

**ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN
DEL ELECTRODO DE HIDRÓGENO EN
JUNTURAS HETEROATÓMICAS DE
ELECTRODOS BI-COMPONENTES**

TESIS DOCTORAL

Autora

**Mariela A. Brites
Helú**

Año

2018

Imagen de portada: reconstrucción 3D de la juntura de un arreglo de cuadrados de Rh/Pt y las etapas elementales que ocurren preferencialmente en los diferentes ámbitos de reacción.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de **Doctora en Química**

En el campo de: **Electroquímica**

Título de la Tesis: **Estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en juntas heteroatómicas de electrodos bi-componentes**

Unidad de Investigación donde se realizó: **Instituto de Química Aplicada del Litoral**

Autor de la Tesis: **Mariela Alicia Brites Helú**

Director de la Tesis: **José Luis Fernández**

Co-Director de la Tesis: **Abel César Chialvo**

Miembros del Jurado de la Tesis:

Dr. Sergio Alberto Dassie (UNC-CONICET)

Dr. Fernando Gabriel Fungo (UNRC-CONICET)

Dr. Sebastián Enrique Collins (UNL-CONICET)

Dr. Gabriel Angel Planes (UNRC-CONICET)

Dr. Alejandro Colli (UNL-CONICET)

Año de presentación: **2018**

Agradecimientos

*A CONICET y demás entes financiadores,
a mis directores de Tesis
y la Facultad de Ingeniería Química
por las oportunidades brindadas.*

A los investigadores y compañeros del PRELINE e IQAL.

Índice General

Índice General	i
Resumen	v
Abstract	vii
Nomenclatura	ix
I. Introducción	15
I.1. Importancia de la reacción del electrodo de hidrógeno	15
I.2. Mecanismo cinético de la HER	16
I.3. Estudios cinéticos de la HER sobre superficies de electrodo heterogéneas	18
I.4. Objetivo general de la Tesis	20
I.5. Objetivos particulares de la Tesis	21
I.6. Estado del Arte. Análisis de la bibliografía relacionada.....	22
I.6.a. Actividad electrocatalítica de electrodos multi-componentes frente a la HER.	22
I.6.b. Efectos sinérgicos en la HER	25
I.6.c. Estrategias reportadas para el análisis de efectos sinérgicos.....	28
I.7. Relevancia del trabajo de Tesis	29
I.8. Referencias del Capítulo I.....	30
II. Aspectos Teóricos	39
II.1. Modelo general de la corriente de un ensamble bimetalico.....	39
II.1.a. Electrodo operando bajo control activado o mixto	39
II.1.b. Electrodo operando bajo control difusional	40
II.2. Ensamblajes aleatorios de nanodiscos soportados en microelectrodos.....	41
II.2.a. Modelado del transporte de masa	41
II.2.b. Modelado de la HER	43
II.2.c. Simulaciones	46
II.3. Arreglos ordenados de microelectrodos soportados en electrodos de disco rotante	47
II.3.a. Modelado del transporte de masa	47
II.3.b. Modelado de la HER	49
II.3.c. Simulaciones	49

II.4.	Microscopía electroquímica de barrido sobre ensamblajes de nanodiscos.....	50
II.4.a.	Análisis de la hor mediante SECM en modo feedback	50
II.4.b.	Modelo basado en una TLC para el análisis de curvas SECM $I_T(E_S, L)$	52
II.4.c.	Modelo de la hor en una TLC	54
II.4.d.	Respuesta $I_{TLC,L}(L)$ y $\Phi(\tau)$	55
II.4.e.	Simulaciones	56
II.5.	Referencias del Capítulo II	59
III.	Ensamblajes aleatorios bi-componentes	65
III.1.	Motivos del interés en los ensamblajes de nanopartículas	65
III.2.	Fabricación y caracterización de ensamblajes de nanopartículas	66
III.2.a.	Antecedentes	66
III.2.b.	Método de pulsos cortos de sputtering con Ar^+	68
III.2.c.	Caracterización fisicoquímica de ensamblajes	69
III.3.	Evaluación electrocatalítica de ENPs frente a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) mediante curvas de polarización.....	79
III.3.a.	Evaluación de la reacción de evolución de hidrógeno (her) en los ENPs de Pt/HOPG fabricados por sputtering	79
III.3.b.	Evaluación de la HER sobre μ -ENPs fabricados por sputtering	80
III.4.	Evaluación electrocatalítica de ENPs frente a la <i>hor</i> mediante SECM.....	89
III.4.a.	Empleo de SECM para la evaluación del mecanismo de la hor – validación del modelo 89	
III.4.b.	Evaluación de la hor en los ENPs mediante SECM.....	96
III.5.	Conclusiones parciales respecto a la actividad electrocatalítica de ENPs bi-componentes frente a la <i>hor</i>	104
III.6.	Referencias del Capítulo III	105
IV.	Arreglos ordenados bi-componentes.....	113
IV.1.	Marco general	113
IV.2.	Desarrollo de arreglos ordenados mediante el empleo de microscopía electroquímica de Barrido (SECM)	114
IV.2.a.	Antecedentes	114
IV.2.b.	Desarrollo de tips para su uso en la técnica de micro-writing por SECM	115

