie con muy baja rugosidad ( $< 10 \text{ nm}$ ) y gran homogeneidad, lo cual le permite tener un buen comportamiento a la transmisión de luz en el rango UV-Vis como se mostró en la anterior sección. En relación con los materiales electrodepositados se nota un aumento

de la rugosidad ( $R_p$ ,  $R_{mc}$ ,  $A_{p/v}$ ) y del tamaño de grano (diámetro equivalente) ligado a las variaciones del proceso de electrodeposición. La variación en los perfiles topográficos y el tamaño de grano están ligados a la velocidad de nucleación discutida previamente (instantánea o progresiva). En relación a la variación de la rugosidad es necesario mencionar que los perfiles se mantienen estadísticamente en el orden de los 10 nm a 20 nm lo que permite inferir que los materiales electrodepositados presentan un área superficial adecuada para la electrocatalisis de la REH o incluso para la intercalación de iones como el  $H^+$  o  $Li^+$  [114]. Por otro lado, la variación del tamaño de grano corrobora lo enunciado a través del análisis SEM, es decir, a mayor concentración del ión  $ReO_4^-$  se obtienen núcleos de mayor tamaño (~ 300 nm a 500 nm), sin embargo, al aumentar la densidad de corriente catódica se refina el tamaño de los núcleos (~ 200 nm a 300 nm).

**Tabla 11.** Características superficiales de los electrodepositos de óxidos de Re sobre ITO.

Electrolito	Condición de Proceso	$R_p$ (a) (nm)	$R_{mc}$ (b) (nm)	$A_{p/v}$ (c) (nm)	TG (d) (nm)
Sustrato ITO		$2.6 \pm 0.5$	$3.2 \pm 0.7$	$35.9 \pm 10.3$	$16.1 \pm 0.8$
<b>1</b> (0.02 mol $dm^{-3} ReO_4^-$ )	<b>A</b> ( $jc = 10 A m^{-2}$ )	$11.5 \pm 0.9$	$16.0 \pm 1.9$	$122.3 \pm 12.9$	$320.9 \pm 64.3$
	<b>B</b> ( $jc = 50 A m^{-2}$ )	$17.2 \pm 0.8$	$22.5 \pm 1.1$	$170.3 \pm 32.9$	$234.5 \pm 58.9$
<b>2</b> (0.04 mol $dm^{-3} ReO_4^-$ )	<b>A</b> ( $jc = 10 A m^{-2}$ )	$23.8 \pm 6.8$	$29.3 \pm 7.7$	$179.8 \pm 34.9$	$514.7 \pm 134.3$
	<b>B</b> ( $jc = 50 A m^{-2}$ )	$16.7 \pm 1.5$	$20.3 \pm 1.7$	$124.3 \pm 9.3$	$282.3 \pm 55.6$

(a) Rugosidad promedio ( $R_p$ )

(b) Rugosidad media cuadrática ( $R_{mc}$ )

(c) Altura pico a valle máxima ( $A_{p/v}$ )

(d) Tamaño de grano medido en términos del diámetro equivalente (TG)

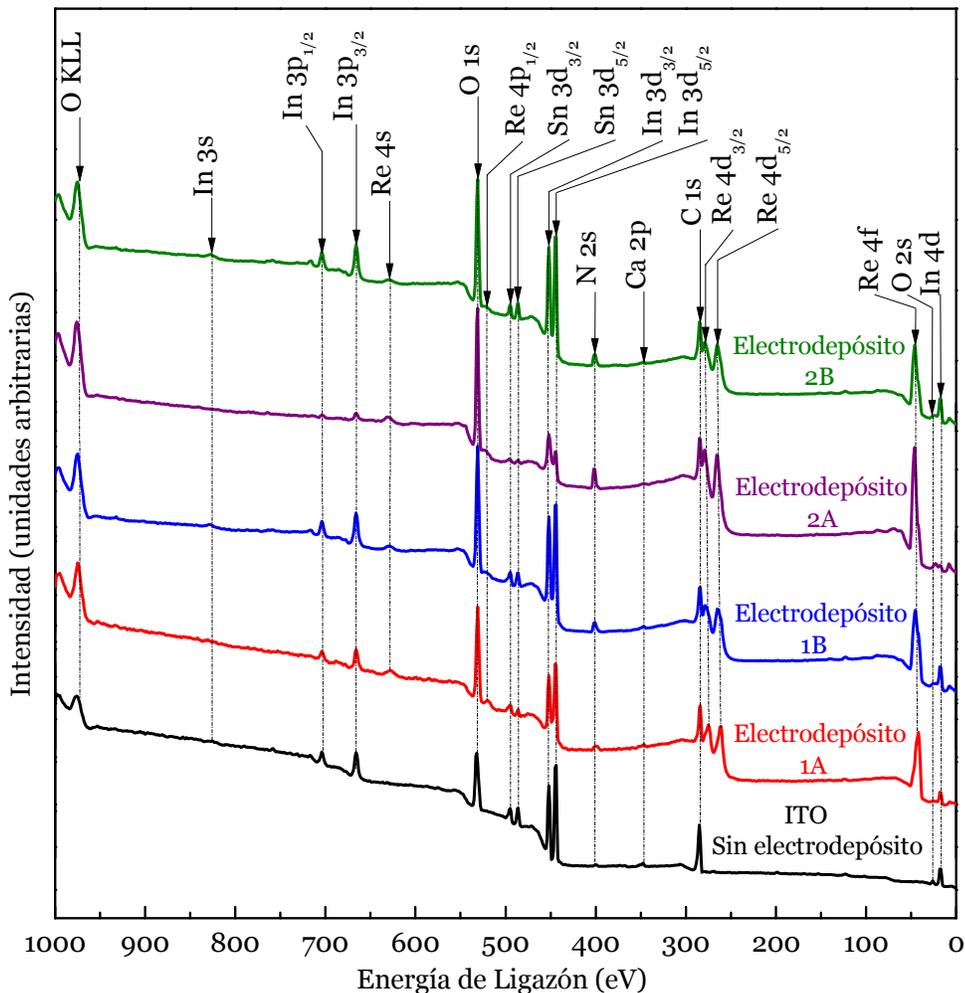
En la Tabla 12 se muestra la cuantificación del efecto de la variación de los parámetros de proceso en la electrodeposición de óxidos de Re sobre el tamaño de grano. En general el aumento de la concentración del ión  $ReO_4^-$  en el electrolito permite obtener materiales con mayor tamaño de grano por efecto de una mejora en la velocidad de transporte de masa que favorece la reducción de más especies  $ReO_4^-$  en la superficie del sustrato. Por otro lado, el aumento de la densidad de corriente catódica involucra un proceso de nucleación progresiva que favorece el refinamiento del tamaño de grano. En conjunto, una concentración del ión  $ReO_4^-$  de 0.04 mol  $dm^{-3}$  con una densidad de corriente de 10  $A m^{-2}$  genera un electrodeposito con una cantidad apreciable de material activo, tamaño de grano con una amplia distribución (~ 380 a 650 nm) y rugosidad en el rango nanométrico que pueden influir positivamente en el comportamiento electroquímico frente a la electrocatalisis de la REH ( $H^+/H_2$ ).

**Tabla 12.** Efecto de las variables de proceso sobre el Tamaño de Grano de los depósitos.

Efecto Aumento $ReO_4^-$	Efecto Aumento $jc$
1A : 2A	1A : 1B
1 : 1.60	1.37 : 1
1B : 2B	2A : 2B
1 : 1.20	1.82 : 1

### 4.2.3 Estudio de las Especies Químicas en la Superficie de Electrodepositos de Óxidos de Re.

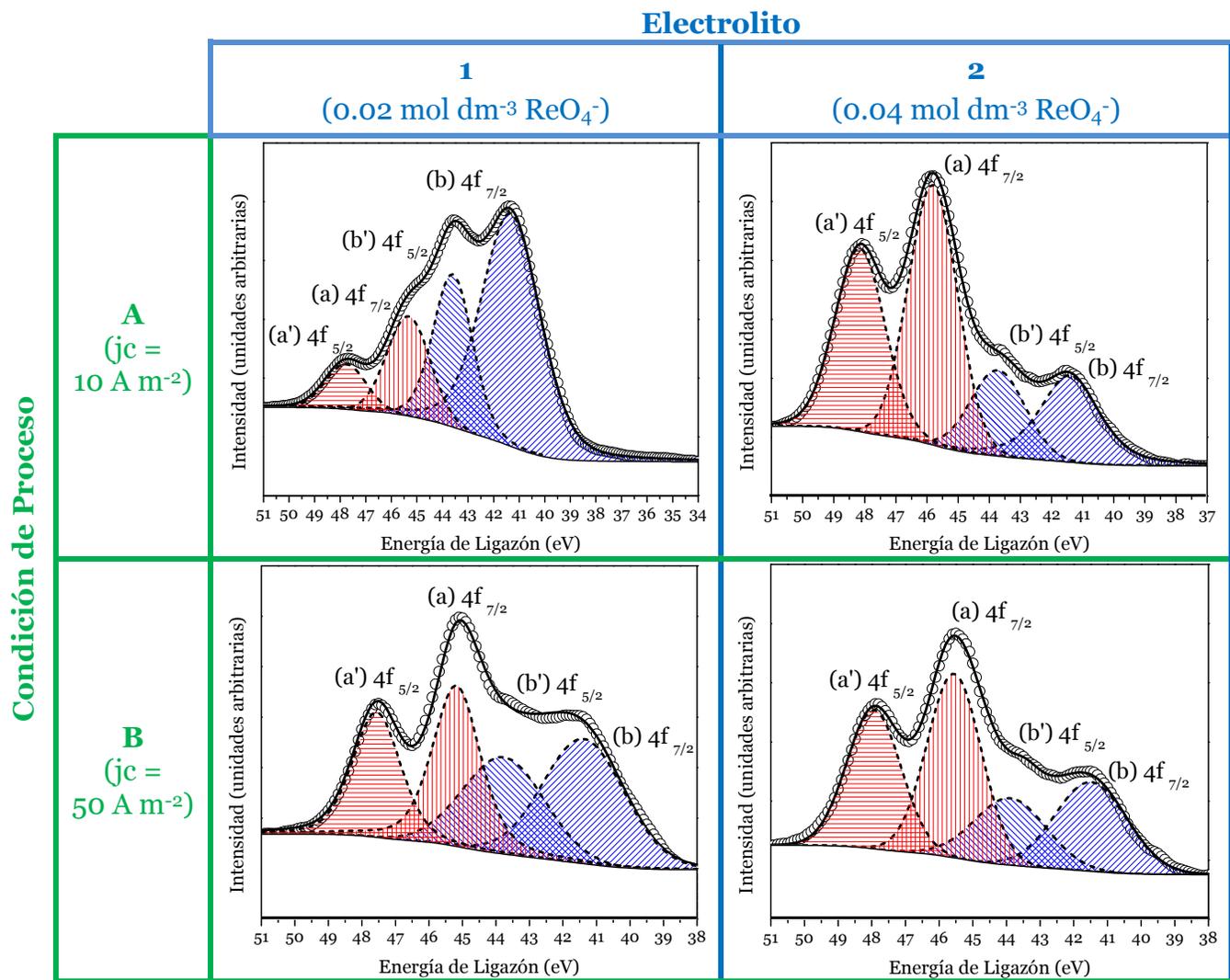
La superficie de los materiales electrodepositados se analizó mediante XPS para determinar los elementos químicos presentes y el estado de oxidación de las especies de Re electrodepositadas sobre el sustrato de ITO. El espesor analizado mediante esta técnica instrumental está entre los 2 nm y 8 nm [115]. En la Figura 27 se muestran los espectros que resultaron de la inspección de los materiales electrodepositados y la identificación correspondiente de los elementos químicos presentes en comparación con el sustrato. En todos los espectros se encontró la presencia de los picos característicos de elementos presentes en el sustrato, tales como, indio (In) y estaño (Sn) debido a que el material electrodepositado no es una película sólida continua sobre la superficie del sustrato. También se encontraron picos correspondientes a carbono (C) y nitrógeno (N) adsorbidos en la superficie del material que están asociados a la contaminación ambiental; en particular el C es usual en las mediciones de XPS y sirve además como elemento de referencia en el espectro. De igual manera, en los materiales electrodepositados fue notoria la presencia de los picos asociados al Re ( $4f_{7/2}$ - $4f_{5/2}$ ,  $4d_{5/2}$ - $4d_{3/2}$ ,  $4p_{1/2}$ ,  $4s$ ). El pico  $1s$  del oxígeno (O) también fue notorio y proviene de: i) el ITO, ii) el óxido de Re, y iii)  $H_2O$  adsorbida.



**Figura 27.** Espectro de XPS de los materiales electrodepositados sobre ITO. En el código de colores de las curvas en la figura, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra

que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

En la Figura 28 se muestra el espectro de alta resolución de XPS de la región del caparazón del núcleo Re  $4f$  de los diferentes materiales electrodepositados sobre el sustrato de ITO. En esta figura se muestra además la distribución de los estados de oxidación del Re en la superficie de los materiales electrodepositados que fue estimada mediante el ajuste de curva de los espectros. En particular, los espectros muestran el doblete característico  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  del Re causado por el acoplamiento spin-orbita. El mejor ajuste de curvas Gaussianas-Lorenzianas de los picos se obtuvo empleando 4 componentes que pertenecen a dos valencias del Re. Luego de realizar un análisis exhaustivo de los espectros de alta resolución se identificaron dos especies oxidadas de Re: (a) cercana a  $46.2 \pm 0.3 \text{ eV}$ , y (b) cercana a  $42.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ . Estos valores presentan un corrimiento químico cercano a  $5.89 \text{ eV}$  y  $1.79 \text{ eV}$ , respectivamente, en relación con Re metálico ( $40.31 \pm 0.06 \text{ eV}$ ). Los componentes identificados como (b-b') se asignan al Re(IV) en el compuesto  $\text{ReO}_2$  [116,117], y los componentes identificados como (a-a') se asignan al Re(VII) en el compuesto  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$  [64,106,118].



**Figura 28.** Espectro XPS de alta resolución de la región del caparazón del núcleo Re  $4f$  del material electrodepositado sobre el sustrato de ITO. Los picos (a) y (a') son debidos a Re(VII)

(área sombreada en rojo) y los picos (b) y (b') son debidos a Re(IV) (área sombreada en azul). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales (círculos abiertos) mediante las curvas Gaussianas-Lorenzianas (líneas punteadas).

De acuerdo al mecanismo de electrodeposición mostrado en la sección 4.1.5, el proceso de electrocristalización de los óxidos de Re en un medio acuoso alcalino puede avanzar hacia la formación gradual de óxidos intermedios en la siguiente secuencia  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (VI)} \leftrightarrow \text{Re (IV)}$ . Así, según el análisis de XPS, las principales especies que coexisten en la superficie del material electrodepositado son Re (VI) y Re (VII). La especie Re (VI) es una especie esperada en el sistema, sin embargo, la especie Re (VII) es resultante del proceso de envejecimiento del material como producto de la interacción con el medio ambiente [106].

La Tabla 13 resume los valores de las líneas de fotoelectrón del Re encontradas en los espectros de alta resolución y el ancho a media altura de los picos, además de los valores de abundancia relativa de cada especie de Re en función de cada condición de proceso de electrodeposición. La energía de ligazón (EL) de las dos especies de Re y la separación spin-orbita (2.4 eV) están en concordancia con valores reportados en la literatura (ver Anexo D). Las diferencias presentadas entre los valores reportados en la literatura y los determinados experimentalmente se explican considerando que el material electrodepositado está compuesto de una mezcla de óxidos de Re de diferente valencia y, por lo tanto, la EL puede variar en función de los vecinos más cercanos de los iones de Re que modifican el ambiente electrónico alrededor de cada sitio [118,119]. Así mismo, la diferencia en los estados de oxidación del Re en la superficie y en el ancho a media altura de los picos es una indicación de que en el material electrodepositado coexiste una mezcla de óxidos de diferente valencia que por su naturaleza no necesariamente están mezclados entre sí. Esta condición implica que ambos compuestos oxidados de Re pueden estar separados y diferenciados además por su condición estructural (amorfa o cristalina). Dicho esto, es importante notar que los valores de ancho a media altura del pico de la especie (**a-a'**) son menores en relación a la especie (**b-b'**) lo que indica que probablemente la primera especie presenta una mayor cristalinidad que la segunda [120].

Ambas especies de Re (Re(IV) y Re(VII)) presentan el mismo factor de sensibilidad atómica y, por lo tanto, es posible calcular la abundancia relativa de cada especie de Re. Lo anterior permite comparar la variación de la relación Re(IV):Re(VII) para cada una de las condiciones de electrodeposición, como se muestra en la Tabla 13. La variación en la proporción de la especie Re(VII) está ligada a la concentración relativa de las especies que la generan. De acuerdo a esto y, el hecho que el compuesto  $\text{H(ReO}_4\text{)H}_2\text{O}$  no es un producto esperable de la electrodeposición, pero sí se obtiene como resultado de la interacción con el ambiente de las especies Re (IV) y Re(VI), se puede inferir en forma indirecta que el material electrodepositado sobre ITO contiene originalmente las especies descritas en el mecanismo propuesto en la sección 4.1.5. La presencia del compuesto  $\text{H(ReO}_4\text{)H}_2\text{O}$  está fundamentada además en los análisis Raman e IR mostrados en la sección 4.1.6, en los que se detectaron las especies superficiales monoméricas del tetraedro  $\text{ReO}_4^-$ .

Comparando las relaciones de abundancia relativa superficial de Re (IV):Re (VII) para cada condición de proceso según se muestra en la Tabla 13, se observa que al aumentar la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  en el electrolito disminuye la abundancia

relativa del compuesto  $\text{ReO}_2$ , situación que también se evidencia con el aumento de la densidad de corriente catódica en la electrodeposición. Ambos factores pueden ser resultado de la formación conjunta de una mayor cantidad de especies Re (IV) y Re (VI) que al interactuar con el medio ambiente derivan en una mayor formación superficial del compuesto  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabla 13.** Posiciones de los picos y abundancia relativa de la especies oxidadas Re (VII) y Re (IV) en la superficie del material electrodepositado sobre ITO.

Línea de Fotoelectrón (a)	Especie	Electrolito 1 0.02 mol dm <sup>-3</sup> ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		Electrolito 2 0.04 mol dm <sup>-3</sup> ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		Condición de Proceso A jc = 10 A m <sup>-2</sup>	Condición de Proceso B jc = 50 A m <sup>-2</sup>	Condición de Proceso A jc = 10 A m <sup>-2</sup>	Condición de Proceso B jc = 50 A m <sup>-2</sup>
Re 4f <sub>7/2</sub> (eV) (b)	(b)	42.0 (2.71)	42.0 (2.93)	42.2 (2.24)	42.1 (2.51)
	(a)	46.0 (1.93)	45.9 (1.67)	46.6 (1.87)	46.2 (1.90)
Re 4f <sub>5/2</sub> (eV) (b)	(b')	44.4 (2.62)	44.4 (2.93)	44.6(2.07)	44.6 (2.51)
	(a')	48.4 (1.87)	48.3 (1.67)	49.0 (1.89)	48.6 (1.90)
Re (IV) (%) (b - b')		77.4%	55.2%	32.8%	40.2%
Re (VII) (%) (a - a')		22.6%	44.8%	67.2%	59.8%
		100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Re(IV) : Re (VII)		3.4 : 1	1.2 : 1	0.5 : 1	0.7 : 1

(a) Todas las energías están referidas al C 1s = 284.8 eV

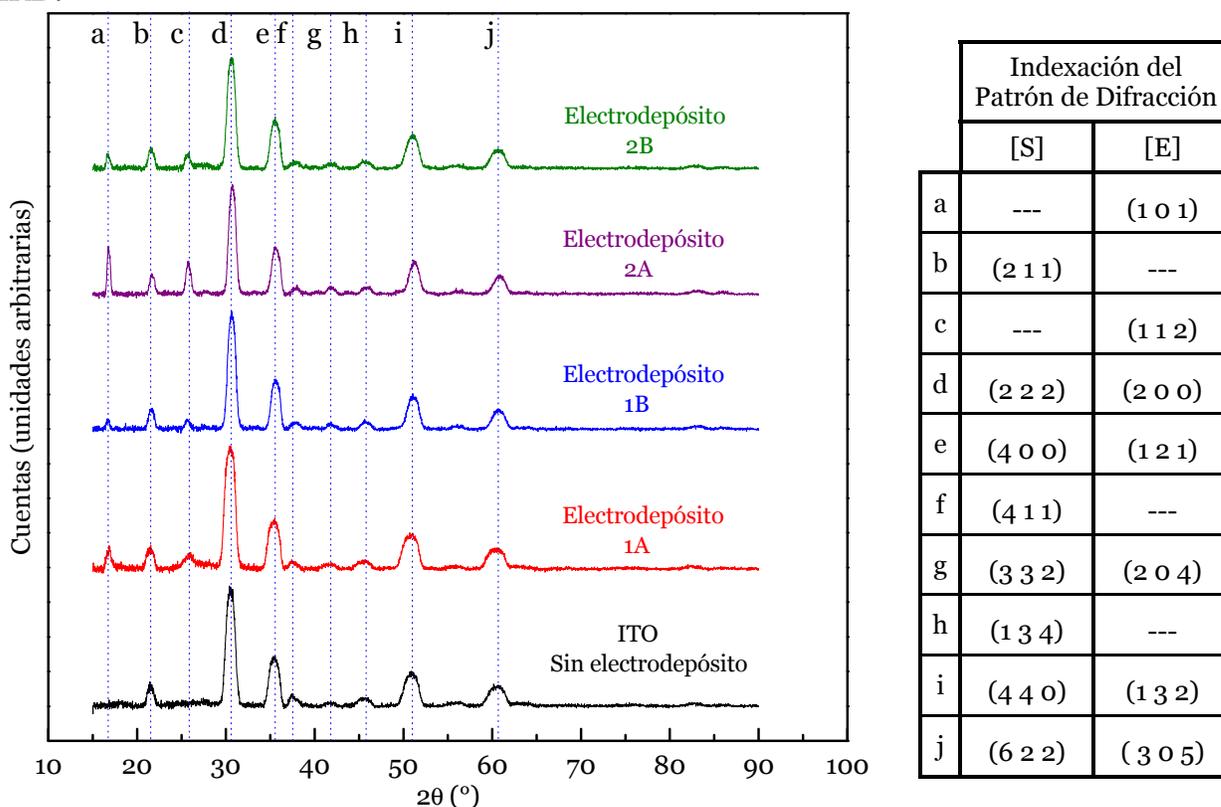
(b) El número entre paréntesis representa el valor de ancho a media altura del pico.

Es importante mencionar, además, que los espectros de alta resolución de las líneas más intensas del In y del Sn mostraron correspondencia con las energías de ligazón en el sustrato ITO en la forma de  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{In}^{+3}$  3d<sub>5/2</sub> medido a 444.9 eV [115,121,122]),  $\text{In}(\text{OH})_x$  ( $\text{In}^{+x}$  3d<sub>5/2</sub> medido a 445.7 eV, con +2 < x < +3 [122,123]),  $\text{SnO}$  ( $\text{Sn}^{+2}$  3d<sub>5/2</sub> medido a 486.8 eV [121,124]) y  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{+4}$  3d<sub>5/2</sub> medido a 487.6 eV [121-123]). Las líneas de fotoelectrón del Sn y del In no mostraron una dependencia con las condiciones del proceso en la electrodeposición y se mantuvieron en valores característicos del sustrato ITO.

Por su parte, el O 1s registró dos picos en el rango comprendido entre 531.0 eV y 534.0 eV (ancho a media altura entre 2.0 eV y 3.2 eV); estas señales tienen contribución tanto del sustrato ITO [123,125-127], como de las especies electrodepositadas de Re,  $\text{ReO}_2$  [128], y  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$  [119,128], y del  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida [126,129]. Debido a lo anterior, la señal del O 1s no fue usada para el análisis específico de las especies Re-O debido a la superposición de la señal intensa proveniente del sustrato ITO y de contaminación adsorbida ( $\text{H}_2\text{O}$ ) que provocan cambios ligeros en la línea del fotoelectrón del O 1s que en conjunto generan los dos picos anchos observados.

#### 4.2.4 Análisis Estructural de Electrodepósitos de Óxidos de Re.

La Figura 29 muestra los difractogramas de los materiales basados en óxidos de Re que fueron electrodepositados sobre el sustrato de ITO. La figura está acompañada a su lado derecho de una tabla que indica la indexación de los patrones de difracción, siendo posible apreciar que para algunas condiciones del ángulo  $2\theta$ , tanto el sustrato [S] como el electrodepósito [E], aportan a la señal de los picos observados. Los difractogramas se midieron en condición de ángulo rasante para minimizar la contribución del sustrato en el patrón, reduciendo además el aporte del vidrio amorfo ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) sobre el que se encuentra el ITO. En todos los patrones analizados se observaron los picos asociados al ITO según se han indexado en la tabla que acompaña los difractogramas; esto es principalmente consecuencia de que el material electrodepositado no tiene la forma de una capa sólida continua sobre el sustrato. En el rango  $15.0^\circ < 2\theta < 30.0^\circ$  se observan dos picos adicionales al pico (211) del ITO, que corresponden al compuesto  $\text{H}(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$  formado por la especie Re(VII). Este hecho está directamente relacionado con el envejecimiento del material electrodepositado según lo analizado en la sección 4.1.6, y con las especies de Re identificadas a través de XPS en la sección anterior. El incremento de la intensidad de los picos, en el rango mencionado de las muestras obtenidas con una concentración de  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , es también consecuencia de la mayor concentración de Re en el electrodepósito, como se analizó a través de EDS en la sección 4.2.2. Por otro lado, la especie de Re(IV) identificada mediante XPS como  $\text{ReO}_2$  no evidenció un comportamiento cristalino, o no posee suficiente cristalinidad para ser detectada por XRD.



**Figura 29.** Patrones de GI-XRD de electrodepósitos de óxidos de Re sobre ITO. La indexación, que se muestra en la tabla al lado derecho de la figura, indica los planos del sustrato [S]- $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$  y del electrodepósito [E]- $(\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O})$ , que dan origen a los picos observados en los difractogramas.

En el código de colores de las curvas en la figura anterior, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

#### 4.2.5 Conclusiones.

Se concluye de la Etapa II lo siguiente:

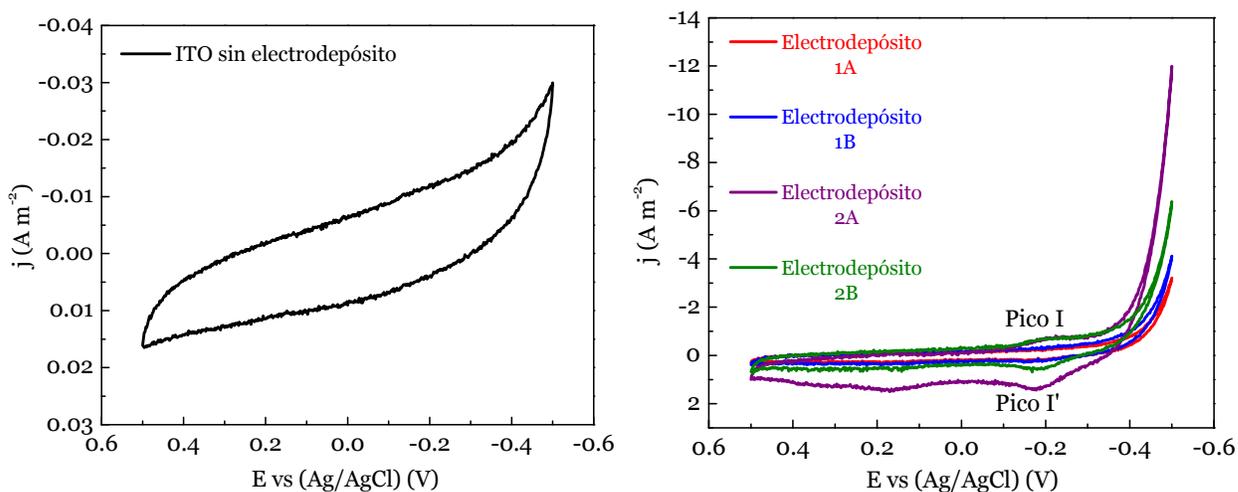
- i. Se produjeron electrodepósitos de óxidos de Re sobre la superficie de ITO mediante la variación periódica de la corriente en modo inverso sin afectar en mayor grado la transparencia del sustrato (reducción de la transparencia entre un 4% y 16%). Lo anterior es importante, considerando que el material activo de electrodo basado en óxidos de Re debe permitir el mayor paso de luz en el caso de ser aplicado eventualmente en celdas fotoelectroquímicas para la producción de  $\text{H}_2$ .
- ii. Mediante la electrodeposición con variación periódica de la corriente en modo inverso y variación de la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$ , se obtuvo óxidos de renio sobre ITO con tamaños de grano entre 200-500 nm, y rugosidad promedio entre 10-30 nm. Se encontró que al aumentar la densidad de corriente pulsante catódica, la morfología de la superficie del material se refina, mientras que al aumentar la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$ , mayor es el tamaño de las islas del material electrodepositado. Con estructura más fina del material electrodepositado se tiene una mayor área superficial del material activo basado en óxidos de Re que favorece la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno.
- iii. El aumento de la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  en el electrolito del proceso generó un aumento en la cantidad de Re en el depósito, debido a la mejora del transporte de masa en el proceso de electrocristalización. Por otro lado, el aumento de la densidad de corriente catódica favorece la nucleación progresiva en lugar de instantánea del material electrodepositado, debido al efecto de una mayor disponibilidad de carga por unidad de área en la superficie del electrodo. Lo anterior evidencia la posibilidad de ajustar la composición y morfología del material electrodepositado, mediante la variación de la concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  y la densidad de corriente catódica, de acuerdo con los requerimientos en la electrocatálisis de reacción de evolución de hidrógeno.
- iv. Se concluye que para favorecer la incorporación de Re en el depósito se debe privilegiar el aumento de la concentración del ión perrenato en el electrolito, en lugar de aumentar la densidad de corriente catódica. Este hecho tiene relación con evitar una reducción excesiva de la eficiencia catódica del proceso y los problemas asociados con la adsorción y fragilización por hidrógeno.
- v. Se identificó que el material electrodepositado envejecido sobre ITO está compuesto principalmente de dos especies de Re: Re-IV y Re-VII. Estas dos especies están ligadas al  $\text{ReO}_2$  y el  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. La primera especie es producto de la electrodeposición, mientras que la segunda resulta del envejecimiento del material electrodepositado por exposición al medio ambiente.

### 4.3 Comportamiento Electroquímico de Electrodepósitos de Óxidos de Re sobre $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ .

En esta sección se analizan los resultados relacionados con la Etapa III “Análisis Electroquímico de Electrodepósitos de Óxidos de Re”. Para ello se analiza la información electroquímica obtenida mediante ciclovoltametría en la región + 0.5 V a -0.5 V vs. Ag/AgCl/KCl (rango catódico cercano a la REH), para cada uno de los materiales electrodepositados mostrados en la sección anterior, en comparación con la superficie desnuda del sustrato de ITO. Además, se analiza el efecto o de las características del material electrodepositado sobre la electrocatalisis de la REH ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ )

#### 4.3.1 Ciclovoltagramas de Óxidos de Re en medio ácido.

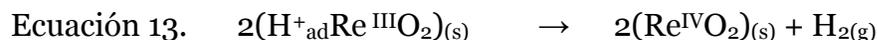
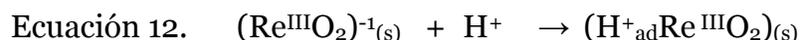
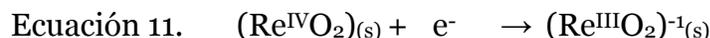
La Figura 30 muestra ciclovoltagramas representativos de los materiales de estudio (ITO y electrodepósitos de óxidos de Re) obtenidos a una velocidad de barrido de  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . En particular, es posible notar una baja velocidad de la REH sobre el ITO con valores sobre los  $-0.02 \text{ A m}^{-2}$  a un potencial de  $-0.4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl/KCl. Considerando esto, es posible afirmar que la superficie del ITO presenta un comportamiento similar al de un electrodo idealmente polarizable en el que no hay transferencia de carga a través de la interfaz electrolito/electrodo, generando así una baja velocidad de la REH. De igual manera, la baja velocidad de la REH también está relacionada con una baja adsorción de  $\text{H}^+$  en la superficie del ITO [130]. Por otro lado, al analizar la velocidad de la REH en los materiales electrodepositados, es posible notar en primera instancia que los valores del eje de densidad de corriente son significativamente mayores que en el caso del sustrato sin depósito; por ejemplo, para un potencial de  $-0.4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl/KCl, la densidad de corriente es del orden de 40 a 100 veces mayor. El incremento en la velocidad de la REH es producto entonces de la presencia de los óxidos de Re que aportan el efecto electrocatalítico observado. En relación al posible comportamiento electrocromico es importante mencionar que en ninguna de las muestras se observó cambios de coloración durante los ensayos de ciclovoltametría, manteniéndose la transparencia del sistema (sustrato + electrodepósito), lo que permite confirmar lo mencionado en [46].



**Figura 30.** Voltamogramas medidos en una solución  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  del sustrato (izquierda) y de los óxidos de Re electrodepositados (derecha) a una velocidad de barrido  $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ .

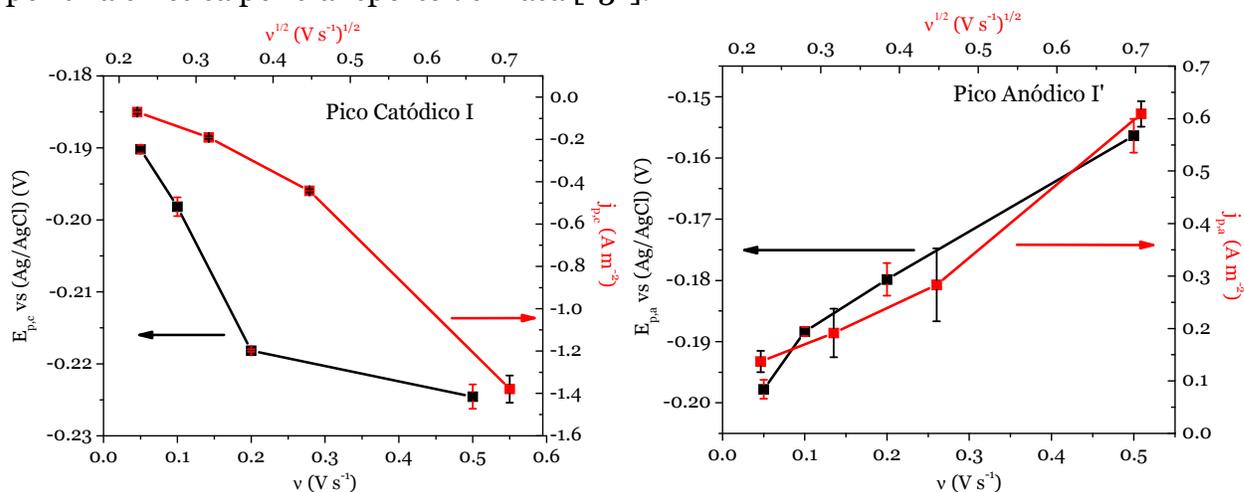
En el código de colores de las curvas en la figura anterior, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

Si bien el efecto electrocatalítico es notorio en los materiales electrodepositados de óxidos de Re, es importante notar que el mecanismo por el cual incrementa la velocidad de la REH es diferente para cada uno de los materiales estudiados. En el caso de los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B se aprecian curvas exponenciales propias de un proceso cuya velocidad es controlada por la transferencia de carga. Esto puede indicar entonces que el paso previo de la adsorción de protones ( $\text{H}^+_{\text{ad}}$ ) no involucra la intercalación en el sólido y, por lo tanto, el proceso de electrocátalisis está controlado principalmente por la velocidad de transferencia de electrones en la superficie del material electrodepositado. Dicho control está primordialmente asociado a la especie de Re que interactúa en la interfaz electrolito-superficie durante la REH. Por lo tanto, considerando que en los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B se encontraron señales de fotoelectrón intensas en XPS asociadas al Re(IV) en el  $\text{ReO}_2$ , es posible afirmar que esta especie es dominante en el fenómeno de electrocátalisis. Esta aseveración se fundamenta además en el hecho de que en la estructura  $\text{ReO}_2$ , cada centro metálico de Re está coordinado con al menos seis O y dos Re (estructura tipo rutilo desordenada), lo que permite una mayor agilidad en la transferencia electrónica para la REH. Bajo estos supuestos, es posible plantear un mecanismo de electrocátalisis de la REH cuyo primer paso requiere la reducción del centro metálico de Re de acuerdo a la Ecuación 11, dejando así la estructura del sólido con la pérdida de una carga positiva que puede ser suplida por la adsorción superficial de un protón, como se muestra en la Ecuación 12. La especie ( $\text{H}^+_{\text{ad}}$ ) puede interactuar con una especie homóloga para dar formación así a hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) y regenerar el catalizador, como se muestra en la Ecuación 13. Además, es importante mencionar que estas reacciones proceden en forma intermedia a la reacción de Tafel mostrada en la Ecuación 14.

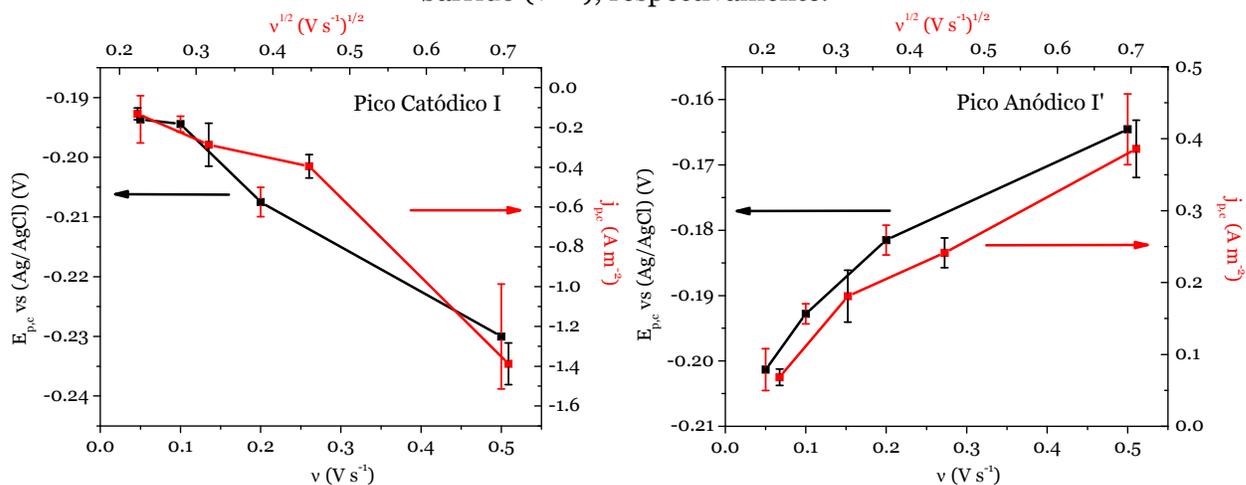


Por otro lado, los materiales Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B también mostraron un comportamiento cinético de la REH controlado por transferencia de carga; sin embargo, en estos casos los voltamogramas también revelaron la presencia de un pico catódico (Pico I), con su correspondiente pico anódico (Pico I'), como se ha destacado en la anterior Figura 30. En la Figura 31 y en la Figura 32 se muestran los valores de potencial ( $E_p$  vs  $v$ ) y densidad de corriente ( $j_p$  vs  $v^{1/2}$ ) para el pico catódico (Pico I) y pico anódico (Pico I') de las muestras Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B, respectivamente. Estos valores fueron determinados en un rango de velocidad de barrido ( $v$ ) entre  $50$  y  $500 \text{ mV s}^{-1}$ , ya que para valores inferiores a dicho rango ( $5, 10$  y  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) el sistema procede bajo una cinética controlada por transferencia de carga y, por ende, no se observaron los picos (I y I'). Los valores determinados para los materiales

Electrodeposición-2A y Electrodeposición-2B muestran la misma tendencia entre sí por lo que es posible inferir por comparación directa que sus magnitudes son estadísticamente similares. Ahora bien, en el caso del pico catódico se observa que los potenciales ( $E_{p,c}$ ) se desplazan hacia valores más negativos como consecuencia del incremento de la velocidad de barrido ( $v$ ), mientras que la densidad de corriente ( $j_{p,c}$ ) aumenta en magnitud al incrementarse la velocidad de barrido ( $v$ ). Por otro lado, en el caso del pico anódico los potenciales ( $E_{p,a}$ ) tienden a ser menos negativos al mismo tiempo que la magnitud de la densidad de corriente ( $j_{p,a}$ ) aumenta. Dadas estas características y su dependencia con la velocidad de barrido, es posible establecer que el pico catódico (Pico I) y pico anódico (Pico I') obedecen a un proceso cuasi-reversible que está influenciado por una cinética por transporte de masa [131].



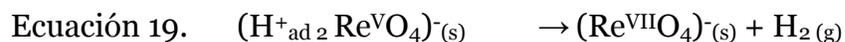
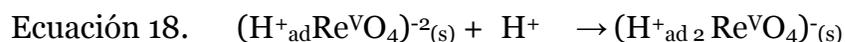
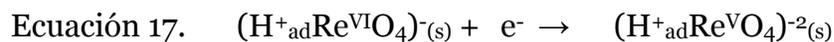
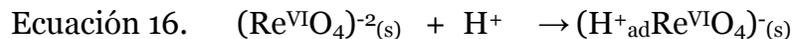
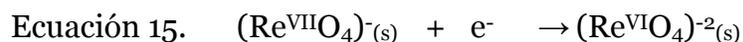
**Figura 31.** Valores de los picos catódico I y anódico I' del Electrodeposición-2A ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- / 10 \text{ A m}^{-2}$ ): Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$  vs (Ag/AgCl)) y densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la tasa de barrido ( $v$ ) y en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{-1/2}$ ), respectivamente.



**Figura 32.** Valores de los picos catódico I y anódico I' del Electrodeposición-2B ( $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- / 50 \text{ A m}^{-2}$ ): Potencial catódico pico ( $E_{p,c}$  vs (Ag/AgCl)) y densidad de corriente catódico pico ( $j_{p,c}$ ) en función de la tasa de barrido ( $v$ ) y en función de la raíz cuadrada de la tasa de barrido ( $v^{-1/2}$ ), respectivamente.

Considerando entonces la presencia de una reacción cuasi-reversible, influenciada por una cinética por transporte de masa en estado sólido, y dado que los picos se encuentran en una región aledaña a la REH, este proceso electroquímico se asigna a la

adsorción de protones ( $H^{+}_{ad}$ ) en la estructura del material electrodepositado. A diferencia de los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B, en los materiales Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B se encontraron señales de fotoelectrón en XPS asociadas a Re(VII) en  $H(ReO_4)H_2O$  con mayor intensidad que las señales de Re(IV) en  $ReO_2$ . Este óxido en particular presenta el mayor estado de oxidación del Re y una estructura cristalina tetragonal formada por tetraedros  $(ReO_4)^-$ , la que tendría espacio para intercalar iones ( $H^{+}_{ad}$ ). A diferencia del caso anterior donde se propuso un mecanismo de electrocatálisis basado en una mayor acción de la especie Re(IV) en el  $ReO_2$ , en este caso los centros metálicos de  $(ReO_4)^-$  no están coordinados directamente con el Re metálico, por lo tanto, el mecanismo debe contemplar la acción de centros metálicos aislados que funcionan en forma independiente. Considerando lo anterior, es posible formular un mecanismo de electrocatálisis de la REH donde el primer paso corresponde a la reducción del centro metálico de Re de acuerdo a la Ecuación 15, cuya carga positiva faltante es suplida por la adsorción e intercalación de un protón, como se muestra en la Ecuación 16. El centro metálico de renio está aún en capacidad de seguirse reduciendo, como lo muestra la Ecuación 17. De esta manera, y para compensar nuevamente la carga positiva que se ha perdido por la reducción del Re, se adsorbe e intercala otro protón, como lo muestra la Ecuación 18. En consecuencia, los dos protones adsorbidos entran en contacto y al reducirse generan  $H_2$  y se regenera el catalizador  $(ReO_4)^-$ , como se expresa en la Ecuación 19. Similarmente a lo expresado para los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B, estas reacciones proceden en forma intermedia a la reacción de Tafel mostrada en la Ecuación 14.

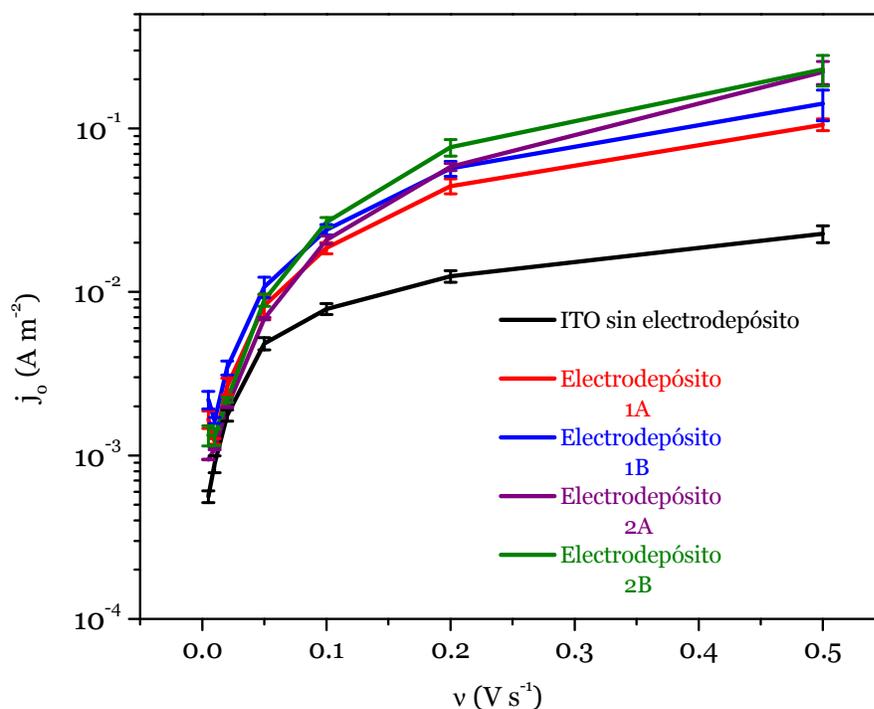


Si bien este mecanismo involucra dos pasos más que en el caso anterior, es importante resaltar que en este último caso la acción catalítica puede estar dominada por una especie Re(VII) que es más fácil de reducir que una especie Re(IV), debido al alto estado de oxidación de la primera. No obstante, lo anterior no excluye la posibilidad de que una acción combinada o sinérgica de las especies de Re (IV – VII) influya en la electrocatálisis de la REH. Este evento sumado a las diferentes características morfológicas de los materiales electrodepositados tienen un efecto sobre la velocidad de la electrocatálisis de la REH ( $H^+/H_2$ ) como se mostrará a continuación.

#### 4.3.2 Parámetros Cinéticos de la Electrocatálisis de la REH.

Tomando en cuenta que la velocidad de la REH está controlada por transferencia de carga, se ajustó la ecuación de Tafel en la porción catódica de los ciclovoltogramas para sobrepotenciales catódicos inferiores a -200 mV ( $\eta < -200$  mV). De esta manera fue posible determinar la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) de la REH para cada uno de los materiales electrodepositados en función de la velocidad de barrido, como se

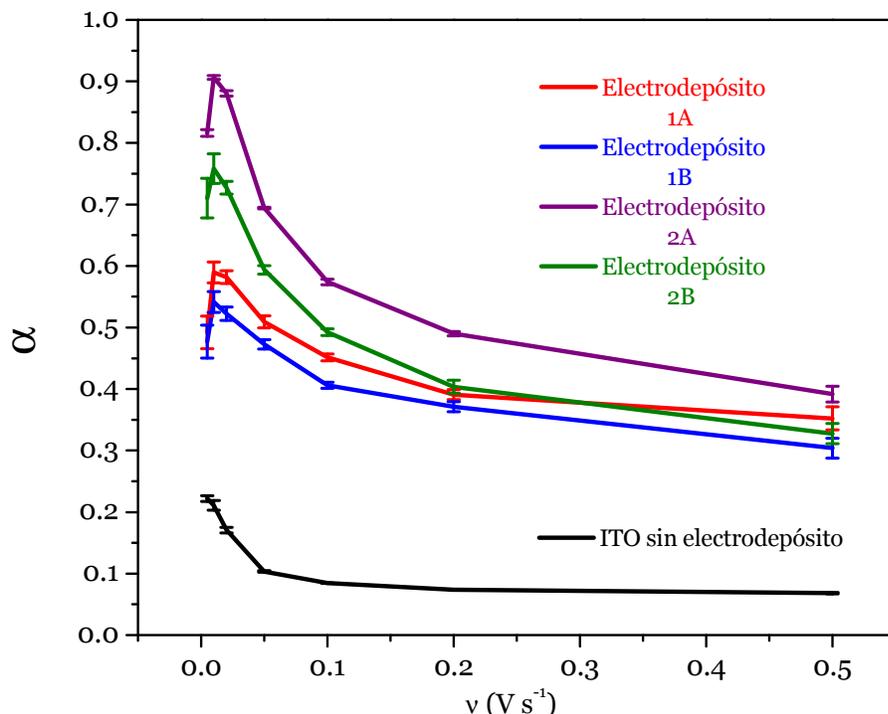
muestra en la Figura 33. De esta manera se cuantifica el efecto electrocatalítico mencionado en la sección anterior y se evidencia una clara distinción entre la densidad de corriente de intercambio de los materiales electrodepositados en comparación con sustrato de ITO (incremento en un orden de magnitud). En general, todos los materiales mostraron una dependencia de la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ), lo que está relacionado principalmente con el carácter reversible de la REH y la capacidad que tiene la interfaz electrolito-superficie de ajustarse rápidamente al cambio local en la concentración de  $H^+$ . No obstante, es posible notar que los valores muestran una tendencia logarítmica, indicando que la superficie del electrodo puede alcanzar un valor de densidad de corriente de intercambio límite a velocidades de barrido superiores a  $500 \text{ mV s}^{-1}$ . La densidad de corriente de intercambio mostró similar magnitud a valores reportados para electrodos sólidos de Re ( $7.24 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ ) y de Au ( $0.31 - 31.60 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ ) (Ver Anexo E). Entre los materiales electrodepositados, se aprecia que los materiales Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B presentan un mayor valor de  $j_0$  que los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B. Este resultado es consecuencia de la mayor cantidad de óxidos de Re en la superficie del material electrodepositado, además de la reducción de los espacios entre “islas” (núcleos de material electrodepositado) y el incremento del tamaño de grano en los materiales Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B en comparación con los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B.



**Figura 33.** Densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) de la REH ( $H^+/H_2$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ) de los materiales electrodepositados en comparación al sustrato de ITO. En el código de colores de las curvas en la figura, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

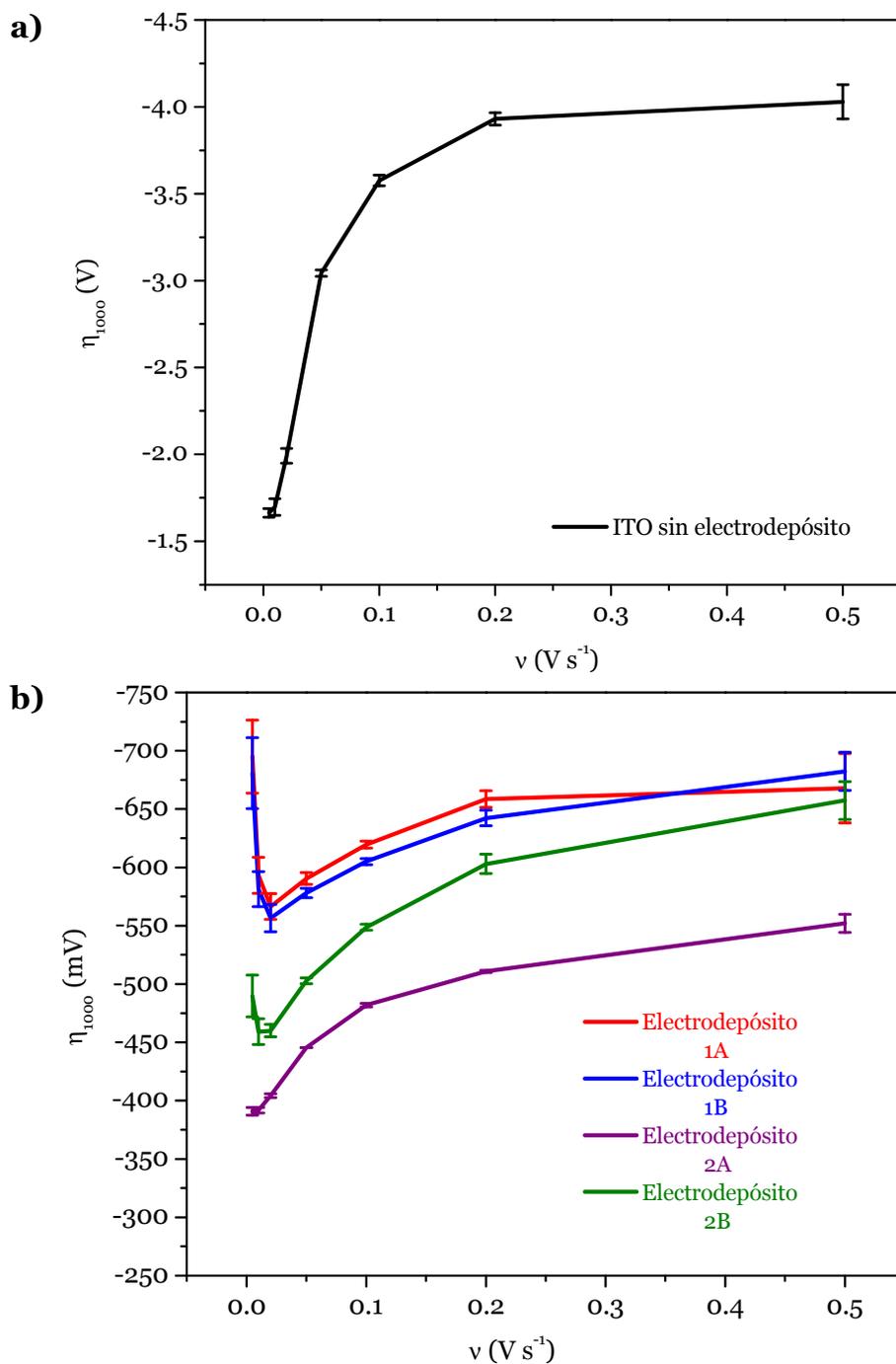
En particular, los materiales Electrodepósito-1A y Electrodepósito-1B mostraron una morfología en forma de islas dispersas con menor concentración promedio de Re, menor rugosidad, tamaño de grano y concentración de la especie Re(VII), en comparación con las muestras Electrodepósito-2A y Electrodepósito-2B. Intrínsecamente, la rugosidad juega un papel importante en la electrocatálisis, ya que define la forma del perfil de difusión de las especies  $H^+$  y  $H_2$  en la interfaz electrolito-superficie catalítica. Entre más plana sea la muestra, hay menos área superficial y el frente de difusión se comporta de forma plana, mientras que núcleos dispersos presentan su propio perfil de difusión de acuerdo a su forma, lo que redundaría en una distribución de perfiles de difusión de los protones que, en conjunto, pueden disminuir la velocidad del proceso e incrementar el sobrepotencial requerido para la REH [132].