IV.2.c. Fabricación de arreglos de micro-discos de Au mediante la técnica de micro-writing por SECM	118
IV.2.d. Modificación de arreglos de micro-discos de Au con otros metales	126
IV.3. Desarrollo de arreglos ordenados bimetálicos mediante litografía de electrones asistida por máscaras	128
IV.3.a. Fundamentos del método.....	128
IV.3.b. Descripción del método MAEBL	131
IV.4. Estudios de la reacción de oxidación de hidrógeno (<i>hor</i>) sobre arreglos ordenados bimetálicos	143
IV.4.a. Consideraciones generales.....	143
IV.4.b. La <i>hor</i> sobre electrodos metálicos puros de Pt, Rh y Au	144
IV.4.c. Combinaciones Au-Pt: Arreglos fabricados por SECM	152
IV.4.d. Combinaciones Au-Pt: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL	155
IV.4.e. Combinaciones Au-Rh: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL	165
IV.4.f. Combinaciones Pt-Rh: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL.....	173
IV.4.g. Empleo de SECM para la evaluación local de la <i>hor</i> sobre las juntas bimetálicas	176
IV.5. Conclusiones parciales respecto a la actividad electrocatalítica de arreglos bimetálicos ordenados frente a la <i>hor</i>	179
IV.6. Referencias del Capítulo IV	179
V. Conclusiones	187
V.1. Acerca del estudio de ensamblajes de nanopartículas	187
V.2. Acerca del estudio de arreglos bimetálicos ordenados.....	189
V.3. Conclusiones globales	191
V.4. Aspectos a profundizar	191
ANEXO	A-1
PARTE 1: Aspectos experimentales generales.....	A-1
1.1. Celdas electroquímicas	A-1
1.2. Reactivos y Materiales	A-3
1.3. Mediciones con CO.....	A-5
1.4. Instrumental	A-7
1.5. Microscopías.....	A-8

1.5.a. Microscopio Electroquímico de Barrido	A-9
PARTE 2: Difusión superficial de hidrógeno	A-17
2.1. Antecedentes	A-17
2.2. Simulaciones	A-18
PARTE 3: Otros métodos de fabricación para el desarrollo de arreglos ordenados bi- componentes	A-27
3.1. Máscaras para deposición localizada de metales	A-27
3.1.1. Pantallas autoadhesivas	A-27
3.1.2. Pantallas acrílicas	A-30
3.2. Procesos de fabricación litográficos sin máscara	A-31
PARTE 4: Lineamientos generales para la deducción de ecuaciones	A-37
Referencias del Anexo	A-38

Resumen

La presente Tesis Doctoral aborda diferentes aspectos relacionados con la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en un amplio rango de sobrepotenciales, incluyendo las ramas catódica (*her*) y anódica (*hor*), con el principal objetivo de alcanzar un mayor entendimiento acerca de una de las reacciones más importantes de la Electrocatalisis. El análisis se focaliza en electrodos mixtos o bi-componentes con el fin de determinar la existencia de posibles procesos de interacción entre diferentes electrocatalizadores cuando forman parte de un mismo electrodo. Los materiales electródicos bi-componentes evaluados presentan la característica única de maximizar la juntura o interfase entre ambos metales, lo cual permite asegurar que la interacción de los metales contribuya de manera significativa a la respuesta global medida del electrodo.

Atendiendo este requisito se desarrollaron numerosas metodologías de fabricación de arreglos ordenados y aleatorios de nano- y micro-electrodos de un metal depositados sobre otro material. Por una parte se desarrolló un método simple y limpio para la fabricación de ensamblajes de nanopartículas (NPs) metálicas mediante *sputtering* de pulsos cortos, el cual resultó muy adecuado para la obtención de NPs aisladas con geometría obloide achatada entre 2 y 10 nm de diámetro lateral, con un grado de dispersión variable. Asimismo se desarrollaron métodos de fabricación de arreglos ordenados de microelectrodo basados, por un lado en la microscopía electroquímica de barrido (SECM) y por otro lado en la litografía con haz de electrones asistida por máscaras (MAEBL). Se combinaron metales nobles tales como Pt, Rh y Au y materiales carbonosos como grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y carbón vítreo.