Los valores del coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ) se estimaron en función de la velocidad de barrido, como se muestra en la Figura 34. Este coeficiente es un factor de geometría ligado a la posición relativa de las curvas de energía libre de Gibbs de los reactantes y productos en una reacción electroquímica [84]. Dicho esto, se entiende que el parámetro  $\alpha$  puede presentar valores entre 0 y 1, y los valores de los extremos indican que el equilibrio puede estar desplazado hacia los reactantes o productos, respectivamente. Según lo expuestos, es importante resaltar que los valores presentados por los materiales electrodepositados son favorables para efectos de la REH en relación con el sustrato de ITO, cuyos valores son cercanos a cero. Los materiales electrodepositados mostraron un comportamiento decreciente en función del incremento de la velocidad de barrido ( $v$ ) debido a que para mayor velocidad de barrido, la interfaz electrolito-superficie debe compensar rápidamente los cambios de concentración local de la especie redox ( $H^+$ ). La compensación se refleja entonces en el desplazamiento del equilibrio termodinámico que es inferido a través del coeficiente de transferencia de carga. En los materiales electrodepositados se observó que, por debajo de una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , el coeficiente de transferencia de carga disminuye lo que, puede estar relacionado con un cambio de régimen en la REH por efecto de la velocidad de barrido. Esto refleja que éste es un parámetro importante en la REH, ya que incide directamente en el tipo de régimen en el que puede trascurrir la reacción.



**Figura 34.** Coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ) de la REH ( $H^+/H_2$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ) de los materiales electrodepositados en comparación al sustrato de ITO. En el código de colores de las curvas en la figura, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 \text{ A m}^{-2}$ .

Finalmente, en la Figura 35 se muestra una estimación del sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de  $1000 \text{ A m}^{-2}$  ( $\eta_{1000}$ ) de la REH en cada una de las superficies estudiadas. Estos valores fueron calculados tomando en consideración los parámetros cinéticos reportados previamente ( $j_0$  y  $\alpha$ ). La determinación de estos valores es importante por cuanto permiten entender cómo operaría, por ejemplo, la semi-celda catódica en el proceso de electrolisis de  $H_2O$  para la producción de  $H_2$ . La superficie de ITO muestra que se requiere un alto valor de sobrepotencial para alcanzar una velocidad apreciable de la REH, lo que corrobora el comportamiento como electrodo idealmente polarizable discutido anteriormente. Los materiales electrodepositados mostraron, por su parte, un mejor desempeño en términos de un menor sobrepotencial requerido para alcanzar una velocidad de  $1000 \text{ A m}^{-2}$  de la REH; la dependencia cuasi-logarítmica observada para velocidades de barrido por encima de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  es debido a los valores de  $j_0$ , mientras que a valores inferiores se nota el efecto de  $\alpha$ . En particular, se nota que los materiales Electrodeposición-2A y Electrodeposición-2B muestran un mejor desempeño en la electrocatalisis de la REH, siendo el material Electrodeposición-2A el más sobresaliente.



**Figura 35.** Variación del sobrepotencial requerido para alcanzar  $1000 A m^{-2}$  en la velocidad de la REH ( $\eta_{1000}$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v$ ), para a) sustrato sin electrodepositos y b) sustrato con óxidos de Re.

En el código de colores de las curvas en la figura, el número “1” se refiere al electrolito con  $0.02 mol dm^{-3} ReO_4^-$ , y el número “2” se refiere al electrolito con  $0.04 mol dm^{-3} ReO_4^-$ . La letra que acompaña al número indica la condición de proceso, refiriéndose “A” a una densidad de corriente  $j_c = 10 A m^{-2}$ , mientras que la letra “B” se refiere a una densidad de corriente  $j_c = 50 A m^{-2}$ .

### 4.3.3 Conclusiones.

Se concluye de la Etapa III lo siguiente:

- i.** Los materiales electrodepositados de óxidos de renio en forma de islas mostraron un comportamiento electrocatalítico de la REH en función de su composición química y características morfológicas, el cual es comparable con el comportamiento de electrodos planos uniformes de Re y Au reportados en la literatura.
- ii.** La relación de especies químicas de óxido de renio en el electrodepósito (Re(VII)/Re(IV)) mostró tener incidencia sobre el proceso de electrocatalisis de la REH. A una mayor abundancia relativa de la especie Re(VII) es posible esperar una mayor velocidad de la REH en comparación a la velocidad generada por la especie Re (IV). De esta manera, se postularon dos posibles mecanismos de electrocatalisis que dependen de la especie dominante en la superficie del material electrodepositado. El primer mecanismo se presentó en la ecuaciones químicas 11 a 14 donde se infiere que la especie Re(IV) es dominante, mientras que en las ecuaciones químicas 15 a 19 se presenta el segundo mecanismo donde se considera al Re(VII) como especie dominante.
- iii.** El comportamiento electrocatalítico de los materiales electrodepositados está ligado a la concentración de Re y la morfología del electrodepósito. Dado esto, se encontró que el material electrodepositado a una concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  de  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  con una densidad de corriente de  $10 \text{ A m}^{-2}$  presentó las mejores propiedades frente a la electrocatalisis de la REH ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). En función del parámetro  $\eta_{1000}$  (sobrepotencial para alcanzar  $1000 \text{ A m}^{-2}$  de la REH), se observa una mejora entre el 17% y 32% en relación con los otros tres materiales electrodepositados.
- iv.** De los análisis por ciclo voltametría de los materiales electrodepositados a una concentración del ión  $\text{ReO}_4^-$  de  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  con una densidad de corriente de 10 y  $50 \text{ A m}^{-2}$ , se encontró que estos electrodepósitos pueden intercalar protones (iones  $\text{H}^+$ ). Este comportamiento, además de contribuir a un mejor comportamiento frente a la REH, puede abrir la posibilidad para el uso del electrodepósito como material de soporte para un mejor desempeño de óxidos de Mo y W en aplicaciones electrocrómicas.

# CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

## 5.1 Conclusiones

El presente trabajo de investigación aporta conocimiento importante sobre la producción de óxidos de Renio a partir de materias primas locales, mediante electrodeposición pulsada en medio alcalino y su comportamiento electroquímico en la electrocatálisis de la reacción  $H^+/H_2$ . Las condiciones de proceso estudiadas permitieron obtener en forma rápida y sencilla, materiales con la capacidad de mejorar la velocidad de la REH que eventualmente podrían ser evaluados en dispositivos, tales como, las celdas de combustible o celdas fotoelectroquímicas. En forma específica, se derivan del trabajo de investigación las siguientes conclusiones:

- i.** Fue posible electrodepositar óxidos de renio a partir de un electrolito alcalino de perrenato de amonio ( $NH_4ReO_4$ ) disuelto en solución acuosa. La técnica de producción mostró ser rápida ( $\sim$ min) y sencilla (temperatura ambiente y sin mayores requerimientos técnicos). A pesar de la presencia de la reacción de evolución de hidrógeno (REH) durante el proceso, que disminuye la eficiencia farádica, los electrodepósitos mostraron cristalinidad y adherencia al sustrato.
- ii.** Se estudió el mecanismo de electrodeposición del ión perrenato ( $ReO_4^-$ ) en medio alcalino a temperatura ambiente mediante VC, SEM y TEM, lo que permitió proponer un bosquejo de las reacciones y secuencia que dan origen al material electrodepositado. Este mecanismo está influenciado por la presencia de la reacción paralela de hidrógeno (REH) y permite explicar la presencia en el material electrodepositado de las especies Re(IV) y Re (VI) en forma de  $ReO_2$  y  $ReO_3$ , respectivamente.
- iii.** Se logró establecer la incidencia de los parámetros de proceso (densidad de corriente pulsante y concentración del ión  $ReO_4^-$ ) sobre la morfología, composición química elemental y estructura del material electrodepositado basado en óxidos de Re sobre sustrato de ITO. Los materiales electrodepositados presentaron una reducción en la transparencia del sustrato entre un 4-16%, morfología en forma de islas con tamaños de grano entre 200-500 nm y rugosidad promedio entre 10-30 nm. En promedio, la concentración de Re varió entre un 5-10% (tomando como base la composición del ITO), el cuál se encuentra en forma de Re(IV), Re(VI) y Re(VII); la estructura cristalina observada se atribuyó al compuesto generado por la especie Re(VII) ( $H(ReO_4)H_2O$ ).
- iv.** Se examinó la influencia de la morfología, composición química y estructura de los electrodepósitos sobre la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ). Se encontró que el material electrodepositado a una concentración del ión  $ReO_4^-$  de  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  con una densidad de corriente de  $10 \text{ A m}^{-2}$  (tamaño de grano  $\sim$ 515 nm, rugosidad promedio  $\sim$ 24 nm y  $\sim$ 7% de Re distribuidos en 67% Re(VII) y 33% Re(IV)), generó las mejores propiedades frente a la electrocatálisis de la REH ( $H^+/H_2$ ). Dicho comportamiento fue comparable en el orden de magnitud al comportamiento de electrodos planos uniformes de Re y Au reportados en la literatura ( $j_0 \sim 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ ).

## 5.2 Trabajos Futuros

Considerando el alcance del presente trabajo de tesis doctoral es posible establecer las siguientes líneas de trabajo futuro que permitan aprovechar los resultados y análisis desarrollados:

- i.** Optimizar las condiciones de electrodeposición con variación periódica de la corriente, de tal manera que se establezcan parámetros para la obtención de materiales “a medida” (tailored) con propiedades controladas para la electrocatálisis de la REH. En relación a este punto, es recomendable incrementar la concentración del ión perrenato en el electrolito a un valor cercano a  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^-$ , manteniendo la densidad de corriente de la electrodeposición ( $j_c$ ) entre  $10$  y  $50 \text{ A m}^{-2}$ .
- ii.** Diseñar y construir celdas de combustible o celdas fotoelectroquímicas con el uso de óxidos de renio obtenidos mediante electrodeposición para evaluar su comportamiento en servicio y durabilidad.
- iii.** Estudiar la electrodeposición de óxidos de Re en conjunto con óxidos de Ti, W o Mo, en función de generar materiales compuestos semiconductores, electrocatalíticos y con la capacidad de intercalar iones en su estructura ( $\text{H}^+$  o  $\text{Li}^+$ ).
- iv.** Desarrollar un dispositivo (ventana inteligente o celda fotoelectroquímica) empleando electrodos obtenidos por electrodeposición pulsada de óxidos de Re en conjunto con óxidos de Ti, W o Mo. Lo anterior con el objetivo de desarrollar electrodos que permitan incorporar el comportamiento electrocatalítico de los óxidos de Re.

# RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

Cómo parte del desarrollo de la presente tesis doctoral se han generado los siguientes resultados agrupados en dos ítems:

## I. Formación de Capacidades

- ❖ Se contribuyó a la formación y perfeccionamiento de las habilidades necesarias para proponer y conducir investigación aplicada con un alto nivel científico y tecnológico.
- ❖ Se contribuyó al establecimiento de una nueva línea de investigación en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile relacionada con la electrodeposición pulsada de materiales basados en óxidos de transición con potenciales aplicaciones en electrocatalisis.

## II. Producción Científica

- ❖ Publicaciones en revistas internacionales con indexación ISI (ver Anexo F).
  1. **A. Vargas-Uscategui**, E. Mosquera, L. Cifuentes. *Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides*. Materials Letters 94 (2013) 44-46.
  2. **A. Vargas-Uscategui**, E. Mosquera, L. Cifuentes. *Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte*. Electrochimica Acta 109 (2013) 283-290.
  3. **A. Vargas-Uscategui**, E. Mosquera, J. M. López-Encarnación, B. Chornik, R. S. Katiyar, L. Cifuentes. *Characterization of Rhenium Compounds Obtained by Electrochemical Synthesis after Aging Process*. Acta Materialia (2014) Sometido.
  4. **A. Vargas-Uscategui**, E. Mosquera, M. Flores, B. Chornik, L. Cifuentes. *Pulse current electrodeposition of rhenium oxides: surface structure and electrochemical properties*. En preparación (2014).
- ❖ Resumen en evento internacional.
  1. **A. Vargas-Uscategui**, L. Cifuentes. *Pulsed Electrodeposition of Rhenium – Rhenium Oxide on Tin-doped Indium Oxide*. 223<sup>rd</sup> meeting of The Electrochemical Society (223<sup>rd</sup> ECS Meeting). Toronto, Ontario, Canada | May 12 – 17, 2013.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] ZERBINO, J.O., CASTRO LUNA, A.M., ZINOLA, C.F., MÉNDEZ, E. y MARTINS, M.E. 2002. Electrochemical and optical study of rhenium layers formed on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521(1-2):168–174.
- [2] GEORG NADLER, H. y STARCK, H.C. 2005. Rhenium and Rhenium Compounds. En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Alemania. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 7–9.
- [3] CASAS, J.M., SEPÚLVEDA, E., BRAVO, L. y CIFUENTES, L. 2012. Crystallization of sodium perrhenate from  $\text{NaReO}_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solutions at 298K. *Hydrometallurgy* 113-114:192–194.
- [4] POLYAK, D. 2012. Rhenium - 2013 Minerals Yearbook. US Geological Survey (January 2013):62.1 – 62.5.
- [5] KHOLMOGOROV, A. y KONONOVA, O. 2005. Processing mineral raw materials in Siberia: ores of molybdenum, tungsten, lead and gold. *Hydrometallurgy* 76(1-2):37–54.
- [6] AMER, A. 2008. The hydrometallurgical extraction of rhenium from copper industrial wastes. *JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 60(8):52–54.
- [7] JUNEJA, J.M., SINGH, S. y BOSE, D.K. 1996. Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy* 41(2-3):201–209.
- [8] ABISHEVA, Z.S. y ZAGORODNYAYA, A.N. 2002. Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan. *Hydrometallurgy* 63(1):55–63.
- [9] CAO, Z., ZHONG, H., QIU, Z., LIU, G. y ZHANG, W. 2009. A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy* 99(1-2):2–6.
- [10] GIADDUI, T., EARWAKER, L.G., FORCEY, K.S., AYLETT, B.J. y HARDING, I.S. 1996. A study on the metallisation and stabilisation of porous silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 113(1-4):201–204.
- [11] THOMAS, J., HOFMAN, D., KLEINT, C., SCHUMANN, J. y WETZIG, K. 2002. Nanostructure and thermoelectric properties of  $\text{ReSi}_{2+/-x}$  thin films. *Analytical and bioanalytical chemistry* 374(4):695–8.
- [12] IVANENKO, L., SHAPOSHNIKOV, V.L., FILONOV, A.B., MIGAS, D.B., BEHR, G., SCHUMANN, J., VINZELBERG, H. y BORISENKO, V.E. 2002. Transport properties of semiconducting rhenium silicide. *Microelectronic Engineering* 64(1-4):225–232.
- [13] SHAPOSHNIKOV, V.L., KRIVOSHEEVA, A. V., IVANENKO, L.I., FILONOV, A.B., BORISENKO, V.E., REBIEN, M., HENRION, W., MIGAS, D.B., MIGLIO, L., BEHR, G. y SCHUMANN, J. 2004. Structural, electronic and optical properties of semiconducting rhenium silicide. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(3):303–312.

- [14] FILONOV, A.B. 2005. The transport and thermoelectric properties of semiconducting rhenium silicide. *Semiconductors* 39(4):395–399.
- [15] LISUNOV, K.G., VINZELBERG, H., ARUSHANOV, E. y SCHUMANN, J. 2011. Variable-range hopping conduction and metal–insulator transition in amorphous  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  thin films. *Semiconductor Science and Technology* 26(9):095001.
- [16] LEEM, D.-S., KIM, S.-Y., LEE, J.-H. y KIM, J.-J. 2009. High efficiency p-i-n top-emitting organic light-emitting diodes with a nearly Lambertian emission pattern. *Journal of Applied Physics* 106(6):063114.
- [17] LUO, J., XIAO, L., CHEN, Z., QU, B. y GONG, Q. 2010.  $\text{ReO}_x$  charge injection/blocking layers in organic electronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43(38):385101.
- [18] PRAMANN, A. y RADEMANN, K. 2001. Photoelectron spectroscopy of  $\text{ReO}_2^-$  and  $\text{ReO}_3^-$ . *Chemical Physics Letters* 343(1-2):99–104.
- [19] CAZZANELLI, E., CASTRIOTA, M., MARINO, S., SCARAMUZZA, N., PURANS, J., KUZMIN, A., KALENDAREV, R., MARIOTTO, G. y DAS, G. 2009. Characterization of rhenium oxide films and their application to liquid crystal cells. *Journal of Applied Physics* 105(11):114904.
- [20] NADLER, H.G. 1997. Rhenium. En: HABASHI, F. (Ed.). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Alemania. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 1491-1501.
- [21] MOL, J.C. 1999. Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts. *Catalysis Today* 51(2):289–299.
- [22] RUSSELL, A.M. y LEE, K.L. 2005. Cr, Mo and W – Mn, Tc and Re. En: *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. Estados Unidos. John Wiley & Sons, Inc. pp. 221-258.
- [23] KARAN, H.I., SASAKI, K., KUTTIYIEL, K., FARBEROW, C. A., MAVRIKAKIS, M. y ADZIC, R.R. 2012. Catalytic Activity of Platinum Monolayer on Iridium and Rhenium Alloy Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis* 2(5):817–824.
- [24] TAYAL, J., RAWAT, B. y BASU, S. 2012. Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(5):4597–4605.
- [25] ESCOLASTICO, S., SEEGER, J., ROITSCH, S., IVANOVA, M., MEULENBERG, W. A y SERRA, J.M. 2013. Enhanced  $\text{H}_2$  separation through mixed proton-electron conducting membranes based on  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ . *ChemSusChem* 6(8):1523–32.
- [26] MUÑOZ, E.C., SCHREBLER, R.S., ORELLANA, M. A. y CÓRDOVA, R. 2007. Rhenium electrodeposition process onto p-Si(100) and electrochemical behaviour of the hydrogen evolution reaction onto p-Si/Re/0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 611(1-2):35–42.
- [27] MUÑOZ, E.C., SCHREBLER, R.S., GREZ, P.C., HENRÍQUEZ, R.G., HEYSER, C. A., VERDUGO, P. A. y MAROTTI, R.E. 2009. Rhenium electroless deposition on p-Si(100) from HF solutions under illumination: Hydrogen evolution reaction onto p-Si/Re systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 633(1):113–120.

- [28] YANG, X., KOEL, B.E., WANG, H., CHEN, W. y BARTYNSKI, R. A. 2012. Nanofaceted C/Re(1121): fabrication, structure, and template for synthesizing nanostructured model Pt electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *ACS nano* 6(2):1404–9.
- [29] CASTRIOTA, M., CAZZANELLI, E., DAS, G., KALENDAREV, R., KUZMIN, A., MARINO, S., MARIOTTO, G., PURANS, J. y SCARAMUZZA, N. 2007. Proton presence and motion in rhenium-oxide films and their application to liquid-crystalline cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 474(1):1–15.
- [30] BUENO, P.R. y GABRIELLI, C. 2009. Electrochemistry, Nanomaterials, and Nanostructures. En: LEITE, E.R. (Ed.). *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*. Estados Unidos. Springer. Pp. 81–149
- [31] ZHAO, Y., XIA, C., JIA, L., WANG, Z., LI, H., YU, J. y LI, Y. 2013. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(36):16498–16517.
- [32] BEHLING, N.H. 2013. Fuel Cells and the Challenges Ahead. En: *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs*, 1<sup>ra</sup> ed. Holanda. Elsevier B.V. pp. 8-35.
- [33] GRÄTZEL, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature* 414(6861):338–44.
- [34] LEWIS, N.S. 2013. An Integrated, Systems Approach to the Development of Solar Fuel Generators. *Electrochemical Society Interface* 22(2):43–49.
- [35] ERISMAN, J.W., SUTTON, M.A., GALLOWAY, J., KLIMONT, Z. y WINIWARTER, W. 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* 1(10):636–639.
- [36] LÁNG, G.G. y HORÁNYI, G. 2003. Some interesting aspects of the catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552:197–211.
- [37] YE, L., YOU, H., YAO, J. y SU, H. 2012. Water treatment technologies for perchlorate: A review. *Desalination* 298:1–12.
- [38] SHAHID, M., BIDIN, N., MAT, Y. y ULLAH, M.I. 2012. Production and Enhancement of Hydrogen From Water: A Review. *Journal of Energy Resources Technology* 134(3):034002.
- [39] WANG, H., CHU, D. y MILLER, E.L. 2013. Solar Fuel Production for a Sustainable Energy Future: from Sunlight and Electricity. *Electrochemical Society Interface* 22(2):69–71.
- [40] GAHLEITNER, G. 2013. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(5):2039–2061.
- [41] BRIMBLECOMBE, R., DISMUKES, G.C., SWIEGERS, G.F. y SPICCIA, L. 2009. Molecular water-oxidation catalysts for photoelectrochemical cells. *Dalton transactions* (43):9374–84.
- [42] TARASEVICH, M.R. y KORCHAGIN, O. V. 2013. Electrocatalysis and pH: A review. *Russian Journal of Electrochemistry* 49(7):600–618.

- [43] SZABÓ, S. y BAKOS, I. 1998. Study of rhenium deposition onto Pt surface with electrochemical methods. En: DELMON, B., JACOBS, P.A., Maggi, R., MARTENS, J.A., GRANGE, P., y PONCELET, G. (Eds.). Preparation of Catalysts VII, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Bélgica. Elsevier Science B.V. pp. 269–276.
- [44] SZABÓ, S. y BAKOS, I. 2001. Rhenium as an accelerator of iron corrosion. *Corrosion Science* 43(5):931–938.
- [45] PURANS, J., KUZMIN, A., CAZZANELLI, E. y MARIOTTO, G. 2007. Disorder-induced Raman scattering in rhenium trioxide (ReO<sub>3</sub>). *Journal of Physics: Condensed Matter* 19(22):226206.
- [46] GRANQVIST, C.G. 2002. Handbook of inorganic electrochromic materials, 2<sup>da</sup> ed. Holanda. Elsevier Science B. V. 650p.
- [47] HAHN, B.P. y STEVENSON, K.J. 2010. Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum–rhenium oxides. *Electrochimica Acta* 55(22):6917–6925.
- [48] VISWANADHAM, N., SHIDO, T. y IWASAWA, Y. 2001. Performances of rhenium oxide-encapsulated ZSM-5 catalysts in propene selective oxidation/ammoxidation. *Applied Catalysis A: General* 219(1-2):223–233.
- [49] BAI, M., LIU, Z., ZHOU, L., LIU, Z. y ZHANG, C. 2013. Preparation of ultrafine rhenium powders by CVD hydrogen reduction of volatile rhenium oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(2):538–542.
- [50] GHANASHYAM KRISHNA, M. y BHATTACHARYA, A.K. 2000. Growth of rhenium oxide thin films. *Solid State Communications* 116(11):637–641.
- [51] OHKUBO, M., FUKAI, K., KOHJI, M., IWATA, N. y YAMAMOTO, H. 2002. Preparation of conductive ReO<sub>3</sub> thin films. *Superconductor Science and Technology* 15(12):1778–1780.
- [52] MITRA, B., GAO, X., WACHS, I.E., HIRT, A.M. y DEO, G. 2001. Characterization of supported rhenium oxide catalysts: effect of loading, support and additives. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(6):1144–1152.
- [53] CHONG, Y.Y. y FAN, W.Y. 2013. Facile synthesis of single crystalline rhenium (VI) trioxide nanocubes with high catalytic efficiency for photodegradation of methyl orange. *Journal of colloid and interface science* 397:18–23.
- [54] PETROVICH, V., HAURYLAU, M. y VOLCHEK, S. 2002. Rhenium deposition on a silicon surface at the room temperature for application in microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical* 99(1-2):45–48.
- [55] ELIAZ, N. y GILEADI, E. 2008. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. En: VAYENAS, C.G., WHITE, R.E., y GAMBOA-ALDECO, M.E. (Eds.). Modern Aspects of Electrochemistry No. 42. Estados Unidos. Springer. Pp. 191–301.
- [56] NAOR, A., ELIAZ, N. y GILEADI, E. 2009. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 54(25):6028–6035.