Para estudiar los fenómenos relacionados con la cinética de la HER en condiciones ácidas y básicas y los posibles mecanismos de sinergia, se emplearon diferentes configuraciones experimentales que establecen distintas condiciones de transporte de masa, como ser arreglos ordenados soportados en un electrodo de disco rotante (EDR), microelectrodos (ME) y SECM sobre ensamblajes de nanopartículas soportadas (ENPs). La interpretación de los resultados obtenidos se realizó en el marco de dos formalismos de análisis, ambos apoyados en el desarrollo de un modelo cinético basado en tratamientos

rigurosos del mecanismo de reacción completo sin contemplar posibles efectos cooperativos. Primeramente, la correlación de las curvas experimentales corriente vs. sobrepotencial con estos modelos cinéticos permitió detectar variaciones “aparentes” de los parámetros elementales causadas por el efecto de las juntas sobre estas respuestas. En segundo lugar, el uso del concepto de “*actividad electrocatalítica de exceso*” permitió observar de manera directa estos cambios.

La aplicación de estos formalismos ha permitido obtener sobradas evidencias de la modificación de la respuesta del Au frente a la *her* y a la *hor* cuando éste se encuentra en contacto con metales que son buenos electrocatalizadores de estas reacciones, como Pt y Rh. Fue posible concluir que la junta bimetálica Au/Pt u Au/Rh promueve la generación de una región de la superficie electródica, circundante a las mismas, que presenta una actividad electrocatalítica mayor que en su estado puro. En medio ácido este cambio se evidencia principalmente en los valores de la constante de velocidad asociada a la electroadsorción de H desde H₂, mientras que en medio básico el efecto se daría sobre la capacidad de quimisorción de H desde H₂, con un fuerte efecto en la corriente a bajos sobrepotenciales. Estos resultados aportan evidencias que ayudan a orientar en forma más racional el desarrollo de nuevos materiales electródicos más económicos y eficientes.

Lic. Mariela Brites Helú

Abstract

This work studies the synergetic interactions between PGM catalysts (Pt, Rh) and Au over both branches of the Hydrogen Electrode Reaction (HER): the anodic Hydrogen Oxidation Reaction (*hor*) and the cathodic Hydrogen Evolution Reaction (*her*) in acid and alkaline media.

The electrodes analyzed here have the particular feature of maximized lengths of the junctions between their two components. Several fabrication methods were developed to achieve this particular characteristic and to obtain the following electrode configurations: supported nanoparticles ensembles and bi-metallic ordered arrays. The first systems were based on short-pulse sputtering of Pt and Au NPs onto HOPG, glassy carbon and metals supports. The second configuration was achieved by SECM micro-writing and mask-assisted electron beam lithography methods.

Different and complementary electrochemical measurements were carried out to determinate the fundamental aspects of the junction contributions to the global electrocatalytic activity. Nanoparticles ensembles were analyzed by supporting them on microelectrodes and by scanning electrochemical microscopy. The ordered arrays were studied by mounting them as rotating disc electrodes.

The obtained results were analyzed using kinetic models based on rigorous treatments of the whole reaction mechanism. On the one hand, the experimental curves $i(\eta)$ were correlated to obtain the kinetic parameters. It was possible to detect variations on the values of some of these parameters which could be caused by the interfaces. On the other hand, through the concept of excess electrocatalytic activity these changes were observed more directly. The present of Pt or Rh (even traces) modifies the performance of gold in the and *hor*. In acid media the changes are associated with the electro-adsorption of H from H_2 while in alkaline media the chemisorption of H from H_2 is modified.

Theses evidences support the hypothesis that the interface between both metal enhances the activity of the region nearby.

Nomenclatura

Abreviaturas

HER	reacción del electrodo de hidrógeno
<i>hor</i>	reacción de oxidación de hidrógeno
<i>her</i>	reacción de evolución de hidrógeno
<i>orr</i>	reacción de reducción de oxígeno
THV	mecanismo Tafel-Heyrovsky-Volmer
ME	microelectrodo
EDR	electrodo de disco rotante
SECM	microscopia/o electroquímica/o de barrido
TLC	celda de capa delgada
NPs	nanopartículas
ENPs	ensambles de NPs
μ -ENPs	ENPs soportados en ME
UHV	ultra alto vacío
SPM	microscopia de campo cercano
SEM	microscopia electrónico de barrido
STM	microscopia de efecto túnel
AFM	microscopia de fuerza atómica
TEM	microscopia electrónica de transmisión
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos x
PTFE	politetraflouroetileno
PMMA	poli(metilmetacrilato)
SCE	electrodo de calomel saturado
ERH	electrodo de referencia de hidrógeno
UPD	<i>underpotential deposition</i>
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
EBL	<i>electron beam lithography</i>
MAEBL	<i>mask-assisted electron beam lithography</i>