- [57] NAOR-POMERANTZ, A., ELIAZ, N. y GILEADI, E. 2011. Electrodeposition of rhenium–tin nanowires. *Electrochimica Acta* 56(18):6361–6370.
- [58] DONG, S. y WANG, B. 1994. Electrochemical preparation of microelectrodes modified with non-stoichiometric mixed-valent molybdenum oxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 370(1-2):141–143.
- [59] OLIVEIRA, C.P., FREITAS, R.G., MATTOSO, L.H.C. y PEREIRA, E.C. 2008. Nanostructured materials synthesized using electrochemical techniques. En: EFTEKHARI, A. (Ed.). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Alemania. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 117–186
- [60] SZABÓ, S. y BAKOS, I. 2000. Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 492(2):103–111.
- [61] SCHREBLER, R., CURY, P., ORELLANA, M., GÓMEZ, H., CÓRDOVA, R. y DALCHIELE, E.A. 2001. Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode. *Electrochimica Acta* 46(28):4309–4318.
- [62] MÉNDEZ, E., CERDÁ, M.F., CASTRO LUNA, A.M., ZINOLA, C.F., KREMER, C. y MARTINS, M.E. 2003. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence. *Journal of Colloid and Interface Science* 263(1):119–132.
- [63] SCHREBLER, R., CURY, P., SUAREZ, C., MUNOZ, E., VERA, F., CORDOVA, R., GOMEZ, H., RAMOSBARRADO, J., LEINEN, D. y DALCHIELE, E. 2005. Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* 483(1-2):50–59.
- [64] HAHN, B.P., MAY, R.A. y STEVENSON, K.J. 2007. Electrochemical deposition and characterization of mixed-valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution. *Langmuir* 23(21):10837–45.
- [65] HORÁNYI, G. y BAKOS, I. 1994. Investigation of the electrodeposition and behaviour of Re layers by coupled radiochemical and electrochemical methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 378(1-2):143–148.
- [66] GÓMEZ, J., GARDIAZÁBAL, J.I., SCHREBLER, R., GÓMEZ, H. y CÓRDOVA, R. 1989. Electrochemical behaviour of rhenium in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 260(1):113–126.
- [67] SCHREBLER, R., GÓMEZ, H. y CÓRDOVA, R. 1989. The electrodeposition of rhenium species at the sub-monolayer level on a platinum electrode and its effect on formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta* 34(10):1405–1410.
- [68] BUSEY, R.H., GAYER, K.H., GILBERT, R.A. y BEVAN, R.B. 1966. Enthalpy and Free Energy of Formation of the Hexachlororhenate(IV) Ion and Its Enthalpy of Hydrolysis. *The Journal of Physical Chemistry* 70(8):2609–2613.
- [69] LASSNER, E., SCHUBERT, W.D. y WOLF, H.U. 1997. Tungsten. En: HABASHI, F. (Ed.). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Alemania. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 1329-1360.
- [70] YU, Z., JIA, X., DU, J. y ZHANG, J. 2000. Electrochromic WO<sub>3</sub> films prepared by a new electrodeposition method. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 64(1):55–63.

- [71] PAUPORTÉ, T. 2002. A Simplified Method for  $\text{WO}_3$  Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* 149(11):C539–C545.
- [72] PALYS, B., BORZENKO, M.I., TSIRLINA, G. A., JACKOWSKA, K., TIMOFEEVA, E. V. y PETRII, O. A. 2005. Raman spectroscopic evidence of the bronze-like recharging behavior for conducting films deposited from isopolytungstates. *Electrochimica Acta* 50(7-8):1693–1702.
- [73] MILCHEV, A. 2002. *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation And Growth*. 1<sup>ra</sup> ed. Estados Unidos. Kluwer Academic Publishers. 280p.
- [74] ERB, U. y AUST, K.T. 2007. *Electrodeposited Nanocrystalline Metals, Alloys, and Composites*. En: KOCH, C.C. (Ed.). *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*. 2<sup>da</sup> ed. Estados Unidos. William Andrew Publishing. pp. 235-292.
- [75] TSIRLINA, G.A., MIECZNIKOWSKI, K., KULESZA, P.J., BORZENKO, M.I., GAVRILOV, A.N., PLYASOVA, L.M. y MOLINA, I.Y. 2005. Electrochromic behavior of oxotungstates fabricated by means of cathodic electrocrystallization. *Solid State Ionics* 176(19-22):1681–1686.
- [76] APERADOR CHAPARRO, W., VERA LÓPEZ, E. y VARGAS USCATEGUI, A. 2010. Estudio de la resistencia a la corrosión electroquímica de electro-recubrimientos níquel/cobre obtenidos por corriente pulsante. *Ingeniería & Desarrollo - Universidad del Norte* 27:48–61.
- [77] CHENG, Y.H. y CHENG, S.Y. 2004. Nanostructures formed by Ag nanowires. *Nanotechnology* 15(1):171–175.
- [78] SHIRLEY, D. 1972. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B* 5(12):4709–4714.
- [79] WAGNER, C.D., RIGSS, W.M., DAVIS, L.E. y MOULDER, J.F. 1979. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Estados Unidos. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division. 190p.
- [80] MATVEEVA, E. 2005. Electrochemistry of the Indium-Tin Oxide Electrode in 1 M NaOH Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* 152(9):H138–H145.
- [81] PLYASOVA, L.M., MOLINA, I.Y., KUSTOVA, G.N., LITVAK, G.S., NIZOVSKII, A.I. y GAVRILOV, A.N. 2009. Formation of  $\text{WO}_3$  from various precursors. *Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 3(6):869–875.
- [82] HORCAS, I., FERNÁNDEZ, R., GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M., COLCHERO, J., GÓMEZ-HERRERO, J. y BARO, A.M. 2007. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *The Review of scientific instruments* 78(1):013705.
- [83] ABRAMOFF, M.D., MAGALHAES, P.J. y RAM, S.J. 2004. Image processing with ImageJ. *Biophotonics International* :36–42.
- [84] BARD, A.J. y FAULKNER, L.R. 2001. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2<sup>da</sup> ed. Estados Unidos. John Wiley & Sons, Inc. 850p.
- [85] MARIN, D., MEDICUTI, F. y TELJEIRO, C. 1994. An Electrochemistry Experiment: Hydrogen Evolution Reaction on Different Electrodes. *Journal of Chemical Education* 71(11):A277.

- [86] HUBBARD, A.T., ISHIKAWA, R.M. y KATEKARU, J. 1978. Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 86(2):271–288.
- [87] MARINKOVIĆ, N.S., MARKOVIĆ, N.M. y ADŽIĆ, R.R. 1992. Hydrogen adsorption on single-crystal platinum electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 330(1-2):433–452.
- [88] JERKIEWICZ, G. 2010. Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption. Part 1: Under-potential Deposition of Hydrogen. *Electrocatalysis* 1(4):179–199.
- [89] MÖLLER, H. y PISTORIUS, P.. 2004. The electrochemistry of gold–platinum alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(2):243–255.
- [90] VAN DER NIET, M.J.T.C., GARCIA-ARAEZ, N., HERNÁNDEZ, J., FELIU, J.M. y KOPER, M.T.M. 2013. Water dissociation on well-defined platinum surfaces: The electrochemical perspective. *Catalysis Today* 202:105–113.
- [91] CHATENET, M., AUROUSSEAU, M., DURAND, R. y ANDOLFATTO, F. 2003. Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis: comparison with pure platinum. *Journal of The Electrochemical Society* 150(3):D47.
- [92] POURBAIX, M. 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. Francia. Gauthier-Villars, 644.
- [93] GREENWOOD, N.N. y EARNSHAW, A. 1997. Chemistry of the Elements. 2<sup>da</sup> ed. Inglaterra. Butterworth-Heinemann Ltd.. 1600p.
- [94] BURKE, L.D. y NUGENT, P.F. 1997. The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bulletin* 30(2):43–53.
- [95] SONG, C. y ZHANG, J. 2008. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. En: ZHANG, J. (Ed.). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. Estados Unidos. Springer. Pp. 89–134.
- [96] COLAITIS, D. y LÉCAILLE, C. 1972. Etude par microscopie electronique de la transition polymorphique  $\text{ReO}_2$  monoclinique -  $\text{ReO}_2$  orthorhombique. *Materials Research Bulletin* 7(5):369–380.
- [97] COLAÏTIS, D., LEBAS, D. y LÉCAILLE, C. 1973. Observations par microscopie electronique de fautes ordonnees dans l'oxyde  $\text{ReO}_2$  monoclinique liees a la transformation structurale  $\text{Re}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ReO}_2$ . *Materials Research Bulletin* 8(10):1153–1164.
- [98] COLAITIS, D., LÉCAILLE, C. y LEBAS, D. 1974. Etude par microscopie electronique de l'oxydation de l'hydrate  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Materials Research Bulletin* 9(3):211–221.
- [99] RAO, C.N.R., VIVEKCHAND, S.R.C., BISWAS, K. y GOVINDARAJ, A. 2007. Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Transactions* (34):3728–49.
- [100] GHOSH, S., BISWAS, K. y RAO, C.N.R. 2007. Core-shell nanoparticles based on an oxide metal:  $\text{ReO}_3@Au$  (Ag) and  $\text{ReO}_3@SiO_2$  ( $\text{TiO}_2$ ). *Journal of Materials Chemistry* 17(23):2412.

- [101] YURKOV, G.Y., KOZINKIN, A. V., KOKSHAROV, Y. A., FIONOV, A.S., TARATANOV, N. A., VLASENKO, V.G., PIROG, I. V., SHISHILOV, O.N. y POPKOV, O. V. 2012. Synthesis and properties of rhenium–polyethylene nanocomposite. *Composites Part B: Engineering* 43(8):3192–3197.
- [102] VARGAS-USCATEGUI, A., MOSQUERA, E. y CIFUENTES, L. 2013. Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides. *Materials Letters* 94:44–46.
- [103] CORRÊA, H.P.S., CAVALCANTE, I.P., MARTINEZ, L.G., ORLANDO, C.G.P. y ORLANDO, M.T.D. 2004. Refinement of monoclinic  $\text{ReO}_2$  structure from XRD by Rietveld method. *Brazilian Journal of Physics* 34(3b):1208–1210.
- [104] VARGAS-USCATEGUI, A., MOSQUERA, E. y CIFUENTES, L. 2013. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* 109:283–290.
- [105] CIFUENTES, L., CRISÓSTOMO, G. y CASAS, J.M. 2011. Rhenium cementation on zinc in aqueous acidic solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 120(2):97–101.
- [106] VARGAS-USCATEGUI, A., MOSQUERA, E., LÓPEZ-ENCARNACIÓN, J.M., CHORNIK, B., KATIYAR, R.S. y CIFUENTES, L. 2013. Characterization of rhenium compounds obtained by electrochemical synthesis after aging process. *Acta Materialia* :Submitted.
- [107] KOMIYAMA, M., OGINO, Y., AKAI, Y. y GOTO, M. 1983. X-ray photoelectron spectroscopic studies of unsupported and supported rhenium using argon-ion bombardment. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 79(12):1719–1728.
- [108] BABU, K.M. y MUCALO, M.R. 2003. XPS studies of freshly prepared rhenium nanoparticle dispersions from hydrazinium hydrate and borohydride reduction of hexachlororhenate solutions. *Journal of Materials Science Letters* 22(24):1755–1757.
- [109] MUCALO, M.R. y BULLEN, C.R. 2001. Rhenium-based hydrosols: preparation and properties. *Journal of colloid and interface science* 239(1):71–77.
- [110] CIMINO, A., DE ANGELIS, B.A., GAZZOLI, D. y VALIGI, M. 1980. Photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetry (TG) of pure and supported rhenium oxides 1. Pure rhenium compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 460(1):86–98.
- [111] MAJID, C.A. y HUSSAIN, M.A. 1995. Structural transformations in polycrystalline rhenium trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56(2):255–259.
- [112] NAKAMOTO, K. 2009. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6<sup>ta</sup> ed. Estados Unidos. John Wiley & Sons, Inc.. 419p.
- [113] PURANS, J., KUZMIN, A., KALENDAREV, R., CAZZANELLI, E. y CASTRIOTA, M. 2006. Structural characterization of mixed Ta–Re oxide films. *Solid State Ionics* 177(19-25):1887–1891.
- [114] LEFTHERIOTIS, G. y YIANOULIS, P. 2008. Development of electrodeposited  $\text{WO}_3$  films with modified surface morphology and improved electrochromic properties. *Solid State Ionics* 179(38):2192–2197.

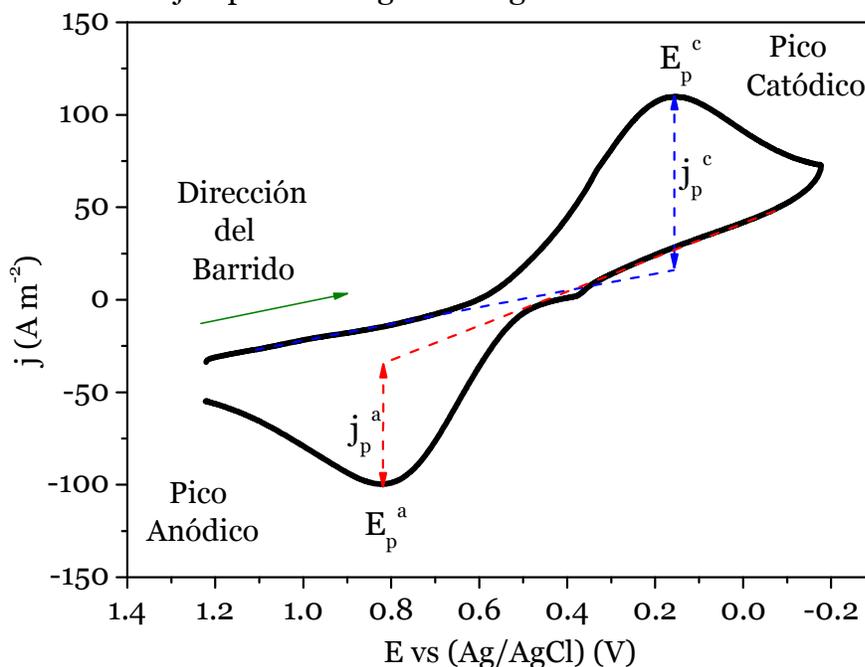
- [115] SONG, W., SO, S.K. y CAO, L. 2001. Angular-dependent photoemission studies of indium tin oxide surfaces. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 72(3):361–365.
- [116] OKAL, J. y BARAN, J. 2001. Laser Raman Characterization of Oxidized Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effect of Calcination Temperature. *Journal of Catalysis* 203(2):466–476.
- [117] TYSOE, W.T., ZAERA, F. y SOMORJAI, G.A. 1988. An XPS study of the oxidation and reduction of the rhenium-platinum system under atmospheric conditions. *Surface Science* 200(1):1–14.
- [118] SHPIRO, E.S., AVAEV, V.I., ANTOSHIN, G. V., RYASHENTSEVA, M.A. y MINACHEV, K.M. 1978. XPS studies of the rhenium state in supported Re catalysts. *Journal of Catalysis* 55(3):402–406.
- [119] OKAL, J., TYLUS, W. y KEPINSKI, L. 2004. XPS study of oxidation of rhenium metal on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. *Journal of Catalysis* 225(2):498–509.
- [120] GUERFI, A., PAYNTER, R.W. y DAO, L.H. 1995. Characterization and Stability of Electrochromic MoO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* 142(10):3457–3464.
- [121] YU, H.Y., FENG, X.D., GROZEA, D., LU, Z.H., SODHI, R.N.S., HOR, A-M. y AZIZ, H. 2001. Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides. *Applied Physics Letters* 78(17):2595.
- [122] THOGERSEN, A., REIN, M., MONAKHOV, E., MAYANDI, J. y DIPLAS, S. 2011. Elemental distribution and oxygen deficiency of magnetron sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics* 109(11):113532.
- [123] NUNES DE CARVALHO, C., BOTELHO DO REGO, A.M., AMARAL, A., BROGUEIRA, P. y LAVAREDA, G. 2000. Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium–tin oxide films. *Surface and Coatings Technology* 124(1):70–75.
- [124] WI, J.-H., WOO, J.-C., UM, D.-S., KIM, J. y KIM, C.-I. 2010. Surface properties of etched ITO thin films using high density plasma. *Thin Solid Films* 518(22):6228–6231.
- [125] VIDHYA, V.S., MALATHY, V., BALASUBRAMANIAN, T., SAAMINATHAN, V., SANJEEVIRAJA, C. y JAYACHANDRAN, M. 2011. Influence of RF power on the growth mechanism, preferential orientation and optoelectronic properties of nanocrystalline ITO films. *Current Applied Physics* 11(3):286–294.
- [126] CHEN, A., ZHU, K., ZHONG, H., SHAO, Q. y GE, G. 2013. A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*
- [127] SZÖRÉNYI, T., LAUDE, L.D., BERTÓTI, I., KÁNTOR, Z. y GERETOVSKY, Z. 1995. Excimer laser processing of indium-tin-oxide films: An optical investigation. *Journal of Applied Physics* 78(10):6211.
- [128] MORTERRA, C., ZECCHINA, A., COSTA, G., ZSOLDOS, Z., BECK, A. y GUCZI, L. 1989. XPS and FTIR Investigation of  $\gamma$ -Alumina Supported Catalysts Derived from H<sub>3</sub>Re<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> and NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>: A Comparative Study. *Studies in Surface Science and Catalysis* 48:955–964.

- [129] PURVIS, K.L., LU, G., SCHWARTZ, J. y BERNASEK, S.L. 2000. Surface Characterization and Modification of Indium Tin Oxide in Ultrahigh Vacuum. *Journal of the American Chemical Society* 122(8):1808–1809.
- [130] HO, S.-I., WHELAN, D.P. y RAJESHWAR, K. 1988. Electrocatalytic Modification of Indium Tin Oxide Electrode Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society* 135(6):1452–1457.
- [131] GREEF, R., PEAT, R., PETER, L.M., PLETCHER, D. y ROBINSON J. 2001. Instrumental methods in electrochemistry. Inglaterra. Woodhead Publishing. 443p.
- [132] CAMPBELL, F.W., BELDING, S.R., BARON, R., XIAO, L. y COMPTON, R.G. 2009. The Hydrogen Evolution Reaction at a Silver Nanoparticle Array and a Silver Macroelectrode Compared: Changed Electrode Kinetics between the Macro- and Nanoscales. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(33):14852–14857.
- [133] VALIEV, M., BYLASKA, E.J., GOVIND, N., KOWALSKI, K., STRAATSMA, T.P., VAN DAM, H.J.J., WANG, D., NIEPLOCHA, J., APRA, E., WINDUS, T.L. y DE JONG, W.A. 2010. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications* 181(9):1477–1489.
- [134] PERDEW, J.P. y WANG, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* 45(23):13244–13249.
- [135] ROY, L.E., HAY, P.J. y MARTIN, R.L. 2008. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation* 4(7):1029–1031.
- [136] FUNG, A.S., TOOLEY, P.A., KELLEY, M.J., KONINGSBERGER, D.C. y GATES, B.C. 1991. Cationic trirhenium rafts on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: characterization by x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 95(1):225–234.
- [137] WENDT, H., SPINACÉ, E. V, OLIVEIRA NETO, A. y LINARDI, M. 2005. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. *Química Nova* 28(6):1066–1075.
- [138] SANTOS, D.M.F., SEQUEIRA, C. A. C., MACCIÒ, D., SACCONI, A. y FIGUEIREDO, J.L. 2013. Platinum–rare earth electrodes for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(8):3137–3145.
- [139] PASHOVA, V.P., MIRKOVA, L.G., MONEV, M.H., NOWAK, P. y NAWRAT, G. 2011. Ni/Re-Co as electrocatalytic material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Bulgarian Chemical Communications* 43(1):64–68.

## ANEXOS

### Anexo A. Metodología Empleada para el Análisis de Picos en Ciclovoltogramas.

La ciclovoltametría es una técnica de barrido de potencial que se usa frecuentemente en el estudio de reacciones electroquímicas homogéneas o heterogéneas. Hoy en día esta técnica se emplea en el estudio de un gran número de sistemas. Lo anterior se debe, principalmente, a la posibilidad de extraer información cinética cuantitativa, a través de los diferentes formalismos matemáticos que se han desarrollado con el paso del tiempo mediante el uso de la segunda ley de Fick [84,131]. Mediante esta técnica se puede obtener un “espectro electroquímico” que indica los potenciales en los que ocurren reacciones electroquímicas, además se puede variar la tasa de barrido de potencial para obtener información sobre la reversibilidad de las reacciones. No obstante, desde el punto de vista matemático, aún es complicado traducir en expresiones analíticas los mecanismos de reacción electroquímica que, generalmente, pueden involucrar diferentes pasos de reacciones homogéneas o heterogéneas. A pesar de esto, la práctica usual en el análisis de los voltamogramas consiste en la determinación de los valores que caracterizan los picos catódico y anódico (potencial pico –  $E_p$ , y densidad de corriente pico –  $j_p$ ), para cada condición de velocidad de barrido ( $v$ ). Este procedimiento se representa a manera de ejemplo en la siguiente figura:



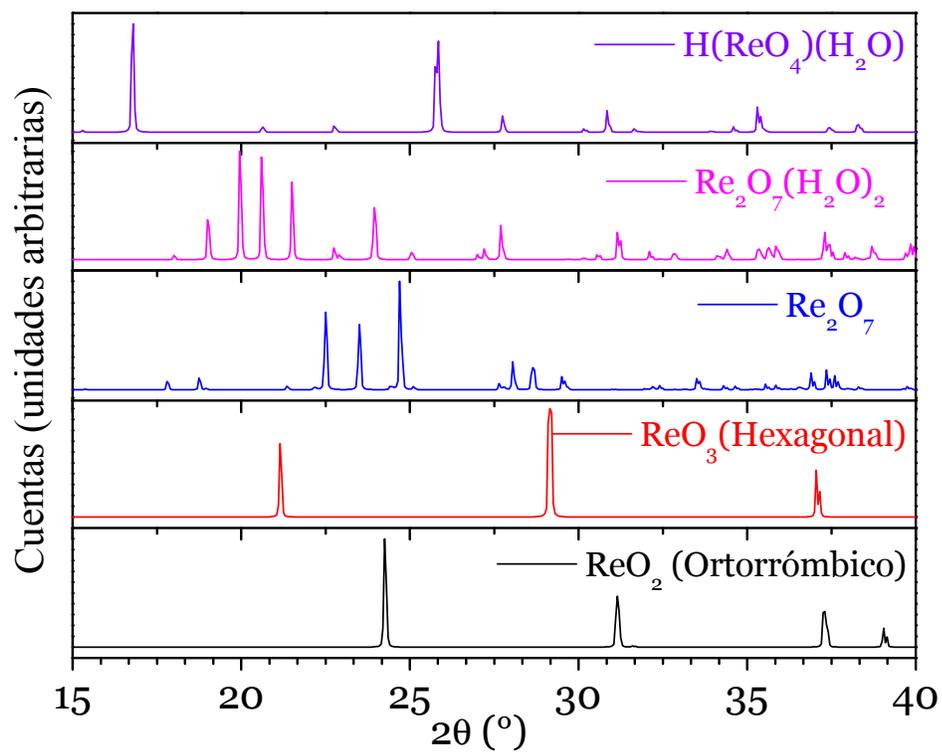
De acuerdo a lo anterior, y considerando que las curvas de los ciclovoltogramas presentan un perfil gaussiano, es posible ajustar este tipo de curvas con la ayuda de diferentes paquetes computacionales. En este caso en particular, se empleó la herramienta de análisis de picos del software OriginPro v. 8.1. Esta herramienta permite reproducir los datos experimentales de un ciclovoltograma usando curvas Gaussianas-Lorenzianas, permitiendo a su vez minimizar el error en la determinación de los valores  $E_p$  y  $j_p$ . Con este procedimiento se hace posible diferenciar la contribución de dos o más reacciones sobre un pico o zona específica del voltamograma.

## **Anexo B.** Metodología para cálculos de Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

Los cálculos de teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés), se realizaron empleando un gradiente corregido de DFT sin restricción de spin cómo se presenta en el paquete NWChem [133]. Se empleó un funcional de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[134], y conjuntos base de doble numeración para todos los electrones con funciones “d” de polarización [135], excepto para el Re donde se usó un pseudopotencial escalar relativístico para representar el núcleo iónico de 60 electrones, y conjuntos base de doble numeración para los 15 electrones de valencia remanentes ( $5s^25p^66s^25d^5$ ). Estas elecciones estuvieron basadas en resultados de pruebas computacionales realizadas para el átomo de Re y la molécula de agua usando una variedad de funcionales de intercambio-correlación y/o conjuntos base. Las optimizaciones estructurales (es decir, parámetros atómicos y de la red) se realizaron usando técnicas basadas en gradientes sin restricciones de simetría impuestas. Los cálculos de los espectros Raman e infrarrojo se basaron en la metodología de análisis armónico y se emplearon modelos moleculares incluyendo entre 1 y 4 formulas de la estructura atómica del  $H(ReO_4)H_2O$ ; en los casos de Raman se usó un modelo lineal de respuesta lineal basado en la teoría de perturbación con el objetivo de especificar la luz incidente.

Los cálculos de DFT fueron realizados por el Dr. Juan M. Lopez-Encarnación (Chemical Science and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Estados Unidos)

**Anexo C.** Patrón de difracción calculado por DFT de diferentes óxidos de Re.



**Figura Suplementaria.** Patrón de difracción de diferentes compuestos oxidados de Re calculado por DFT.

**Anexo D.** Valores de la línea de fotoelectrón del Re reportados en la literatura.

Para efectos de comparación se reportan algunos de los valores representativos de la línea de fotoelectrón Re  $4f_{7/2}$ ; de igual manera, se muestran los valores de la energía de referencia usada en el espectro y del O 1s cuando son reportados. No obstante, es necesario mencionar que en este caso el espectro del O 1s no brinda información valiosa sobre la naturaleza de los óxidos de Re [117].

Especie	Estado de Oxidación	Re $4f_{7/2}$ (eV)	O 1s (eV)	Energía de Referencia (eV)	Referencia
Re (Polvo)	0	40.5		C 1s = 284.6	[119]
		40.7		C 1s = 285.0	[116]
Re (Lámina)	0	40.7		C 1s = 285.0	[116]
		40.5		C 1s = 285.0	[128]
		39.7		Pt $4f_{7/2}$ = 70.9	[117]
		40.0		C 1s = 284.6	[136]
Re (Electrodeposición)	0	40.4-40.6		C 1s = 285.0	[57]
ReO <sub>2</sub>	+4	42.5	531.8	C 1s = 285.0	[116]
		43.3		C 1s = 285.0	[128]
		42.5		Pt $4f_{7/2}$ = 70.9	[117]
		43.2		C 1s = 285.0	[118]
ReO <sub>2</sub> (Electrodeposición)	+4	42.2		C 1s = 284.8	[63]
		42.4-42.8		C 1s = 285.0	[57]
Re <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Electrodeposición)	+5	43.9-44.2		C 1s = 285.0	[57]
ReO <sub>3</sub>	+6	44.5		C 1s = 285.0	[116]
		44.9		Pt $4f_{7/2}$ = 70.9	[117]
		44.3		C 1s = 285.0	[118]
ReO <sub>3</sub> (Electrodeposición)	+6	45.8		C 1s = 284.8	[63]
		46.3-46.4		C 1s = 285.0	[57]
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+7	46.9	532.9	C 1s = 284.6	[119]
		46.9		C 1s = 285.0	[116]
		46.8	532.1	C 1s = 285.0	[128]
		46.7		Pt $4f_{7/2}$ = 70.9	[117]
		46.5		C 1s = 285.0	[118]
HReO <sub>4</sub> (Sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratado en H <sub>2</sub> , 500 °C)	+7	41.1		C 1s = 285.0	[118]
HReO <sub>4</sub> (Sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratado en vacío, 500 °C)	+7	43.4		C 1s = 285.0	[118]
HReO <sub>4</sub> (Sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratado en aire, 300 °C)	+7	45.7-46.0		C 1s = 285.0	[118]
HReO <sub>4</sub> (Sobre SiO <sub>2</sub> )	+7	45.9		C 1s = 285.0	[118]
HReO <sub>4</sub>	+7	46.4		C 1s = 284.8	[64]
NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	+7	46.0		C 1s = 285.0	[118]
		46.4	531.2	C 1s = 285.0	[107]

**Anexo E.** Valores de densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) de la REH reportados en la literatura para diferentes materiales.

Con el objetivo de comparar los valores de densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) de los materiales electrodepositados obtenidos, se presenta a continuación valores de referencia de otras investigaciones. Para la interpretación de estos valores, es importante considerar que estos valores están influenciados por la preparación de la superficie, las condiciones de temperatura, la velocidad de barrido y la relación de área de electrodo vs. volumen de electrolito, condiciones que generalmente no son reportadas minuciosamente.

Material	$j_0$ (A m <sup>-2</sup> )	Electrolito	$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	T (°C)	Referencia
Pt(111)	$3.98 \times 10^0$	0.1 mol dm <sup>-3</sup> HClO <sub>4</sub>	2.0	25.0	[28]
Pt/C/Re	$6.30 \times 10^0$	0.1 mol dm <sup>-3</sup> HClO <sub>4</sub>	2.0	25.0	[28]
Pd	$1.00 \times 10^1$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Pt	$8.00 \times 10^0$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Rh	$2.50 \times 10^0$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Ir	$2.00 \times 10^0$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Ni	$7.00 \times 10^{-2}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Au	$4.00 \times 10^{-2}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
W	$1.30 \times 10^{-2}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Nb	$1.50 \times 10^{-3}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Ti	$7.00 \times 10^{-4}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Cd	$1.50 \times 10^{-7}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Mn	$1.30 \times 10^{-7}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Tl	$1.00 \times 10^{-7}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Pb	$1.00 \times 10^{-8}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Hg	$0.50 \times 10^{-9}$	0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	--	--	[137]
Pt	$2.57 - 4.07 \times 10^1$	Ácido	--	--	[42]
Pd	$1.29 - 1.58 \times 10^1$	Ácido	--	--	[42]
Ir	$0.40 - 1.62 \times 10^0$	Ácido	--	--	[42]
Rh	$0.30 - 1.58 \times 10^0$	Ácido	--	--	[42]
Re	$7.24 \times 10^{-2}$	Ácido	--	--	[42]
Au	$0.31 - 31.60 \times 10^{-2}$	Ácido	--	--	[42]
Ni	$6.31 \times 10^{-2}$	Ácido	--	--	[42]
Pt	$3.98 \times 10^0$	Alcalino	--	--	[42]
Pd	$2.51 \times 10^0$	Alcalino	--	--	[42]
Rh	$1.01 \times 10^0$	Alcalino	--	--	[42]
Au	$2.00 - 3.98 \times 10^{-2}$	Alcalino	--	--	[42]
Ni	$1.00 \times 10^{-2}$	Alcalino	--	--	[42]
Pt	$1.03 \times 10^{-2}$	8 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0.5	25.0	[138]
Pt-Sm	$1.50 \times 10^1$	8 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0.5	25.0	[138]
Pt-Ho	$0.25 \times 10^1$	8 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0.5	25.0	[138]
Pt-Ce	$0.36 \times 10^1$	8 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0.5	25.0	[138]
Ni	$1.67 \times 10^{-1}$	6 mol dm <sup>-3</sup> KOH	25.0	25.0	[139]
Ni/Re <sub>87</sub> -Co <sub>7</sub>	$7.36 \times 10^0$	6 mol dm <sup>-3</sup> KOH	25.0	25.0	[139]
Ni/Re <sub>57</sub> -Co <sub>37</sub>	$2.63 \times 10^1$	6 mol dm <sup>-3</sup> KOH	25.0	25.0	[139]



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)

## Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides

Alejandro Vargas Uscategui<sup>a,\*</sup>, Edgar Mosquera<sup>b</sup>, Luis Cifuentes<sup>a</sup><sup>a</sup> Laboratorio de Electrometalurgia, Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile,

Tupper Avenida 2069, Santiago, Chile

<sup>b</sup> Laboratorio de Materiales a Nanoescala, Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile,

Tupper Avenida. 2069, Santiago, Chile

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 September 2012

Accepted 4 December 2012

Available online 10 December 2012

#### Keywords:

Rhenium

Rhenium oxide

Electrodeposition method

Transmission electron microscopy

### ABSTRACT

In this paper we present a study of electrodeposited nanocrystalline rhenium and rhenium oxides by transmission electron microscopy (TEM). The electrodeposition process was carried out using an alkaline aqueous electrolyte consisting of ammonium perrhenate dissolved in sodium hydroxide solution. The electrodeposited material showed a dendritic structure with no evidence of powder formation at the current density imposed on the system. TEM observations showed that metallic rhenium, rhenium (IV) oxide and rhenium (VI) oxide could coexist in the electrodeposited material.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Rhenium (Re) is a gray-colored metal, heavy, rare in nature, with some attractive characteristics that have proven useful in petrochemical industry, high temperature alloys, electrodes for fuel cells and military applications, among others [1]. The special features of Re and its compounds in these industries have shown that the production of Re and Re compounds, such as rhenium oxide, is very relevant.

In 2010, about 53% of the world production of rhenium and its compounds — as a byproduct from porphyry copper-molybdenum ores — was obtained in Chile [2]. Generally, the extraction methods of metallic rhenium from the ores comprise the production of perrhenate salts and perrhenic acid [3,4]. A subsequent production of rhenium (VII) oxide (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) involves the oxidation of metallic rhenium in air, while rhenium (VI) oxide (ReO<sub>3</sub>) can be formed by reducing rhenium (VII) oxide with carbon monoxide. Rhenium (IV) oxide (ReO<sub>2</sub>) is another stable compound that can be obtained as a laboratory reagent. Of these three oxides, ReO<sub>3</sub> is the most important one because of its high electronic conductivity (~10<sup>4</sup> S/cm) and the possibility of intercalated ions in its crystalline structure [5].

The rhenium oxides can be produced by several synthesis methods, but in the case of electrodeposition process, they can be obtained as intermediate species in the reduction pathway form perrhenate ions toward metallic rhenium in aqueous acidic media [6]. Some recent investigations have focused on producing and characterizing rhenium oxide and mixed molybdenum-

rhenium oxides covering gold, glassy carbon and indium-tin oxide from acidic perrhenate solutions [7,8].

For these reasons, the aim of this study is to generate knowledge about the electrodeposition of rhenium and rhenium oxide on a copper substrate. To our knowledge, the present study is the first one to use transmission electron microscopy to examine nanocrystalline rhenium and rhenium oxides obtained by electrodeposition.

Previously, the authors have carried out research on the spontaneous precipitation and crystallization of Re compounds [9,10].

### 2. Experimental details

Rhenium and rhenium oxides were prepared by electrodeposition from alkaline perrhenate electrolyte in a standard electrochemical cell. The test solution is described in Table 1. Reagent-grade Ammonium Perrhenate (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>) was provided by Moly-met S.A. and high purity sodium hydroxide (NaOH, Sharlau) was used. The electrolyte solution was prepared with ultrapure water (Barnstead, nanopure, 18 MΩ cm).

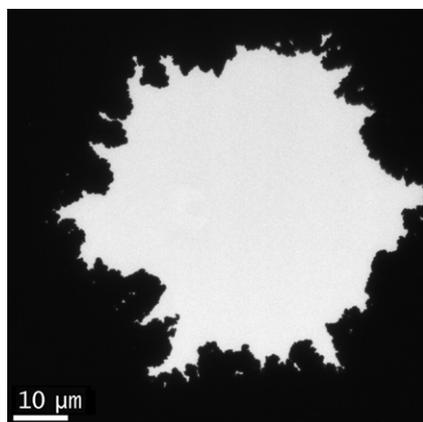
The electrodeposition was carried out in a standard two electrode cell (anode and cathode). Prior to electrodeposition, copper TEM grids, used like substrates, were cleaned by sonication in acetone for 15 min, followed by sonication and rinsing with ultrapure water. A platinum electrode was immersed in a 1:1 sulphonic solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [5M]–HNO<sub>3</sub> [5M]) for 60 s, then immersed in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 120 s and finally rinsed with ultrapure water. The Cu substrate was the cathode, with an apparent surface area of 13 mm<sup>2</sup>, whereas the Pt electrode was the anode, with an apparent surface area of 1 cm<sup>2</sup>. The anode–cathode

\* Corresponding author. Tel.: +56 2 978 4795/4222; fax: +56 2 699 4119.

E-mail addresses: [avargasusc@ing.uchile.cl](mailto:avargasusc@ing.uchile.cl) (A.V. Uscategui), [luicifue@cec.uchile.cl](mailto:luicifue@cec.uchile.cl) (L. Cifuentes).

**Table 1**  
Composition of the electrolyte solution.

NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> (mM)	NaOH (mM)	pH	t °(C)
125	10	13.3	25



**Fig. 1.** Morphology of rhenium and rhenium oxide electrodeposits.

separation was 24 mm. The copper substrate was copiously rinsed with ultrapure water after the electrodeposition process.

The galvanostatic electrodeposition was conducted with a 5 A–30 V GW rectifier (model GPC-3030D), which also allowed cell voltage measurement. The latter variable was monitored throughout the experiment and shown to be stable at  $3 \pm 0.15$  V during the electrodeposition experiment. The cell current was about 10 mA and was maintained to a total deposition charge of 36 C. The deposition took place at room temperature ( $25 \pm 0.2$  °C) under continuous bubbling of N<sub>2</sub> to eliminate the oxygen in the solution and stirring at 1200 rpm. Transmission electron microscopy (TEM) studies were carried out in a Tecnai F20 FEG-S/TEM operated at 200 kV, equipped with an Energy Dispersive X-ray analysis system (EDS). TEM observations were made on a freshly electrodeposited specimen.

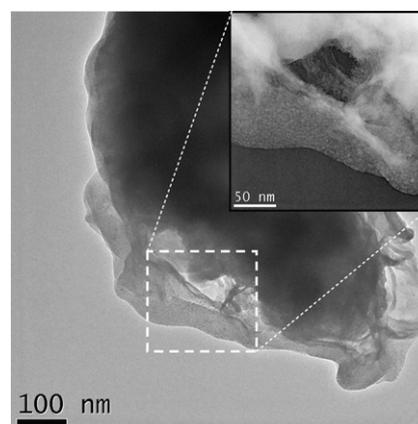
### 3. Results and discussion

Available reports regarding rhenium and rhenium oxide electrodeposition are related to the use of an aqueous acidic electrolyte (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> or HReO<sub>4</sub> dissolved in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [1,6,11,12], and in some cases preparing an electrolyte by dissolving metallic Re in hydrogen peroxide [7]. In contrast, in this report we show the possibility of obtaining rhenium and rhenium oxide from an alkaline aqueous electrolyte prepared by dissolving NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> in sodium hydroxide as shown in Fig. 1.

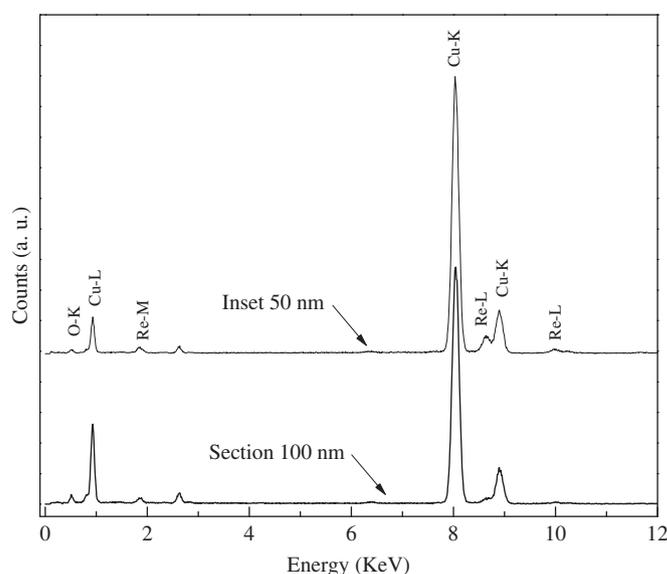
This figure shows a dendritic formation of the electrodeposit, which follows a hexagonal pattern due the honeycomb form of the copper TEM grid. The material exhibited black-color when observed by optical microscopy and a texture consistent with electrodeposition process with a parallel hydrogen reduction reaction. No precipitation of powder material was observed during the process, which took place with concurrent bubbling of hydrogen ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ) from the specimen surface.

Fig. 2 shows a blown up image of one of the dendrites observed in Fig. 1. An inset image allows to appreciate hemispherical formations over the dendritic material with a size between 3 nm and 6 nm, corresponding to a covering material on the dendritic surface.

The compositional analysis is obtained using EDS. Fig. 3 shows the EDS spectra of two zones (see Fig. 2) with evident peak at



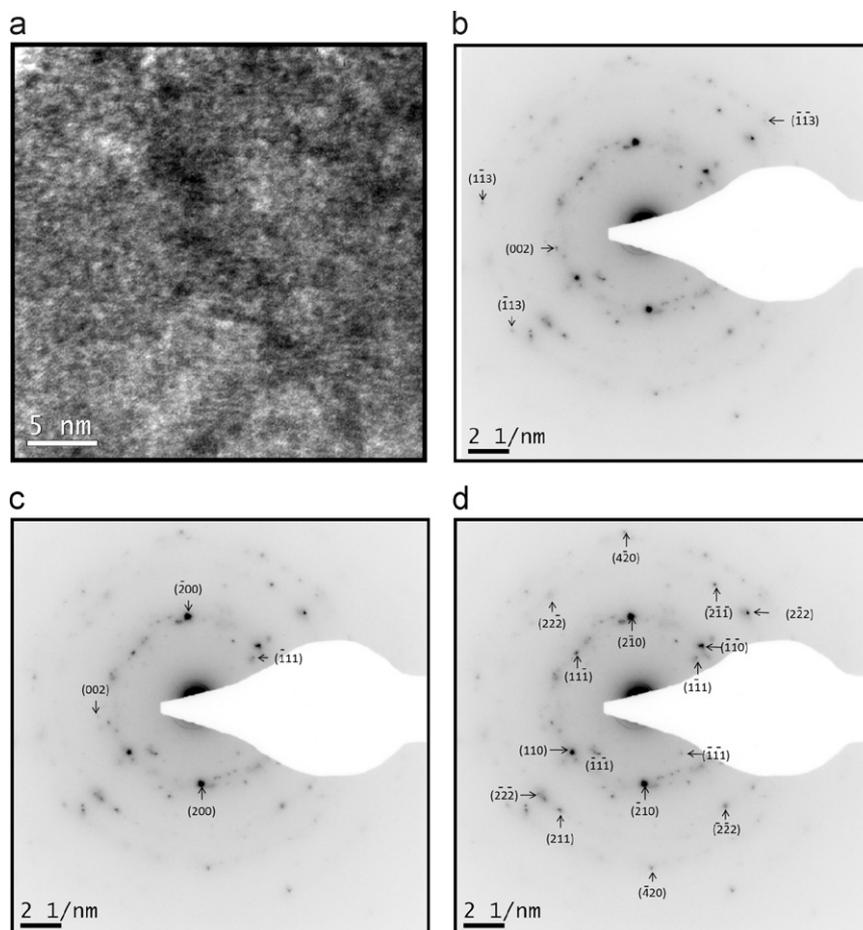
**Fig. 2.** Low magnification TEM image that shows the dendrite formation of the electrodeposited material. The dotted frame is shown magnified (inset) to reveal a contrast-inversion image of the selected area.



**Fig. 3.** EDS spectra of the electrodeposited material shown in Fig. 2. Section 100 nm refers to the EDS spectra of the image with 100 nm scale bar, while the inset 50 nm refers to the EDS spectra of the image with 50 nm scale bar.

8.046 keV corresponding to Cu-K $\alpha$  energy from the substrate material. Also, the EDS spectra shows the presence of O-K $\alpha$  (0.525 keV), Cu-L $\alpha$  (0.928 keV), Re-M $\alpha$  (1.843 keV), Re-L $\alpha$  (8.625 keV), Cu-K $\beta$  (8.905 keV), and Re-L $\beta$  (10.010 keV) with atomic percent of 97 wt% Re and 3 wt% O, section with scale-bar of 100 nm, without considering Cu peaks, while the section with scale-bar of 50 nm contains 77 wt% Re and 23 wt% O. These data suggest that the electrodeposited material corresponds to a mixture of rhenium and mixed-valence rhenium oxides, for example Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (77% wt Re–23% wt O), ReO<sub>3</sub> (80% wt Re–20% wt O) or ReO<sub>2</sub> (85% wt Re–25% wt O).

Fig. 4 shows a bright field (BF) TEM image of one dendrite of the electrodeposited material, which allows the observation of a crystalline formation. This zone was used to obtain the corresponding selected-area electron diffraction pattern (SAED) and to analyze the corresponding spots of major intensity. The analysis was carried out with the help of CaRIne Crystallography v. 3.1 software after reconstruction of the cell structure of Re (hexagonal structure–ICSD 43590), ReO<sub>2</sub> (orthorhombic structure–ICSD 24060) and ReO<sub>3</sub> (hexagonal structure–ICSD 202338). The analysis of the SAED pattern shows that the three considered structures could co-exist in the



**Fig. 4.** (a) BF-TEM image of the electrodeposited material; and SAED pattern analysis considering (b) Re (hexagonal structure), (c)  $\text{ReO}_2$  (orthorhombic structure) and (d)  $\text{ReO}_2$  (hexagonal structure).

electrodeposited material. Every condition of diffraction was examined with the consideration that the amount of misorientated crystals such that could produce rings in the SAED pattern was not enough, so that the electron beam only reach the Bragg condition with some crystals of the three materials in low symmetry zone axis. There was not enough evidence in the SAED pattern or in other observations to establish the presence of  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in the electrodeposited material.

According to the TEM observations on the zone near the edge of the dendrite of the electrodeposited material, it is possible to ascertain that the mechanism of electrocrystallization involves the reduction of Re (7+) from the  $\text{ReO}_4^-$  ions to metallic Re (0) throughout the successive reduction of  $\text{ReO}_3$  (6+) to  $\text{ReO}_2$  (4+) [13]. An overview of the electrodeposition mechanism is undergoing investigation and will be shown in future publications which will take in to account various electrochemical analyses.

#### 4. Conclusions

It is possible to electrodeposit rhenium and rhenium oxides from alkaline aqueous electrolyte without evident formation of powdery deposits. Despite the parallel hydrogen reduction reaction present during the electrodeposition, the electrodeposited material has shown a crystalline structure near the edge of the dendritic formation. It was possible to study the possible co-existing structures in the material through the use of transmission electron microscopy observations.

#### Acknowledgments

This research was supported financially by the CONICYT Chilean Research Agency via FONDECYT no. 111 0116 Project, headed by Prof. L. Cifuentes. Thanks are due to MOLYMET S.A. for providing the valuable  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  used in the present work. A. Vargas-Uscategui specially thanks CIMAT and the Materials Science Doctoral Program of the FCFM, Universidad de Chile for his Ph.D. scholarship. The authors acknowledge LabMet, Universidad de Chile (<http://www.labmet.cl/>), for HRTEM images.

#### References

- [1] Zerbino JO, Castro Luna AM, Zinola CF, Méndez E, Martins ME. *J Electroanal Chem* 2002;521:168–74.
- [2] Polyak D. *U.S. Geological Survey* 2012;62:1–5.
- [3] Kholmogorov A, Kononova O. *Hydrometallurgy* 2005;76:37–54.
- [4] Amer A. *JOM* 2008;60:52–4.
- [5] Cazzanelli E, et al. *J Appl Phys* 2009;105:114904.
- [6] Méndez E, Cerdá MF, Castro Luna AM, Zinola CF, Kremer C, Martins ME. *J Colloid Interface Sci* 2003;263:119–32.
- [7] Hahn BP, May RA, Stevenson KJ. *Langmuir* 2007;23:10837–45.
- [8] Hahn BP, Stevenson KJ. *Electrochim Acta* 2010;55:6917–25.
- [9] Cifuentes L, Crisóstomo G, Casas JM. *Miner Process Extr Metall* 2011;120:97–101.
- [10] Casas JM, Sepúlveda E, Bravo L, Cifuentes L. *Hydrometallurgy* 2012;113–114:192–4.
- [11] Horányi G, Bakos I. *J Electroanal Chem* 1994;378:143–8.
- [12] Schrebler R, Cury P, Orellana M, Gómez H, Córdova R, Dalchiele EA. *Electrochim Acta* 2001;46:4309–18.
- [13] Schrebler R, et al. *Thin Solid Films* 2005;483:50–9.



# Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte



Alejandro Vargas-Uscategui<sup>a,\*</sup>, Edgar Mosquera<sup>b</sup>, Luis Cifuentes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Electrometalurgia, Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper Av. 2069, Santiago, Chile

<sup>b</sup> Laboratorio de Materiales a Nanoescala, Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper Av. 2069, Santiago, Chile

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 2 May 2013

Received in revised form 19 June 2013

Accepted 11 July 2013

Available online xxx

### Keywords:

Rhenium oxide

Electrodeposition

Cyclic voltammetry

Transmission electron microscopy

Scanning electron microscopy

## ABSTRACT

The electrodeposition of rhenium and rhenium oxides from an alkaline aqueous solution containing  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  (pH  $13.3 \pm 0.1$ ) has been studied. Cyclic voltammetry studies were carried out using two electrodes, polycrystalline platinum and polycrystalline gold, and the galvanostatic electrodeposition was conducted on a pure copper electrode (99.9%). Information regarding rhenium electrodeposits has been obtained by means of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The experimental results in an alkaline aqueous electrolyte suggest that the electrocrystallization process follows a multi-step mechanism influenced by hydrogen adsorption. The main conclusion was that rhenium, rhenium (IV) oxide and rhenium (VI) oxide coexist in the electrodeposited material.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Rhenium (Re) is one of the most interesting transition element due to its properties that have been useful mainly in the petroleum-reforming industry and in the production of special metal alloys (e.g. nickel-based superalloys, refractory alloys, high performance alloys for aerospace application, among others) [1]. This element and its compounds (ammonium perrhenate –  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  and perrhenic acid –  $\text{HReO}_4$ ) are produced in Chile (53% of the world production in 2010) as a byproduct from porphyry copper–molybdenum ores [2]. Nevertheless, rhenium is present in nature in very low concentration (0.4 mg/t) which makes it a very valuable metal [3].

In recent years, an interest in the production of rhenium compounds (e.g. Re oxides) has been observed due to their unique properties for the development of high technology devices, such as, solid oxide fuel cells (SOFCs), electrochromic devices, solid-state batteries, among other [4]. Besides  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , which is largely used for the production of catalysts,  $\text{ReO}_3$  has attracted attention due to its high electronic conductivity ( $\sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) [5].

Furthermore, the structure of the  $\text{ReO}_3$  is formed by neighboring  $\text{ReO}_6$  octahedra in contact at the corners which generates extended tunnels that serve as channels and intercalation sites for mobile ions such as  $\text{H}^+$  or  $\text{Li}^+$  [6]; this reversible ion de/intercalation capability could make  $\text{ReO}_3$  suitable for electrochromic and rechargeable battery electrode materials. Although there is no widespread evidence of the electrochromic behavior of the  $\text{ReO}_3$  [7], the combination of this rhenium oxide with Mo oxides have suggested an improvement of the electrochemical behavior of the Mo oxides [8].

In industry, the production of  $\text{ReO}_3$  is usually carried out by means of reduction of  $\text{Re}_2\text{O}_7$  with CO, however, rhenium oxides can be also obtained by electrodeposition as intermediate species in the reduction pathway from perrhenate ions to metallic rhenium in aqueous acidic media [9–13], and also by electrodeposition from electrolytes of metallic rhenium dissolved in hydrogen peroxide [14]. In the above mentioned references, the electrodeposition of rhenium oxides has been mainly studied through the use of electrochemical measurements (e.g. cyclic voltammetry and electrochemical quartz-crystal nano-balance techniques), spectroscopy measurements (e.g. X-ray photoelectron spectroscopy) and microscopy measurements (e.g. scanning electron microscopy). In such cases, it has been found that the electrodeposition mechanism involves the production of bulk hydrated  $\text{ReO}_3$  and  $\text{ReO}_2$  with a strong influence of the hydrogen evolution reaction (HER) that diminishes the faradic efficiency of the

\* Corresponding author. Tel.: +562 2 978 4795/4222; fax: +562 2 699 4119.

E-mail addresses: [avargasusc@ing.uchile.cl](mailto:avargasusc@ing.uchile.cl), [a.vargas@hotmail.com](mailto:a.vargas@hotmail.com) (A. Vargas-Uscategui), [luicifue@cec.uchile.cl](mailto:luicifue@cec.uchile.cl) (L. Cifuentes).

electrodeposition process and the supporting electrolyte which may inhibit the adsorption of perrhenate ions,  $\text{ReO}_4^-$  (e.g. the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions). These conclusions have been reached through the study of perrhenate ions in aqueous acidic media and no evidence of the crystalline structure of the electrodeposited material is provided. At the present time there is an important lack of information about the electrodeposition of rhenium oxides in alkaline aqueous media.

From the point of view of the electrochemical materials science, comprehensive studies regarding the electrodeposition of rhenium oxides are important in order to generate a deep understanding of the nature of the electrodeposited material and its connection with the process parameters. For the authors, this has been the motivation to contribute to knowledge concerning the electrodeposition of rhenium and rhenium oxides. This paper shows a more detailed analysis of a previous work [15] in which the authors showed, through the use of transmission electron microscopy, that is possible to electrodeposit rhenium and rhenium oxides from alkaline aqueous electrolyte with not evident formation of powdery deposits. The research is focused on the production of rhenium oxide compounds on copper surface from an aqueous electrolyte consisting of ammonium perrhenate dissolved in sodium hydroxide solution.

## 2. Experimental details

### 2.1. Preparation of samples

As previously described [15], the electrochemical syntheses of rhenium compounds were made in a standard double jacket-glass electrochemical cell. The electrolyte was prepared by dissolving reagent-grade ammonium perrhenate in an alkaline aqueous solution at  $\text{pH } 13.3 \pm 0.1$  ( $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ) with deionized water. Considering the concentration of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  in solution, there was no observed precipitation of salt crystals or any other sediment from the electrolyte. The electrodeposition was carried out in a standard two electrode cell (anode and cathode). A copper cathode (Cu, 99.9%) and a platinum anode (Pt, 99.9%) with an apparent surface area of  $1.0 \text{ cm}^2$  and  $4.0 \text{ cm}^2$ , respectively, were used. Copper substrates were used in order to produce suitable samples for SEM and TEM analysis. The anode–cathode separation was 24 mm and the galvanostatic electrodeposition was conducted with a 5 A –30 V GW rectifier. The cell potential during the experiment showed to be stable at  $8.6 \pm 0.7 \text{ V}$ . The cell current density was about  $770 \text{ A m}^{-2}$  and it was maintained to a total deposition time of 1 h. A thermostatic bath was used to keep the temperature at  $25 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  inside the electrochemical cell and continuous bubbling of  $\text{N}_2$  with 1200 rpm stirring was used to eliminate oxygen in the solution. The copper substrate was copiously rinsed with deionized water after electrodeposition process.

### 2.2. Electrochemical study

For the cyclic voltammetry experiments, a three-electrode system was used with platinum as a counter electrode and an Ag/AgCl/KCl (saturated) as reference electrode. All potentials are referred to this electrode. A pure polycrystalline pc-Au electrode and pure polycrystalline pc-Pt electrode were used as working electrodes for the electrodeposition study. The Pt and Au electrodes were properly cleaned prior to their. The pc-Pt and pc-Au electrodes were used to perform the electrochemical analysis because of their noble nature and also to avoid the preferential effect of the crystalline structure and orientation of the electrode surface over the electrocrystallization kinetics. The electrolyte was a solution

of  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  in deionized water.

The experiments were made in static conditions after a purge for 15 min with  $\text{N}_2$ ; an atmosphere of the same gas was kept over the solution during the experiment to avoid an excessive presence of oxygen. The cyclic voltammograms were recorded with a radiometer PGZ301 potentiostat-galvanostat controlled by a PC equipped with Voltmaster 4 software. The analysis region during the experiment covers the range +1.0 V to –0.9 V vs. Ag/AgCl/KCl and the scanning rate was between  $0.005 \text{ mV s}^{-1}$  and  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ . The system was kept inside a house-made Faraday cage in order to prevent electromagnetic interference. The scans were run from anodic to cathodic potentials and three experiments were run for every condition in order to ensure reproducibility. When necessary, the peak values ( $j_p$  and  $E_p$ ) were obtained by a curve fitting process where Gaussian–Lorentzian curves were used to reproduce the experimental data (software OriginPro v. 8.1) with a correlation coefficient ( $R^2$ ) higher than 0.99 and a chi-squared ( $\chi^2$ ) value lower than 5.

### 2.3. Materials characterization

Scanning electron microscopy (SEM) observations were made in a FEI-Quanta 250 FEG-ESEM, equipped with an Oxford energy dispersive X-ray analysis system (EDX), operated in the high vacuum mode at 20 kV. Transmission electron microscopy (TEM) studies were carried out in a FEI-Tecna F20 FEG-S/TEM operated at 200 kV, equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) detector. Selected-area electron diffraction patterns (SAED) obtained with the TEM were analyzed with the help of CaRIne Crystallography software v. 3.1 after reconstruction of the appropriate rhenium oxides structures. SEM and TEM observations were made on freshly electrodeposited specimens.

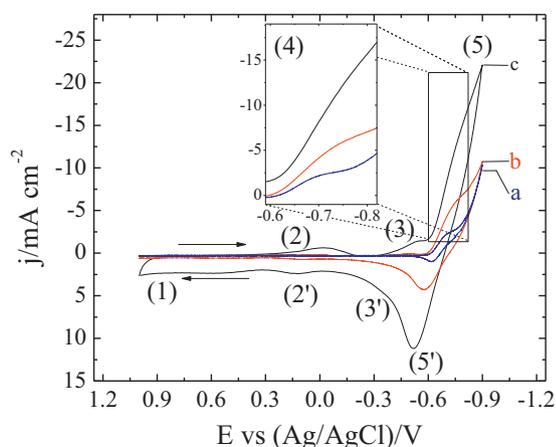
## 3. Results and discussion

### 3.1. Cyclic voltammetry study

Important studies regarding the electrodeposition of rhenium and rhenium oxides have been made mainly in acidic aqueous solutions ( $0 < \text{pH} < 2$ ) with a  $\text{ReO}_4^-$  ion concentration of  $0.1 - 1 \times 10^{-3}$  [12],  $0.75 \times 10^{-3}$  [11,13],  $1 \times 10^{-3}$  [16,17],  $2 \times 10^{-3}$  [10] and  $0.09 \text{ mol dm}^{-3}$  [14]. The present research has been focused on the electrodeposition process in alkaline aqueous solution ( $\text{pH} = 13.3 \pm 0.1$ ) with a  $\text{ReO}_4^-$  ion concentration of  $0.125 \text{ mol dm}^{-3}$  in order to find similarities or differences with established deposition mechanisms [15]. Due to the fact that the perrhenate ion ( $\text{ReO}_4^-$ ) is a weak complexing agent, it was expected that these ions would coexist in solution mainly with  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^+$ .

Fig. 1 shows the cyclic voltammograms recorded at several scan rates in a deaerated solution comprising  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  at a pc-Pt electrode at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . From this figure different peaks were observed (i.e. zones labeled 1, 2, 2', 3, 3', 5 and 5') corresponding to the electrochemistry of Pt electrode in alkaline aqueous solution which has been studied in detail elsewhere [18–23]. The zone labeled as 1 is related to the formation of an oxygen monolayer; the zones 2 and 2' are related to the reduction/oxidation of Pt; the zones 3 and 3' show the adsorption/desorption of hydrogen atoms,  $\text{H}_{\text{ad}}$  (Volmer reaction); and the zones 5 and 5' are due to the hydrogen evolution reaction, HER (Tafel reaction).

Considering the presence of perrhenate ions ( $\text{ReO}_4^-$ ), the dynamics of the described zones was altered and the resolution of the peaks diminishes and the amplitude of the waves quickly decreases as a result of the adsorption/desorption on certain species. The presence of another peak was evident, as described

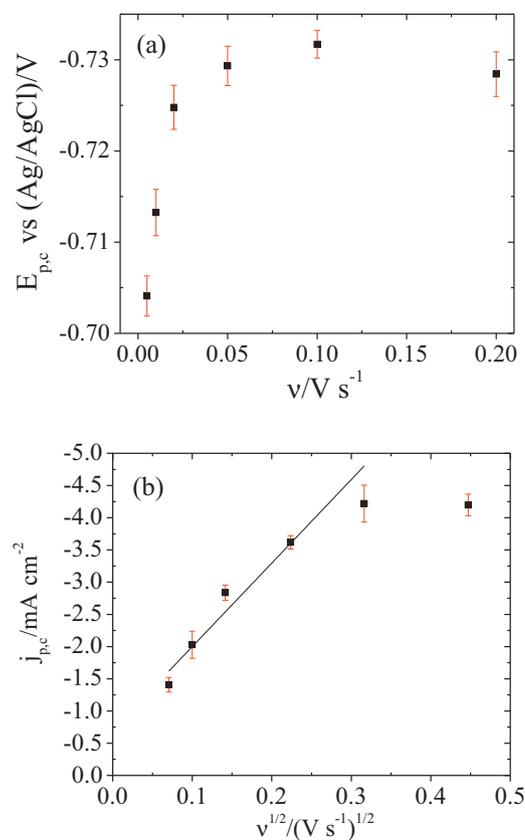


**Fig. 1.** Voltammograms measured in  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  solutions on pc-Pt electrode at different scan rates ( $\nu$ ): (a) 0.005, (b) 0.05 and (c)  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

in zone labeled as 4 which comprised the region between  $-0.6$  and  $-0.8 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ . This peak is superposed to region 5 where the hydrogen evolution reaction (HER) takes place, however, the peak was revealed when the scan rate diminished. According with the thermodynamics of  $\text{ReO}_4^-$  ions in aqueous solution [24,25], it is possible to mention that the peak in region 4 is related to reduction process of the  $\text{ReO}_4^-$  ion to species that also contribute in the electrocatalysis of the HER, like for example rhenium and rhenium oxides. As the Re compounds are capable of intensively adsorb H, the  $\text{H}_2$  discharge also takes place on the surface of the electrodeposited material affecting the cathodic current efficiency of the overall process. Furthermore, the adsorption of H atoms can influence the  $\text{ReO}_4^-$  reduction mechanism toward a separate electrocrystallization process of various rhenium species, i.e. hydrated or non-hydrated  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReO}_2$  and metallic Re.

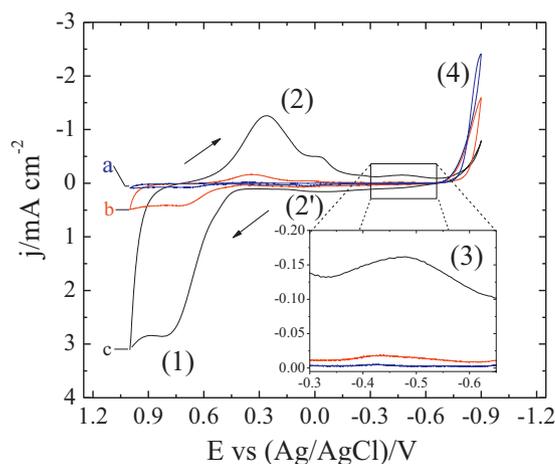
In order to determine the peak values ( $j_{p,c}$  and  $E_{p,c}$ ) in zone 4 from the voltammograms shown in Fig. 1, the peaks were fitted using Gaussian–Lorentzian curves. The dependence of the  $E_{p,c}$  vs.  $\nu$  and  $j_{p,c}$  vs.  $\nu^{1/2}$  for the peak observed in zone 4 are shown in Fig. 2. The values of  $E_{p,c}$  lie between  $-0.70$  and  $-0.735 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ , and when  $\nu$  is increased the potential tends to be more negative. These potential values are near to the values expressed for the Re reduction reactions as will be shown in Section 3.3. A shift of  $0.035 \text{ V}$  in peak potential accompanied by a drift of  $28 \text{ A m}^{-2}$  in peak current was observed when the scan rate was increased from  $0.005$  to  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ . As the electrode reached the potential region of this cathodic peak, the surface of the Pt electrode showed a slight change of its color due to the deposition of rhenium and rhenium oxides. Beyond this potential region the HER was more evident, however it is possible that at such high negative potentials the reduction of Re species was favored. In the case of  $j_{p,c}$  the dependence shows a nearly linear tendency between  $0.005$  and  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  which is consistent with a process controlled by mass transport of  $\text{ReO}_4^-$  ions to the electrode surface. Nevertheless, no current peak corresponding to the anodic process of the electrodeposited Re species appeared on the voltammograms which implied that the system did not follow a reversible path. This may be possible due to the low resolution of zones 5' and 3' in which the anodic reactions could be present on the pc-Pt electrode and also influenced by a probably low dissolution kinetics of the electrodeposited material.

In spite of the findings made on a pc-Pt electrode, this material is considered as a noble metal of high activity in alkaline media and therefore the electrochemistry of  $\text{ReO}_4^-$  ions in the conditions expressed in this paper cannot be studied with greater detail.



**Fig. 2.** (a) Cathodic peak potential ( $E_{p,c}$  vs.  $(\text{Ag}/\text{AgCl})/\text{V}$ ) as a function of scan rate ( $\nu$ ) and (b) cathodic peak current density ( $j_{p,c}$ ) as a function of square root of scan rate ( $\nu^{1/2}$ ). The voltammograms were recorded in  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  electrolyte on a pc-Pt electrode at  $25^\circ\text{C}$ .

Hence, a pc-Au electrode was used in order to obtain more information about the electrodeposition process of  $\text{ReO}_4^-$  from alkaline aqueous solution without the interference of the H adsorption process. Fig. 3 shows the cyclic voltammograms recorded at several scan rates in a deaerated solution comprising  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  on a pc-Au electrode at  $25^\circ\text{C}$ . In this case the zones marked as 1, 2, 2' and 4 correspond to the behavior of pc-Au electrode in an alkaline aqueous electrolyte [26]. The zone marked with number 1 between  $0.4$  and  $1.0 \text{ V}$  involves the



**Fig. 3.** Voltammograms measured in  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ReO}_4^- + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  solutions on pc-Au electrode at different scan rates ( $\nu$ ): (a) 0.005, (b) 0.05 and (c)  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

formation on an oxide monolayer over the electrode followed by the oxygen evolution reaction. The oxide monolayer remains stable until the potential reaches 0.6 V where its reduction process starts as is observed in zone 2; also in this zone a small second cathodic peak was detected that was related to the reduction of a hydrous gold oxide that presents an oxidation wave in zone 2'. The zone 4 is assigned to the HER on the surface of the pc-Au electrode; although it is worth mentioning that the kinetics of this reaction in the absence of  $\text{ReO}_4^-$  ions normally show as a plateau [21], with the presence of  $\text{ReO}_4^-$  ions it shows a crossing point ca. 0.75 V that is very likely an adsorbed species ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ) on the electrodeposited rhenium oxides. On a pc-Au electrode the exchange current density of the HER and the oxygen evolution reaction are smaller than on a pc-Pt electrode [27], and therefore the cathodic reaction of rhenium species can be observed as is indicated in zone 3. Marking a difference with the pc-Pt electrode, this zone 3 comprised the region between  $-0.34$  and  $-0.64$  V vs. Ag/AgCl/KCl, and it was assigned to the reduction process of the  $\text{ReO}_4^-$  ion onto electrodeposited rhenium and rhenium oxides. Another interesting issue that helped to assign this peak was the evident change in the kinetics of the HER which dramatically increased due to the electrocatalytic effect of the rhenium and rhenium oxides deposited on the electrode surface. It is also necessary to consider that the reduction process in this case was not favored by a high presence of protons due to the low adsorption of hydrogen on the pc-Au electrode with regard to the pc-Pt electrode. A complementary anodic peak of the above mentioned zone was not observed.

Despite the low amplitude of the cathodic peak current density in the zone 3 compared with other zones in the voltammogram, it was possible to establish its dependence on the scan rate. Using the same method mentioned in the analysis of the voltammograms on a pc-Pt electrode, the dependence of the  $E_{p,c}$  vs.  $\nu$  and  $j_{p,c}$  vs.  $\nu^{1/2}$  for the cathodic peak were obtained as are shown in Fig. 4. In this case it was possible to obtain data for a scan rate of  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  whereas this was not possible on the pc-Pt electrode due to the high kinetics of the HER. The values of  $E_{p,c}$  lie between  $-0.41$  and  $-0.47$  V vs. Ag/AgCl/KCl, and shows the same tendency observed with the pc-Pt electrode, i.e. when  $\nu$  was increased the potential tended to be more negative. On average, these values were 0.3 V less negative than the observed values on a pc-Pt electrode. A slight coloration change was observed on the surface of the pc-Au electrode when the potential reached this potential region. When the scan rate varied from  $0.005$  to  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  the  $E_{p,c}$  shifted 0.06 and the peak current drift was about  $0.7 \text{ A m}^{-2}$ . The peak current density  $j_{p,c}$  showed a linear dependence with regard to  $\nu^{1/2}$  which corroborated that the process is controlled by mass transport of  $\text{ReO}_4^-$  ions to the electrode surface. As mentioned before, the absence of an anodic peak current is an indication that the electrocrystallization process followed an irreversible reaction mechanism.

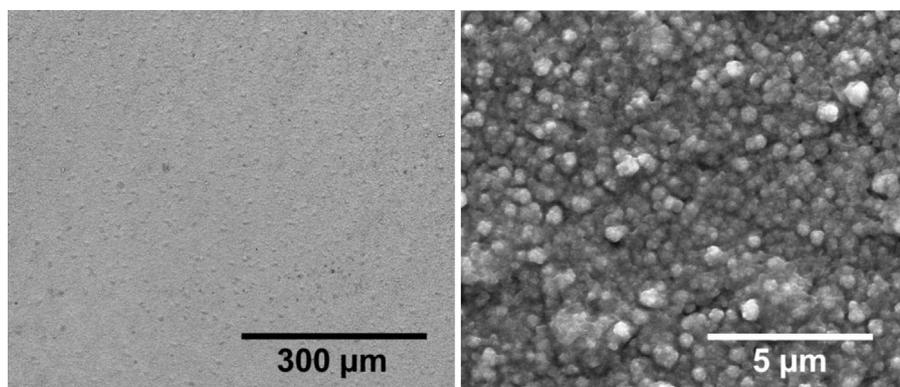


Fig. 5. Low magnification (left) and high magnification (right) SEM images of the electrodeposited material on a copper substrate.

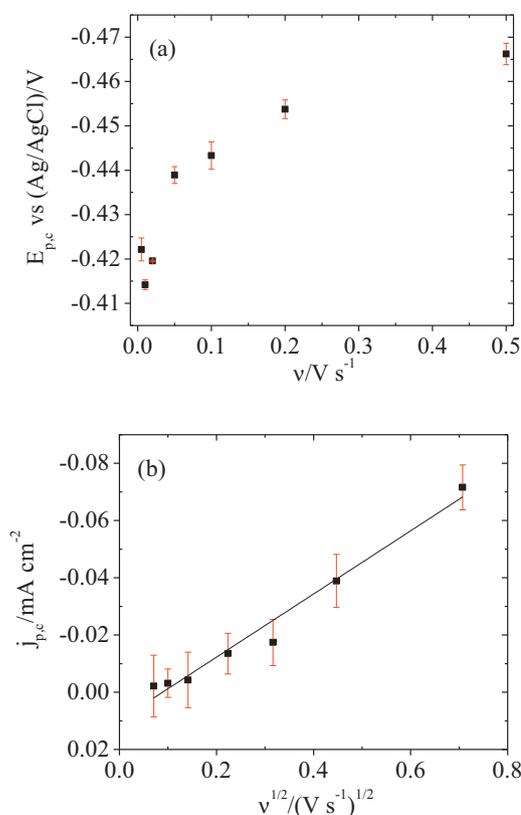
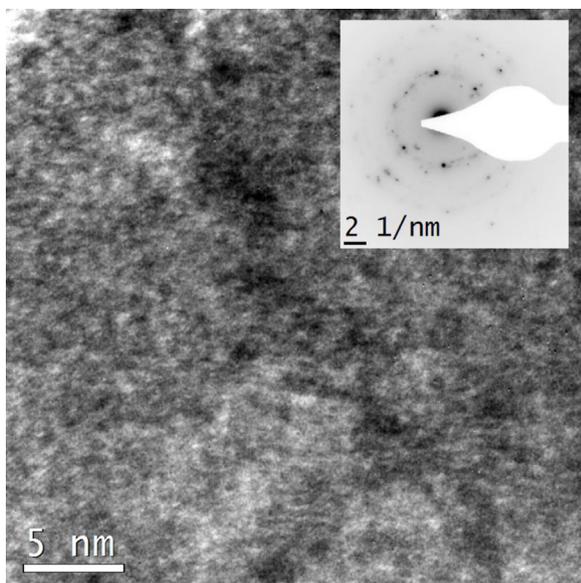


Fig. 4. (a) Cathodic peak potential ( $E_{p,c}$  vs. (Ag/AgCl)) as a function of scan rate ( $\nu$ ) and (b) cathodic peak current density ( $j_{p,c}$ ) as a function of square root of scan rate ( $\nu^{1/2}$ ). The voltammograms were recorded in  $0.125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  electrolyte on a pc-Au electrode at  $25^\circ \text{C}$ .

Because all of the cyclic voltammetry experiments were carried out in unstirred solutions and current peaks appeared, as discussed above, it was concluded that the diffusion of  $\text{ReO}_4^-$  is the rate determining step in the electrodeposition process. Also, due to the low resolution of peaks on the anodic scan on pc-Pt and pc-Au and to the fact that no further peaks were found, it was possible to establish that the reduction process of  $\text{ReO}_4^-$  ions follows an irreversible behavior that possibly includes a chemical reaction due to pH variations at the surface.

### 3.2. Superficial study by SEM

The SEM micrographs of the black-colored electrodeposited material over a copper substrate are shown in Fig. 5. The micrographs revealed a smooth surface of the electrodeposited material



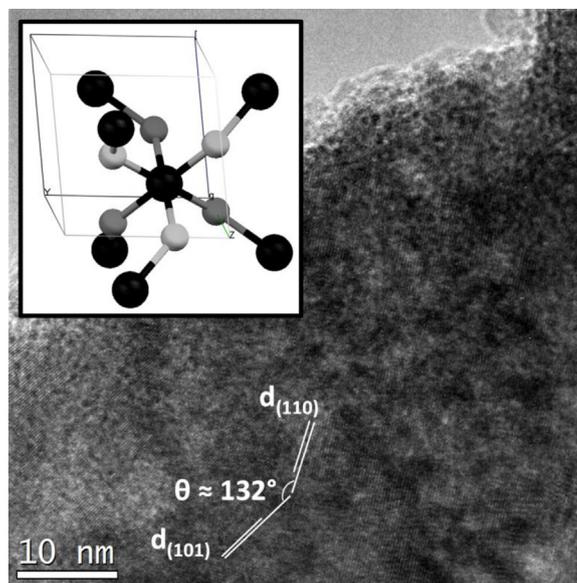
**Fig. 6.** BF-TEM image of the electrodeposited material; the inset corresponds to the selected area electron diffraction (SAED) pattern of the zone as it has been previously described [15].

at the microscopic level and the high magnification image shows that the material's surface is globular. This morphology indicates that, after the nucleation process of the ad-surface  $\text{ReO}_4^-$  ions into spherical nucleus, the growth process of the electrodeposited material is diffusion controlled. Although there is a strong presence of the parallel hydrogen evolution reaction during the electrodeposition process, the surface of the electrodeposited material was homogeneous with an average grain size of  $480 \pm 100$  nm (measured as equivalent diameter by ImageJ 1.46r) with few tiny cracks. The thickness of the deposit was about  $5.8 \pm 0.4$   $\mu\text{m}$ , measured by transversal SEM. The elemental chemical analysis of the surface measured by EDX identified rhenium as the most abundant component.

### 3.3. Transmission electron microscopy analysis

TEM is a powerful microscopy technique that allows the study of materials at nanoscale and which has been useful to elucidate the structure of some rhenium oxides [28–30] and to study some nanostructures and nanocomposites of rhenium oxides [31–34]. In this case, freshly electrodeposited specimens over a copper grid were analyzed with a TEM in order to obtain valuable information about the nature of the produced mixed-valence rhenium oxides with hemispherical formations with a size between 3 nm and 6 nm as described elsewhere [15]. Fig. 6 shows a bright field (BF) TEM image of the electrodeposited material revealing a crystalline formation distinguished by the selected-area electron diffraction pattern (SAED). The analysis of the SAED was made in a micro-diffraction condition and through the comparison with some structures of rhenium compounds, it has been suggested that different materials may coexist in the electrodeposit, i.e. Re (Hexagonal Structure – ICSD 43590),  $\beta$ - $\text{ReO}_2$  (Orthorhombic Structure – ICSD 24060),  $\alpha$ - $\text{ReO}_2$  (Monoclinic Structure [35]), and  $\text{ReO}_3$  (Hexagonal Structure – ICSD 202338).

Further analysis of the electrodeposited material allowed finding regions with a structure according to a hexagonal cell of the  $\text{ReO}_3$  as shown in Fig. 7. This rhenium oxide has a hexagonal structure with cell parameters  $a = b = 0.4848$  nm,  $c = 0.4480$  nm and  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (cell volume of  $0.091$  nm<sup>3</sup>). In Fig. 7  $\text{ReO}_3$



**Fig. 7.** Near edge-surface BF-TEM image of the sample according to a  $\text{ReO}_3$  hexagonal structure (the inset shows the corresponding unitary cell). Black balls represent Re atoms and gray balls O atoms.

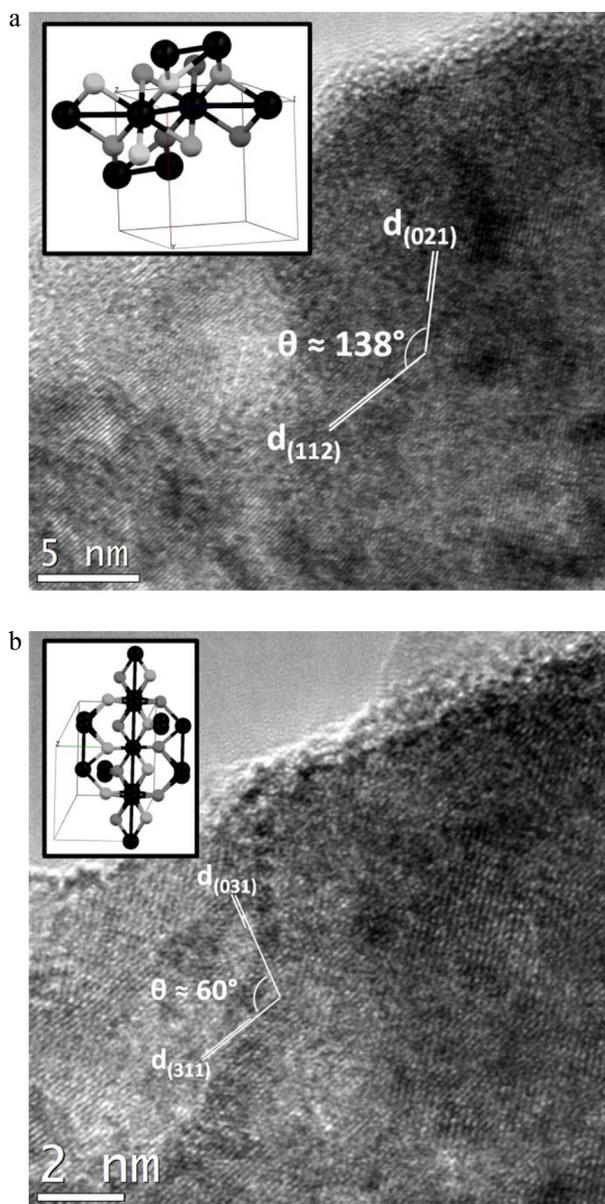
appeared in a zone axis near the  $[\bar{1}11]$  direction and, in consequence, the family planes (101) and (110) could be observed.

Besides  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReO}_2$  was also found in the electrodeposited material as is shown in Fig. 8. This rhenium oxide can be found in two crystalline variants: monoclinic ( $\alpha$ - $\text{ReO}_2$ ) and orthorhombic ( $\beta$ - $\text{ReO}_2$ ). The first structure has the cell parameters  $a = 0.5615$  nm,  $b = 0.4782$  nm,  $c = 0.5574$  nm and  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 120.13^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (cell volume of  $0.129$  nm<sup>3</sup>); and the second structure has the cell parameters  $a = 0.4809$  nm,  $b = 0.5643$  nm,  $c = 0.4601$  nm and  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (cell volume of  $0.125$  nm<sup>3</sup>). The  $\text{ReO}_2$  structures showed in Fig. 8 were observed in two different low symmetry zone axis,  $[3\bar{1}\bar{2}]$  and  $[2\bar{3}9]$ , respectively, and always in zones very near to the edge of the sample.

Although the two variants of the  $\text{ReO}_2$  were found, the monoclinic structure appeared more frequently than the orthorhombic structure. This fact is indicated in the Fig. 9 which shows a High-Resolution (HR) TEM image of a  $\text{ReO}_2$  crystal observed in the  $[10\bar{2}]$  zone axis. This situation indicated that the evolution of the growing process during the electrodeposition involved not only the successive reduction steps of the Re species, but also the change of the crystalline formation of the electrodeposited material. As a consequence of the effect mentioned above, during the electrodeposition the nanocrystalline nucleus can suffer a cell expansion of the lattice that promotes the formation of cracks that also by influence for the hydrogen parallel reduction reaction.

### 3.4. Overall analysis of the electrodeposition process

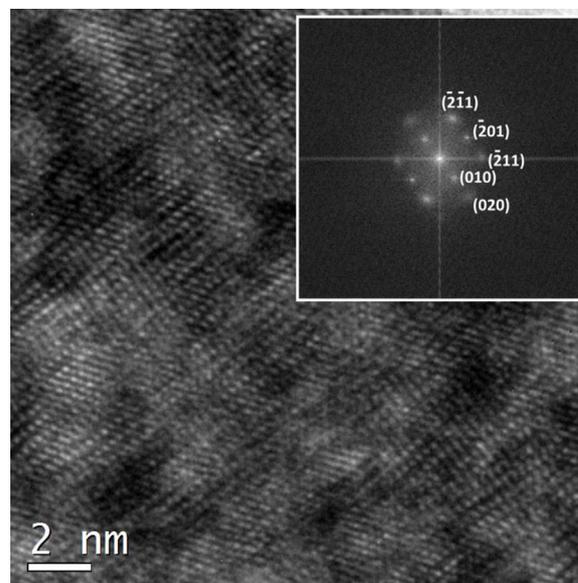
According with the results shown in previous sections, it is possible to postulate that the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides from alkaline aqueous electrolyte follows an irreversible path. Fig. 10 illustrates the envisaged multistep mechanism for the electrodeposition of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous media which includes a schematic representation of the Latimer diagram for the Re species in the upper side of the figure. The process itself depends on the mass transfer of  $\text{ReO}_4^-$  ions from the solution to the electrode/electrolyte interface and then an electron transfer reaction that competes with the HER. It was expected that the first layers of electrodeposit could have amorphous structure because the mobility of the adsorbed rhenium



**Fig. 8.** (a) HR TEM image of boundary of the border of the analyzed sample region with the presence of  $\text{ReO}_2$  orthorhombic structure (the inset shows the corresponding unitary cell); (b) HR TEM image of the Edge of the electrodeposited sample with the presence of  $\text{ReO}_2$  monoclinic structure (the inset shows the corresponding unitary cell). Black balls represent Re atoms and gray balls O atoms.

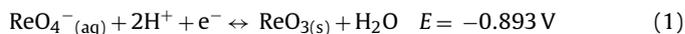
species on the electrode surface is affected by the HER. However, after the nucleation process leads to layer formation of a stable electrodeposited surface, the subsequent electrodeposited material can adopt its nanoscale crystalline structure due to the reaction confinement originated by the HER. The successive growth stages will involve solid-state reduction reactions of the electrodeposited rhenium material on whose surface the HER also takes place.

Every reduction stage of the Re species (from  $\text{ReO}_4^-$  ions to solid Re and Re oxides) is characterized by their respective electrode potentials that tend to negative values during the reduction path [36]. The voltammetry study discussed in Section 3.1 shown that in pc-Pt the potential region lie between  $-0.6$  and  $-0.8$  V vs. Ag/AgCl/KCl, and in pc-Au lie between  $-0.34$  and  $-0.64$  V vs. Ag/AgCl/KCl, however, no individual contributions of each reaction were observed. Thus, the successive reduction process of Re ions in alkaline aqueous media could advance toward a gradual formation of intermediate oxides in the following sequence  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re$



**Fig. 9.** High-Resolution TEM image showing the presence of  $\text{ReO}_2$  monoclinic structure in an orientation near to the zone axis  $[1\ 0\ 2]$ . Inset FFT pattern.

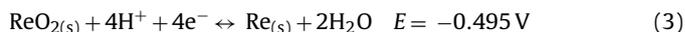
(VI)  $\leftrightarrow$  Re (IV)  $\leftrightarrow$  Re (0) in the presence of protons ( $\text{H}^+$ ). Accordingly, it is suggested that the first step in the electrodeposition process follows an electrochemical reaction as shown in Eq. (1):



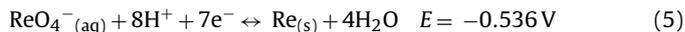
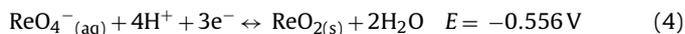
The second step in the reduction path leads to the formation of  $\text{ReO}_2$ , as shown in Eq. (2):



The final electrochemical step can be expressed in accordance with the Eq. (3):



However, intermediate electrochemical reactions can take part of the full process, i.e. the reduction reactions  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (IV)}$  and  $\text{Re (VII)} \leftrightarrow \text{Re (0)}$  as are stated in Eqs. (4) and (5), respectively:



While the reactions expressed in Eqs. (1) and (2) involve similar changes in the Gibbs free energy, the Eq. (3) involve more than twice the change in the Gibbs free energy of the first two steps. Eqs. (4) and (5) demand a high change in the Gibbs free energy, which makes them thermodynamically less favored. Such a situation affects the probability of the occurrence and the intensity of every step of the mechanism mentioned above and therefore the relative abundance of various electrodeposited rhenium and rhenium oxides.

It is also necessary to consider that the overall reaction leading to the formation of rhenium and rhenium oxides from  $\text{ReO}_4^-$  ions is influenced by the presence of  $\text{H}^+$  ions which depend on the adsorption process and therefore of the electrode surface nature. This means that the surfaces with high adsorption of hydrogen (i.e. pc-Pt) could enhance the reduction process and therefore the electrodeposition of the Re species through the reduction of the activation energy, and in those surfaces with low or no hydrogen adsorption (i.e. pc-Au) the process will depend on the hydrogen adsorption of the first layers of electrodeposited Re species. Furthermore, hydrogen adsorption could be accompanied of the physisorption/chemisorption of water in the electrodeposited material, although in this case it was not detected in the

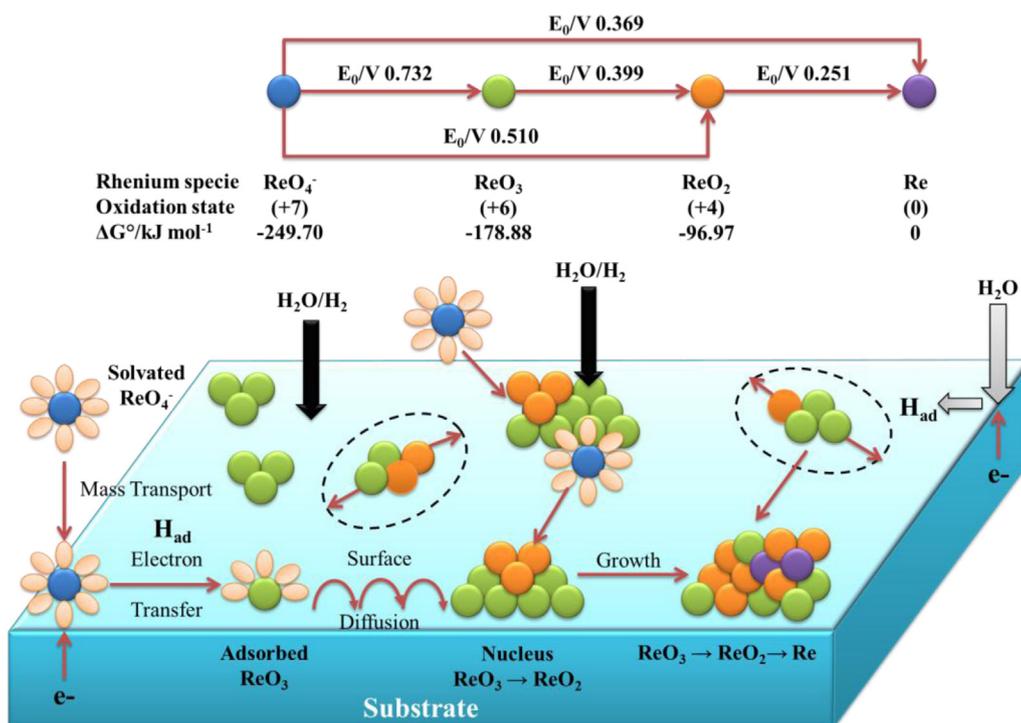


Fig. 10. Schematic representation of the electrodeposition process of rhenium oxides in alkaline aqueous solution.

freshly electrodeposited material. While it is expected that the pH and the  $\text{ReO}_4^-$  ions concentration have an influence on the kinetics of the electrodeposition method, the results shown in this paper and the reduction mechanism proposed for the electrodeposition in alkaline aqueous media are consistent with the mechanism proposed previously in acidic aqueous media [12–14], with the addition that the microscopic evidence supports this fact.

Besides the reduction process of  $\text{ReO}_4^-$  ions, it is also necessary to consider that the electrodeposited material could be affected by the presence of ammonia ions, which tend to dissolve it; therefore, two opposite direction processes take place simultaneously. As it is shown in the SEM and TEM study section, it could be inferred that the electrocrystallization rate is higher than the dissolution rate and therefore the electrodeposited material can be obtained as smooth surfaces with nanocrystalline features. Although no evidence was found of chemical changes in the material during the electrodeposition process, it is believed that the latter can take place during the electrodeposition or just after the polarization of the system is removed.

#### 4. Conclusions

The work presented here consists of an analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides from alkaline aqueous electrolyte. Using cyclic voltammetry it was possible to identify the main issues regarding the electrocrystallization process which has been proposed as a multi-step mechanism influenced by hydrogen adsorption. Microscopic analysis of the electrodeposited material allowed determining the nature of the generated rhenium oxides and their structures ( $\alpha\text{-ReO}_2$ ,  $\beta\text{-ReO}_2$  and  $\text{ReO}_3$ ). The combined analysis using electrochemical and materials characterization techniques led to suggest a possible electrocrystallization mechanism of the rhenium and rhenium oxides from an alkaline aqueous electrolyte.

The proposed mechanism is aimed at providing consistent interpretation of the information obtained through cyclic voltammetry,

SEM and TEM and, in turn, comparing it with that found in other references on acidic aqueous media. The mechanism would be rather speculative because there is no direct spectroscopic information of the reactions occurring during electrodeposition. However, it is worth mentioning that obtaining in situ spectroscopic information of the electrodeposition process of rhenium oxide is a highly interesting challenge but not yet resolved. Therefore this paper aims to be a milestone in the elucidation of the mechanism of electrodeposition of rhenium oxides in alkaline aqueous media.

Finally, it is considered that basic research about the production of rhenium oxides by low cost and high efficiency techniques – like electrochemical synthesis –, will bring about the development of methods to obtain various rhenium compounds with further interesting properties involving the de/intercalation of ions like  $\text{Li}^+$  or  $\text{H}^+$ . The authors expect to show in a future paper their work about the de/intercalation of ions in electrodeposited rhenium oxides.

#### Acknowledgments

This research was supported financially by the CONICYT Chilean Research Agency via FONDECYT No. 111 0116 project, headed by Prof. L. Cifuentes. Thanks are due to MOLYMET S.A. for providing the valuable  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  used in the present work. A. Vargas-Uscategui specially thanks CIMAT, Materials Science Doctoral Program of FCFM-Universidad de Chile, and MOLYMET S.A. for his Ph.D. scholarship. The authors acknowledge LabMet, Universidad de Chile (<http://www.labmet.cl/>) for SEM and HRTEM images. The authors would also like to thank the Mining Engineering Department (Universidad de Chile) for its continued support.

#### References

- [1] H.G. Nadler, H.C. Starck, Rhenium and rhenium compounds, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, pp. 28029.
- [2] D. Polyak, Rhenium – 2010 Minerals Yearbook, vol. 62, US Geological Survey, Reston, Virginia, 2012, pp. 5.

- [3] J.M. Casas, E. Sepúlveda, L. Bravo, L. Cifuentes, Crystallization of sodium perrhenate from  $\text{NaReO}_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solutions at 298 K, *Hydrometallurgy* 113–114 (2012) 192.
- [4] M. Castriota, E. Cazzanelli, G. Das, R. Kalendarev, A. Kuzmin, S. Marino, G. Mariotto, J. Purans, N. Scaramuzza, Proton presence and motion in rhenium-oxide films and their application to liquid-crystalline cells, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 474 (2007) 1.
- [5] E. Cazzanelli, M. Castriota, S. Marino, N. Scaramuzza, J. Purans, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Mariotto, G. Das, Characterization of rhenium oxide films and their application to liquid crystal cells, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 114904.
- [6] J. Purans, A. Kuzmin, E. Cazzanelli, G. Mariotto, Disorder-induced Raman scattering in rhenium trioxide ( $\text{ReO}_3$ ), *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 226206.
- [7] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [8] B.P. Hahn, K.J. Stevenson, Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum–rhenium oxides, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6917.
- [9] S. Szabó, I. Bakos, Study of rhenium deposition onto Pt Surface with electrochemical methods, in: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J. Martens, A. Grange, P.G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalysts VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve, Belgium, 1–4 September 1998, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 269.
- [10] S. Szabó, I. Bakos, Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 492 (2000) 103.
- [11] R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, H. Gómez, R. Córdova, E.A. Dalchiele, Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4309.
- [12] E. Méndez, M.F. Cerdá, A.M. Castro Luna, C.F. Zinola, C. Kremer, M.E. Martins, Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 119.
- [13] R. Schrebler, P. Cury, C. Suarez, E. Munoz, F. Vera, R. Cordova, H. Gomez, J. Ramosbarrado, D. Leinen, E. Dalchiele, Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films* 483 (2005) 50.
- [14] B.P. Hahn, R.A. May, K.J. Stevenson, Electrochemical deposition and characterization of mixed-valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution, *Langmuir* 23 (2007) 10837.
- [15] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, L. Cifuentes, Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides, *Materials Letters* 94 (2013) 44.
- [16] J.O. Zerbino, A.M. Castro Luna, C.F. Zinola, E. Méndez, M.E. Martins, Electrochemical and optical study of rhenium layers formed on gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 168.
- [17] G. Horányi, I. Bakos, Investigation of the electrodeposition and behaviour of Re layers by coupled radiochemical and electrochemical methods, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 378 (1994) 143.
- [18] A.T. Hubbard, R.M. Ishikawa, J. Katekaru, Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 86 (1978) 271.
- [19] N.S. Marinkovic, N.M. Markovic, R.R. Adzic, Hydrogen adsorption on single-crystal platinum electrodes in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 330 (1992) 433.
- [20] G. Jerkiewicz, Electrochemical hydrogen adsorption and absorption. Part 1: under-potential deposition of hydrogen, *Electrocatalysis* 1 (2010) 179.
- [21] H. Möller, P. Pistorius, The electrochemistry of gold–platinum alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570 (2004) 243.
- [22] M.J.T.C. van der Niet, N. Garcia-Araez, J. Hernández, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, Water dissociation on well-defined platinum surfaces: the electrochemical perspective, *Catalysis Today* 202 (2013) 105.
- [23] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, Silver–platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis: comparison with pure platinum, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) D47.
- [24] M. Pourbaix, *Atlas D'équilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [25] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1997.
- [26] L.D. Burke, P.F. Nugent, The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media, *Gold Bulletin* 30 (1997) 43.
- [27] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 2007, p. 89 (Chapter 2).
- [28] D. Colaitis, C. Lécaille, Etude par microscopie électronique de la transition polymorphe  $\text{ReO}_2$  monoclinique –  $\text{ReO}_2$  orthorhombique, *Materials Research Bulletin* 7 (1972) 369.
- [29] D. Colaitis, D. Lebas, C. Lécaille, Observations par microscopie électronique de fautes ordonnées dans l'oxyde  $\text{ReO}_2$  monoclinique liées à la transformation structurale  $\text{Re}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ReO}_2$ , *Materials Research Bulletin* 8 (1973) 1153.
- [30] D. Colaitis, C. Lécaille, D. Lebas, Etude par microscopie électronique de l'oxydation de l'hydrate  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Materials Research Bulletin* 9 (1974) 211.
- [31] C.N.R. Rao, S.R.C. Vivekchand, K. Biswas, A. Govindaraj, Synthesis of inorganic nanomaterials, *Dalton Transactions* (2007) 3728.
- [32] S. Ghosh, K. Biswas, C.N.R. Rao, Core–shell nanoparticles based on an oxide metal:  $\text{ReO}_3@Au$  (Ag) and  $\text{ReO}_3@SiO_2$  ( $TiO_2$ ), *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 2412.
- [33] G.Y. Yurkov, A.V. Kozinkin, Y.A. Koksharov, A.S. Fionov, N.A. Taratanov, V.G. Vlasenko, I.V. Pirog, O.N. Shishilov, O.V. Popkov, Synthesis and properties of rhenium–polyethylene nanocomposite, *Composites Part B* 43 (2012) 3192.
- [34] Y.Y. Chong, W.Y. Fan, Facile synthesis of single crystalline rhenium (VI) trioxide nanocubes with high catalytic efficiency for photodegradation of methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science* 397 (2013) 18.
- [35] H.P.S. Corrêa, I.P. Cavalcante, L.G. Martinez, C.G.P. Orlando, M.T.D. Orlando, Refinement of monoclinic  $\text{ReO}_2$  structure from XRD by Rietveld method, *Brazilian Journal of Physics* 34 (2004) 1208.
- [36] L. Cifuentes, G. Crisóstomo, J.M. Casas, Rhenium cementation on zinc in aqueous acidic solutions, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C* 120 (2011) 97.

# Characterization of Rhenium Compounds Obtained by Electrochemical Synthesis after Aging Process

*Alejandro Vargas-Uscategui*<sup>1,\*</sup>, *Edgar Mosquera*<sup>2</sup>, *Juan M. López-Encarnación*<sup>3, †</sup>, *Boris Chornik*<sup>4</sup>, *Ram S. Katiyar*<sup>5</sup>, *Luis Cifuentes*<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper Av. 2069, Santiago, Chile.

<sup>2</sup> Laboratorio de Materiales a Nanoescala, Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper Av. 2069, Santiago, Chile.

<sup>3</sup> Chemical Science and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA.

<sup>4</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Blanco Encalada Av. 2008, Santiago, Chile.

<sup>5</sup> Department of Physics and Institute for Functional Nanomaterials, University of Puerto Rico San Juan, PR 00931-3343, USA.

*Corresponding Authors:* \*Tel.: +5629784795/4222; fax: +5626994119. E-mail addresses: [avargasuscat@ing.uchile.cl](mailto:avargasuscat@ing.uchile.cl) (A. Vargas-Uscategui), [luicifue@cec.uchile.cl](mailto:luicifue@cec.uchile.cl) (L. Cifuentes).

*Present Addresses:* † Department of Natural Sciences, University of Puerto Rico, Carolina, PR 00923, USA.

### **Abstract**

The proper identification of the molecular nature of the aged rhenium compound obtained by means of electrodeposition from an alkaline aqueous electrolyte was determined. Chemical, structural and vibrational experimental characterization of the aged Re compound showed agreement with quantum-computations, thereby allowing the unambiguous identification of the Re compound as  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ .

**Keywords:** Rhenium; Rhenium Oxide; Perrhenic Acid Monohydrate; Electrodeposition; DFT computations.

Rhenium (Re) and its compounds have been used in traditional applications for more than 40 years, mainly, in the petroleum-reforming industry and the production of special metal alloys.<sup>[1]</sup> In recent years, research on this material with nanocrystalline size has been focused in microelectronic applications (e.g. semiconductors and thermoelectrics).<sup>[2-7]</sup> In particular, rhenium oxides, primarily  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3$  and  $\text{ReO}_2$ , have been studied for a range of applications, such as bimetallic catalyst systems, electrochromic devices, rechargeable batteries and liquid crystal cells.<sup>[8,9]</sup>

These materials have been largely obtained by means of chemical vapor deposition (CVD),<sup>[10,11]</sup> physical vapor deposition (PVD),<sup>[9,12]</sup> and wet chemical route.<sup>[13,14]</sup> However, some efforts have been made to explore the electrodeposition of rhenium and rhenium oxides on various substrates as an exceptionally cheap and rapid process for controlled manufacturing of nanocrystalline thin layers and bulk materials.<sup>[15-18]</sup>

Most of the published literature have considered the electrodeposition of rhenium oxides from perrhenate ions ( $\text{ReO}_4^-$ ) in acidic aqueous media,<sup>[19-25]</sup> but information regarding the electrodeposition process in alkaline aqueous media is scarce. Recently, the authors have described an electrochemical strategy for the production of rhenium oxide nanostructured films from alkaline aqueous solution, which led to the conclusion that Re,  $\text{ReO}_2$  and  $\text{ReO}_3$  coexist in the fresh electrodeposited material.<sup>[26,27]</sup>

Nevertheless, although it is known that rhenium oxides are highly reactive,<sup>[25,28]</sup> there are not conclusive reports about the molecular structure of the electrodeposited material (i.e., from acidic or alkaline aqueous media) after an environmental aging process. The aim of the present work is to identify the molecular structure of the electrodeposited Re compounds from alkaline

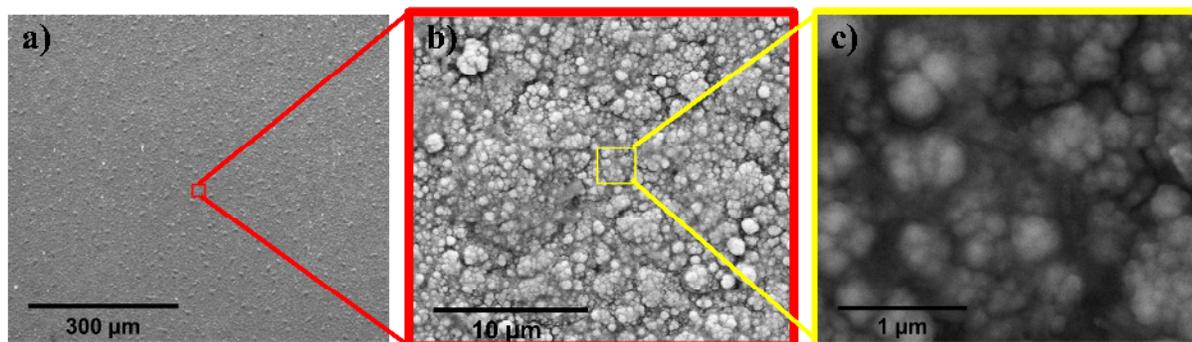
aqueous media after an aging process of 7 days in ambient conditions (i.e. in air at room temperature and 40-80% relative humidity).

## **Results and Discussion**

The proper identification of the nature of the aged rhenium compound is a key factor to be studied, not only because the molecular structure will be responsible for the final properties of the electrodeposited material, but also for the development of better electrodeposited thin solid films with time-stable properties for the above mentioned applications. At present, the information regarding this issue is scarce and ambiguous which may lead to speculative conclusions about the performance of rhenium oxides. Therefore, this work attempts to provide an unambiguous analysis that helps to solve this problem.

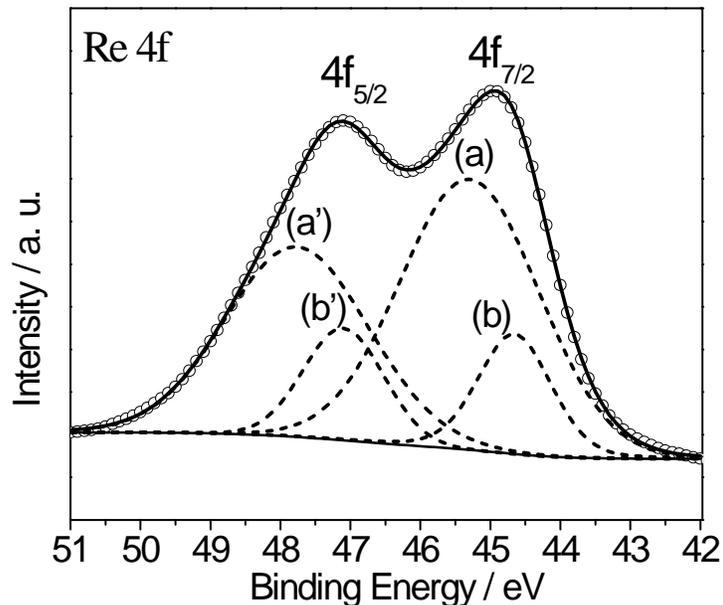
The present approach involves the experimental characterization of the synthesized material by various techniques described below, and further comparison with quantum mechanical computations by means of density functional theory (DFT). Figure 1 shows scanning electron microscopy (SEM) images of the electrodeposited material on a copper substrate after the aging process. The micrographs revealed a smooth surface of the electrodeposited material at microscopic level and the high magnification image shows that the material surface exhibits a globular morphology; the latter indicates that the growing process during the electrocrystallization is controlled by diffusion of  $\text{ReO}_4^-$ . It is possible to observe few tiny cracks due to the presence of the parallel hydrogen evolution reaction (HER) during the electrodeposition. In general terms, the surface of the aged electrodeposited material was homogeneous with an average grain size of  $480 \pm 100$  nm (measured as equivalent diameter by ImageJ 1.46r) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) showed that Re is the major

component of the electrodeposited material. Detachment of the electrodeposited material or any other physical/superficial change was not observed before or after the aging process.



**Figure 1.** SEM images of the aged electrodeposited material on a copper substrate: a) Low magnification secondary electron image, b) A combined secondary and backscattered electron image showing the crack formation in the electrodeposited material and c) High magnification secondary electron image of the synthesized material.

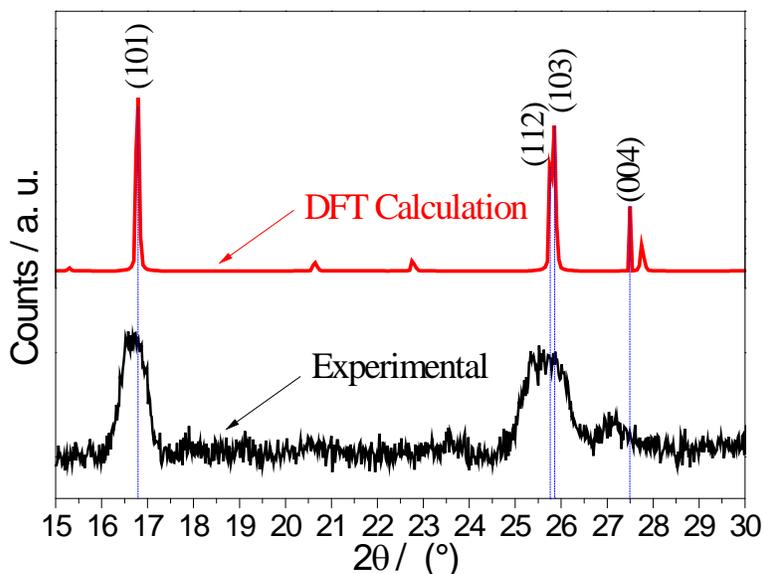
A further detailed analysis of the electrodeposited material was conducted with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure 2 shows the high resolution spectra of the Re  $4f$  core shell region (51 to 42 eV). After the aging process, XPS analysis determined that the surface of the thin solid electrodeposited film consist of two Re oxide species identified by the peaks  $4f_{7/2}$ : (a) ca. 45.4 eV, and (b) ca. 44.7 eV; these values present a chemical shift of ca. 5.1 eV and 4.4 eV, respectively from metallic Re ( $40.31 \pm 0.06$  eV). The species (a) presents the higher chemical shift similar to  $\text{Re}^{(\text{VII})}$ ,<sup>[29-31]</sup> and the species (b) is more related to  $\text{Re}^{(\text{VI})}$ .<sup>[32]</sup> Considering that both Re species have the same atomic sensitivity factor, it is possible to mention that species (a) had a ca. 77% relative abundance against ca. 23% relative abundance of the species (b) on the surface of the thin solid film electrodeposited material.



**Figure 2.** High-resolution XPS spectrum of the Re  $4f$  core levels for the electrodeposited material on a copper substrate after the aging process. Peaks (a) and (a') are due to  $\text{Re}^{(\text{VII})}$  and peaks (b) and (b') are due to  $\text{Re}^{(\text{VI})}$ . The thicker line is the fitting of the experimental data (open circles) by Gaussian–Lorentzian peaks (dot lines).

In addition, grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD) was used to study the atomic structure of the aged electrodeposited material and then compared with the X-ray pattern of several crystal structures of hydrated and non-hydrated  $\text{Re}^{(\text{VII})}$  and  $\text{Re}^{(\text{VI})}$  oxide compounds obtained by DFT computations. Figure 3 shows the two observed peaks in the ranges  $16.0 < 2\theta < 17.5^\circ$  and  $25.0 < 2\theta < 26.5^\circ$ . Comparing with freshly electrodeposited material,<sup>[26,27]</sup> it becomes apparent that the diffraction of monoclinic- $\text{ReO}_2$ , orthorhombic- $\text{ReO}_2$  or hexagonal- $\text{ReO}_3$  were not detected. The present measured experimental data were consistent with the diffractogram of the DFT computed structure of hydrated  $\text{Re}^{(\text{VII})}$  compound  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$ , whereas the  $\text{Re}^{(\text{VI})}$  species could be related to a  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  disordered structure.<sup>[33]</sup> The diffractogram of other DFT

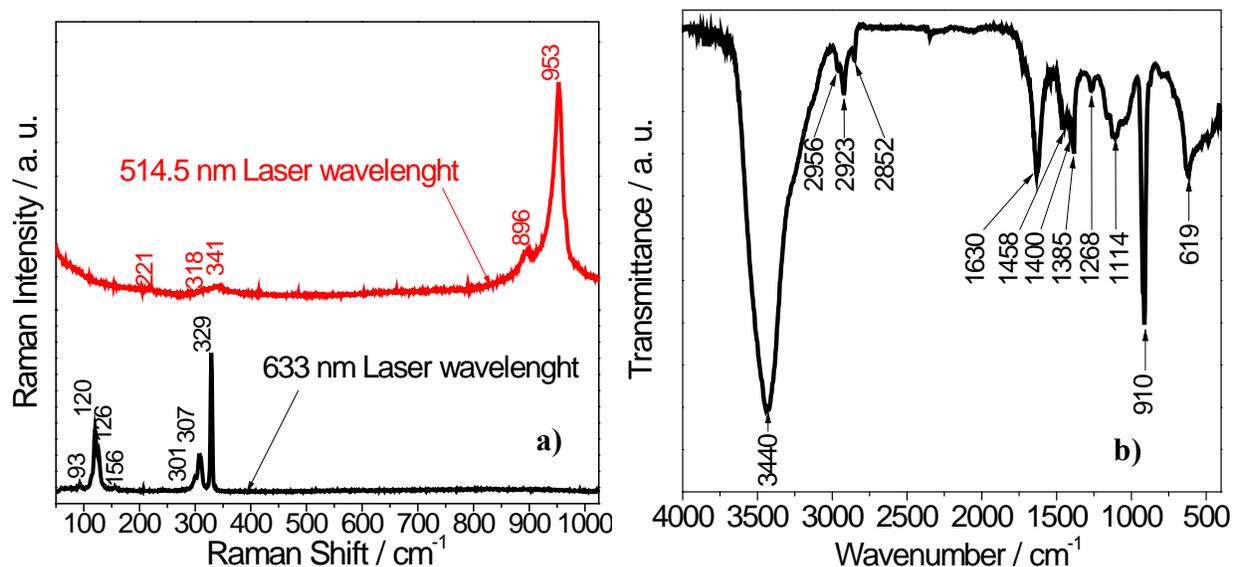
computed crystal structures of  $\text{Re}^{(\text{VII})}$  and  $\text{Re}^{(\text{VI})}$  oxide compounds are shown in Figure S1 (Supporting information).



**Figure 3.** Grazing-incidence X-ray diffraction pattern of the electrodeposited material on a copper substrate after the aging process compared with the DFT computations.

Finally, a vibrational spectroscopy study was conducted in order to compare the information provided by XPS and GI-XRD. Figure 4.a shows the measured Raman spectra of the synthesized material for two different incident wavelengths. The peaks are consistent with  $\text{ReO}_4$ -tetrahedral unit surface species in a  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$  compound which validate previous findings from XPS and GI-XRD. Figure 4.b shows the IR spectrum that corroborates the presence of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule and hydroxyl groups in the structure of  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$  compound. The relative peak broadening in the vicinity of  $3440\text{ cm}^{-1}$  and previous peaks in the range  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  are due to the three different force constants associated with O-H stretching modes coming from three types of O-H bonding species which are shifted, i.e. OH from: i)  $\text{H}(\text{ReO}_4)$  group (not H-bond associated with OH group), ii) water (“weak” coordinated), and iii) OH groups (e.g. from

H(ReO<sub>4</sub>) or water) participating in the hydrogen bond network. Table 1 summarizes the most prominent (i.e. high intensity) measured peaks and corresponding assignments to various vibrational modes according with DFT computations.



**Figure 4.** Vibrational spectra: a) Raman and b) FTIR of the electrodeposited material on a copper substrate after the aging process.

**Table 1.** Summary of the a) Raman and b) IR vibrational modes found in the aged electrodeposited material.

a) Raman Shift [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	Raman Shift [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	Vibrational mode associated with ReO <sub>4</sub> group
221	--	Not assigned yet.
318	317 [38,39]	Shoulder – Bending mode
341	340 [38,39]	Bending mode
896	900 [9,39,40]	Antisymmetric stretching

953

961[9,39]

Symmetric stretching

<sup>a</sup> This work<sup>b</sup> Reference work

b)

Measured [cm <sup>-1</sup> ]	Computed [cm <sup>-1</sup> ]	Vibrational motion
619	640.603	Rocking motion of OHs attached to Re-oxide and H <sub>2</sub> O participating in H-bonds
910	929.650	In-phase Re-O <sub>4</sub> group stretch
1114	1160.850	Re-O-H bend
1268	1263.772	Twisting of coordinated H <sub>2</sub> O
1385	Not frequency in this range	-
1400	Not frequency in this range	-
1485	Not frequency in this range	-
1630	1623.453	H <sub>2</sub> O scissoring (bending)
2852	2846.009	O-H stretch
2923	3037.487	O-H stretch
2956	3047.526	O-H stretch
3440	3447.137	O-H stretches from H <sub>2</sub> O, and H(ReO <sub>4</sub> ) groups

### Conclusion

It has been shown that rhenium electrodeposited from an alkaline aqueous electrolyte is unstable and susceptible to aging process due to environmental exposition and, consequently, hydration process. Through the analysis of experimental and computational information, an unambiguous analysis of the molecular structure of the aged electrodeposited thin solid film has been provided, which is consistent with the H(ReO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O crystal structure. Future research will

concentrate on proton ( $H^+$ ) mobility in the aged material and on its possible use in the de/intercalation of ions, e.g. electrochromic devices and rechargeable batteries.

## Methods

*Electrochemical Synthesis:* As previously described [26,27], the electrochemical syntheses of rhenium compounds were made in a standard double jacket-glass electrochemical cell. The electrolyte was prepared by dissolving ammonium perrhenate in an alkaline aqueous solution at  $pH\ 13.3 \pm 0.1$  ( $0.125\ mol\ dm^{-3}\ NH_4ReO_4 + 0.01\ mol\ dm^{-3}\ NaOH$ ) with deionized water. The electrodeposition was carried out in a standard two electrode cell (anode and cathode). A copper cathode (Cu, 99.9 %) and a platinum anode (Pt, 99.9%) with an apparent surface area of  $1.0\ cm^2$  and  $4.0\ cm^2$  respectively were used. The anode-cathode separation was 24 mm and the galvanostatic electrodeposition was conducted with a 5 A -30 V GW rectifier. The cell potential during the experiment showed to be stable at  $8.6 \pm 0.7\ V$ . The cell current density was about  $770\ A\ m^{-2}$  and it was maintained to a total deposition time of 1 hour. A thermostatic bath was used to keep the temperature at  $25 \pm 0.2\ ^\circ C$  inside the electrochemical cell and continuous bubbling of oxygen-free  $N_2$ , with 1200 rpm stirring, was used to eliminate oxygen in the solution. For the aging process, the samples were exposed in air at room temperature and 40-80% relative humidity for 7 days.

*DFT Computations:* The computations were performed using the spin-unrestricted gradient-corrected DFT as implemented in the NWChem package [34]. The Perdew-Wang-91 (PW-91) exchange-correlation functional [35] and all-electron LANL2TZ basis sets [36] were employed, except for Re where a relativistic effective core potential was used to represent the 60-electron ionic core, and the LANL2TZ basis sets for the remaining 15 ( $5s^25p^66s^25d^5$ ) valence electrons.

These choices were based on the results of test computations performed for the Re atom and water molecule using a variety of alternative exchange-correlation functionals and/or basis sets. The structural optimizations, i.e. atomic and lattice parameters, were performed using gradient-based techniques with no symmetry constraints imposed. The computations of IR vibrational normal modes were based on the harmonic analysis methodology and molecular models including 1, 2, and 4 formulas of  $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$  atomic structure were used.

*Materials Characterization:* The aged electrodeposited samples were characterized by several techniques:

Scanning electron microscopy (SEM, FEI-Quanta 250 FEG-ESEM, operated at 20 kV and equipped with an Oxford energy dispersive X-ray analysis system).

Grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD, Bruker D8 Advance using  $\text{Cu K}\alpha 1$  radiation at  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , the angle of X-ray source was kept at  $1.5^\circ$  with respect to the sample surface and the scanning angle range was  $15^\circ$ - $90^\circ$  with an increment of  $0.02^\circ$  and an accumulation per step of 1s).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Perkin Elmer PHI 1257 using non-filtered  $\text{Al-K}\alpha$  radiation with  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ , a take-off angle of the emitted photoelectrons set to  $45^\circ$  with respect to the sample surface normal and a chamber pressure of  $10^{-7} \text{ Pa}$ ). The internal calibration of the binding energy (BE) of the XPS spectra was made by using the C-1s line of adventitious carbon, setting it at 284.8 eV. The accuracy of the BE scale was  $\pm 0.1 \text{ eV}$ . In order to accurately determine the BE of the different element core levels, high resolution spectra were always fitted using Gaussian–Lorentzian curves. Prior to curve fitting, the background curve was subtracted by the method devised by Shirley [37].

Raman spectroscopy (RS) was used to study the samples in two different spectrometers: (a) on a WITec *alpha300R* model CRC200 using a diode laser of 10 mW with a wavelength of 633 nm and (b) on a triple monochromator Jobin Yvon Inc. T64000 using a Coherent Innova 99 Ar<sup>+</sup> laser with a radiation of 514.5 nm. Both spectra were recorded in a backscattering geometry at room temperature. Finally, vacuum-dried samples were analyzed on a Rayleigh WQF-510A FTIR spectrophotometer; spectra were also taken from vacuum-dried KBr samples.

**Supporting Information:** Computed X-ray diffraction patterns of various Re(VII) and Re(VI) oxide compounds considered for comparison with the measured GI-XRD patterns.

*Conflict of Interest:* The authors declare no competing financial interest.

*Author Contributions:* AVU and LC designed research. AVU perform research. EM carried out SEM and IR analysis. EM and RSK carried out RS analysis. BC carried out XPS analysis. JMLE performed the DFT calculations. AVU analyzed the experimental data and wrote the manuscript with LC. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

*Funding Sources:* This research was supported financially by the CONICYT Chilean Research Agency via FONDECYT No. 111 0116 project.

## **Acknowledgment**

This research was supported financially by the CONICYT Chilean Research Agency via FONDECYT No. 111 0116 project, headed by Prof. L. Cifuentes. Thanks are due to MOLYMET S.A. for providing the valuable NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> used in the present work. A. Vargas-Uscategui specially thanks CIMAT, Materials Science Doctoral Program of FCFM-Universidad de Chile and MOLYMET S.A. for his Ph.D. scholarship. The authors would also like to thank

Dr. A. Zarate for Raman measurements (Fundación Andes contract C-13876, Universidad Católica del Norte), the Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (Universidad de Chile) for access to equipment (Program U-Moderniza, VID 2012), and the Mining Engineering Department (Universidad de Chile) for its continued support.

## References

1. Georg Nadler, H.; Starck, H. C. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A23; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a23\\_199](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a23_199).
2. Giaddui, T.; Earwaker, L. G.; Forcey, K. S.; Aylett, B. J.; Harding, I. S. A study on the metallisation and stabilisation of porous silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1996**, 113, 201-204.
3. Thomas, J.; Hofman, D.; Kleint, C.; Schumann, J.; Wetzig, K. Nanostructure and thermoelectric properties of  $\text{ReSi}_{2\pm x}$  thin films. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 695-698.
4. Ivanenko, L.; Shaposhnikov, V. L.; Filonov, A. B.; Migas, D. B.; Behr, G.; Schumann, J.; Vinzelberg, H.; Borisenko, V. E. Transport properties of semiconducting rhenium silicide. *Microelectron. Eng.* **2002**, 64, 225-232.
5. Shaposhnikov, V. L.; Krivosheeva, A. V.; Ivanenko, L. I.; Filonov, A. B.; Borisenko, V. E.; Rebien, M.; Henrion, W.; Migas, D. B.; Miglio, L.; Behr, G.; Schumann, J. Structural, electronic and optical properties of semiconducting rhenium silicide *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, 303-312.

6. Filonov, A. B. The transport and thermoelectric properties of semiconducting rhenium silicide. *Semiconductors* **2005**, 39, 395-399.
7. Lisunov, K. G.; Vinzelberg, H.; Arushanov, E.; Schumann, J. Variable-range hopping conduction and metal-insulator transition in amorphous  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  thin films. *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, 26, 095001.
8. Castriota, M.; Cazzanelli, E.; Das, G.; Kalendarev, R.; Kuzmin, A.; Marino, S.; Mariotto, G.; Purans, J.; Scaramuzza, N. Proton presence and motion in rhenium-oxide films and their application to liquid-crystalline cells *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, 474, 1-15.
9. Cazzanelli, E.; Castriota, M.; Marino, S.; Scaramuzza, N.; Purans, J.; Kuzmin, A.; Kalendarev, R.; Mariotto, G.; Das, G. Characterization of rhenium oxide films and their application to liquid crystal cells. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 114904.
10. Viswanadham, N.; Shido, T.; Iwasawa, Y. Performances of rhenium oxide-encapsulated ZSM-5 catalysts in propene selective oxidation/ammoxidation. *Appl. Catal., A* **2001**, 219, 223-233.
11. Bai, M.; Liu, Z.; Zhou, L.; Liu, Z.; Zhang, C. Preparation of ultrafine rhenium powders by CVD hydrogen reduction of volatile rhenium oxides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, 23, 538-542.
12. Ohkubo, M.; Fukai, K.; Kohji, M.; Iwata, N.; Yamamoto, H. Preparation of conductive  $\text{ReO}_3$  thin films. *Supercond. Sci. Technol.* **2002**, 15, 1778-1780.

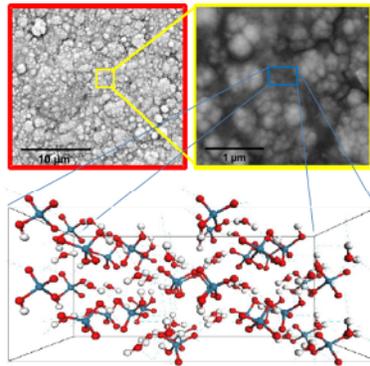
13. Mitra, B.; Gao, X.; Wachs, I.E.; Hirt, A.M.; Deo, G. Characterization of supported rhenium oxide catalysts: effect of loading, support and additives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1144-1152.
14. Chong, Y. Y.; Fan, W. Y. Facile synthesis of single crystalline rhenium (VI) trioxide nanocubes with high catalytic efficiency for photodegradation of methyl orange. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 397, 18-23.
15. Petrovich, V.; Haurylau, M.; Volchek, S. Rhenium deposition on a silicon surface at the room temperature for application in microsystems. *Sens. Actuators, A* **2002**, 99, 45-48.
16. Eliaz, N.; Gileadi, E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. In *Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 42*; Vayenas, C. G., White, R. E., Gamboa-Aldeco, M. E., Eds.; Springer: New York, 2008; pp 191-301.
17. Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 6028-6035.
18. Naor-Pomerantz, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. Electrodeposition of rhenium–tin nanowires *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 6361-6370.
19. Méndez, E.; Cerdá, M. F.; Castro Luna, A. M.; Zinola, C. F.; Kremer, C.; Martins, M. E. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 119-132.

20. Schrebler, R.; Cury, P.; Orellana, M.; Gómez, H.; Córdova, R.; Dalchiele, E. A. Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 4309-4318.
21. Schrebler, R.; Cury, P.; Suárez, C.; Muñoz, E.; Vera, F.; Córdova, R.; Gómez, H.; Ramos-Barrado, J.; Leinen, D.; Dalchiele, E. Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **2005**, *483*, 50-59.
22. Zerbino, J. O.; Castro Luna, A. M.; Zinola, C. F.; Méndez, E.; Martins, M. E. Electrochemical and optical study of rhenium layers formed on gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *521*, 168.
23. Horányi, G; Bakos, I. Investigation of the electrodeposition and behaviour of Re layers by coupled radiochemical and electrochemical methods. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *378*, 143-148.
24. Szabó, S.; Bakos, I. Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *492*, 103-111.
25. Hahn, B. P.; May, R. A.; Stevenson, K. J. Electrochemical deposition and characterization of mixed-valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution. *Langmuir* **2007**, *23*, 10837-10845.
26. Vargas-Uscategui, A.; Mosquera, E.; Cifuentes, L. Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides. *Mater. Lett.* **2013**, *94*, 44-46.

27. Vargas-Uscategui, A.; Mosquera, E.; Cifuentes, L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta* **2013**, 109, 283-290.
28. Oliveira, P.; Freitas, R. G.; Mattoso, L. H. C.; Pereira E. C. Nanostructured materials synthesized using electrochemical techniques. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008, pp 117-186.
29. Komiyama, M.; Ogino, Y.; Akai, Y.; Goto, M. X-ray photoelectron spectroscopic studies of unsupported and supported rhenium using argon-ion bombardment. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1983**, 79, 1719-1728.
30. Babu, K. M.; Mucalo, M. R. XPS studies of freshly prepared rhenium nanoparticle dispersions from hydrazinium hydrate and borohydride reduction of hexachlororhenate solutions. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 1755-1757.
31. Mucalo, M. R.; Bullen, C. R. Rhenium-based hydrosols: preparation and properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 239, 71-77.
32. Cimino, A.; De Angelis, B. A.; Gazzoli, D.; Valigi, M. Photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetry (TG) of pure and supported rhenium oxides 1. Pure rhenium compounds *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 86-98.
33. Majid, C. A.; Hussain, M. A. Structural transformations in polycrystalline rhenium trioxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 255-259.
34. Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T.L.; de Jong, W. A. NWChem: A

- comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations  
*Comput. Phys. Commun.* **2010**, 181, 1477-1489.
35. Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.
36. Roy, L. E.; Hay, P. J.; Martin, R. L. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1029-1031.
37. Shirley, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B: Solid State* **1972**, 5, 4709-4714.
38. Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2009; pp 149-298.
39. Mol, J. C. Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts. *Catal. Today* **1999**, 51, 289-299.
40. Purans, J.; Kuzmin, A.; Kalendarev, R.; Cazzanelli, E.; Castriota, M. Structural characterization of mixed Ta–Re oxide films. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 1887-1891.

# TOC



Pulsed Electrodeposition of Rhenium – Rhenium Oxide on Tin-doped Indium Oxide

Alejandro Vargas Uscategui, Luis Cifuentes  
 Departamento de Ingeniería de Minas.  
 Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper 2069. Santiago, Chile.

Rhenium oxides exhibit interesting properties due to their catalytic activity and in the case of rhenium trioxide, its capability of intercalating ions in its crystalline structure [1]. This paper reports work aimed at synthesizing rhenium and rhenium oxide on Tin-doped Indium Oxide (ITO) from an aqueous electrolyte consisting of ammonium perrhenate dissolved in sodium hydroxide and sulphuric acid. A first attempt was made at understanding the electrodeposition mechanism of Re oxide on ITO through cyclic voltammetry as shown in Figure 1. ITO is an active electrode material in the cathodic range; it does not allow a clear observation of the reduction reaction, however, the presence of perrhenate ions in the electrolyte caused a decrease in the observed cathodic peak current as shown in Figure 2. Reverse pulse current was used to electrodeposit rhenium oxide on ITO substrates. Deposits of rhenium and rhenium oxides were obtained and observed with scanning electron microscopy as shown in Figure 3. Energy dispersive spectrometry (EDS) data was collected over the same regions; Table 1 shows the average content of rhenium (Re), tin (Sn), indium (In), and oxygen (O) in the deposit. Results showed a decrease in rhenium content with the use of a higher forward-pulse current and an increase in rhenium content with an increase of perrhenate ions concentration in solution. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) analysis of the deposit showed the possible formation of two basic crystalline compounds on the ITO substrate: rhenium oxide hydrate ( $H(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ ) and hydrogen rhenium oxide ( $\text{H}_{0.57}\text{ReO}_3$ ). Our previous transmission electron microscopy observations showed the formation of rhenium and rhenium oxides on copper substrates from alkaline aqueous electrolyte [2].

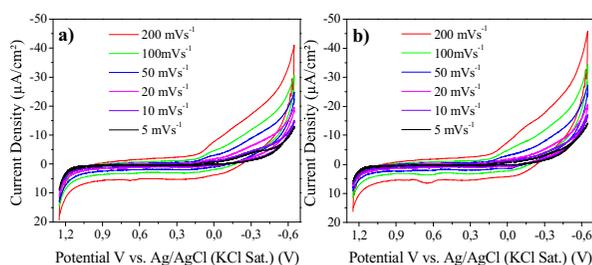


Fig 1. Voltammograms measured in a) 20 mM  $\text{ReO}_4^-$  and b) 40 mM  $\text{ReO}_4^-$  solutions on an ITO substrate at various scan rates.

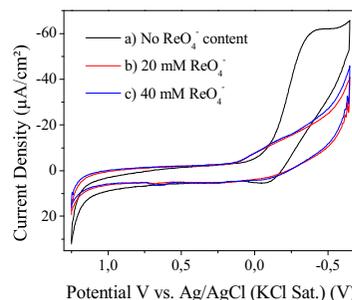


Fig 2. Voltammograms measured a) in the absence of  $\text{ReO}_4^-$  ions, (b) 20 mM  $\text{ReO}_4^-$  and c) 40 mM  $\text{ReO}_4^-$  solutions. Scan rate = 200  $\text{mV s}^{-1}$ .

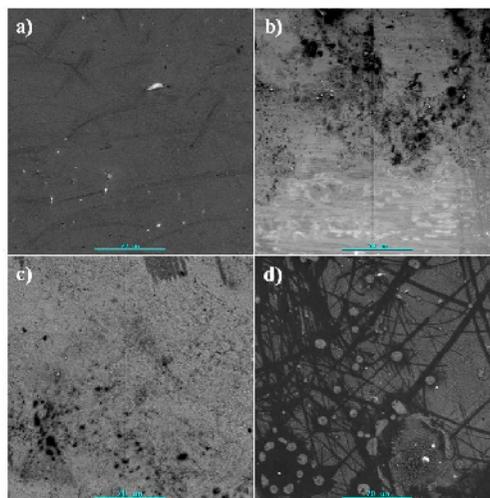


Fig 3. SEM images of electrodeposits obtained at: a) 20 mM  $\text{ReO}_4^-$  and 11  $\text{A}/\text{m}^2$  forward-pulse density current, b) 20 mM  $\text{ReO}_4^-$  and 55  $\text{A}/\text{m}^2$  forward-pulse density current, c) 40 mM  $\text{ReO}_4^-$  and 11  $\text{A}/\text{m}^2$  forward-pulse density current and d) 40 mM  $\text{ReO}_4^-$  and 55  $\text{A}/\text{m}^2$  forward-pulse density current. The scale bar equals 70  $\mu\text{m}$ .

Table 1. EDS analysis of surface composition of samples shown in figure 1 (average concentrations), wt%.

Image	Re	Sn	In	O
a)	6.37	12.94	70.86	9.83
b)	2.27	10.92	72.64	14.17
c)	11.27	11.75	68.29	8.69
d)	4.43	10.95	72.14	12.48
ITO (*)	---	13.75	72.11	14.15

(\*) Previous to processing.

- [1] E. Cazzanelli et al. J Appl Phys 2009; 105:114904.  
 [2] A. Vargas, E. Mosquera, L. Cifuentes. Mater Lett.; Submitted, September 2012.