Símbolos

α	factor de simetría
a	radio del tip SECM
A_G	área geométrica total del electrodo
A_G^{NP}	área geométrica de la nanopartícula
A_R	área real
A_R^{Mk}	área real del metal k
A_G^{Mk}	área geométrica del metal k
B	constante de Levich
C^*	concentración de reactivo
d	distancia tip-sustrato
D	coeficiente de difusión
δ	espesor de la película difusional
E_S	potencial del sustrato
E_T	potencial del tip SECM
E_{UPD}	potencial de deposición UPD
F	constante de Faraday
f_a	factor de área cubierta
f_R^{Mk}	factor de rugosidad del metal k
f_G^{Mk}	fracción de área geométrica cubierta por el metal k
h	altura de la NP
θ	cubrimiento de equilibrio
η	sobrepotencial
I_S	corriente de <i>sputtering</i>
i_T	corriente del tip SECM
$i_{T,\infty}$	corriente del tip SECM a distancia infinita del sustrato
I_T	corriente normalizada del tip SECM
$i_{L,a}$	corriente límite anódica
$i_{L,c}$	corriente límite catódica
i^{bim}	corriente neta del electrodo bimetálico

i_{exc}	corriente de exceso
i_{max}	corriente máxima en la <i>hor</i>
i_k	corriente cinética
i^{Mk}	corriente drenada por el metal m_k
i_L^{Mk}	corriente límite del metal k en el electrodo bimetálico
i_L^{bim}	corriente límite del electrodo bimetálico
$i_{L,max}^{bim}$	corriente máxima límite del electrodo bimetálico
j	densidad de corriente
j^{Mk}	densidad de corriente del metal k
j^o	densidad de corriente de intercambio
j_k	densidad de corriente cinética máxima
l_j	longitud aparente de la junta intermetálica en el arreglo ordenado
L	distancia tip-sustrato normalizada
λ	factor de simetría del proceso de adsorción
M_k	metal k del electrodo bimetálico
N_{NP}	número de NPs
v	velocidad de barrido del potencial
P	perímetro del EDR
r	radio del ME
r_D	radio de los discos en el arreglo ordenado EDR
r_g	radio total del tip SECM
r_{EDR}	radio del EDR
R_g	relación de aspecto de un ME
R_{ND}	radio de nanodiscos en un ensamble
R_{ND}^*	radio de nanodiscos en un ensamble normalizado respecto a a
ρ_{NP}	densidad de NPs por unidad de área geométrica
t	tiempo
t_D	tiempo de deposición por <i>sputtering</i>
t_{UPD}	tiempo de deposición UPD
u	coeficiente de interacción de Frumkin

ν	viscosidad cinemática
v^o	velocidad de intercambio
v_i^e	velocidad de equilibrio de la etapa elemental i
V_i^e	velocidad de equilibrio normalizada de la etapa elemental i
w	diámetro de la NP
ω	velocidad de rotación del EDR

Capítulo I

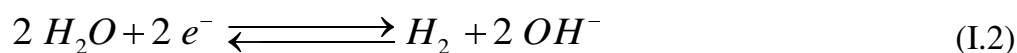
Introducción

En este capítulo se presentarán la temática de la presente Tesis, sus objetivos y el estado del arte en la materia.

I. Introducción

I.1. Importancia de la reacción del electrodo de hidrógeno

La reacción del electrodo de hidrógeno (*hydrogen electrode reaction - HER*), definida por las reacciones (I.1) y (I.2) según ocurra en medio ácido o alcalino respectivamente, ha sido el foco de numerosos estudios fundamentales y aplicados en el área de la Electroquímica.



El renovado interés en la misma se explica por su importante rol tecnológico en variados procesos electroquímicos de gran relevancia actual, que incluyen conversión y almacenamiento de energía (celdas de combustible, electrolizadores de agua etc.), fragilización de metales, electrosíntesis, entre otros.

La mayor parte de los estudios reportados de la HER se han realizado sobre la región de sobrepotenciales catódicos, en la cual ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*hydrogen evolution reaction - her*). Esta rama tiene mayor importancia tecnológica en el proceso de almacenamiento de energía como H₂ mediante electrólisis de agua y en las celdas de combustible unificadas o regenerativas [1]. Sin embargo, en los últimos años se han incrementado los estudios de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hydrogen oxidation reaction - hor*), reacción inversa que ocurre a sobrepotenciales anódicos, incentivados por el creciente interés en el desarrollo de celdas de combustible H₂/O₂ [2]. Este tipo de celda involucra la transformación del H₂ disuelto en un medio electrolítico (por ej. un electrolito polimérico de Nafion[®]) a H⁺ o H₂O, según el pH del medio. Debido a la baja solubilidad del H₂ en los medios electrolíticos usuales (del orden de 10⁻³ M), esta reacción se encuentra fuertemente afectada por el transporte de masa y por tanto opera bajo control mixto. Mediante un adecuado diseño del electrodo y del electrolito se ha logrado trasladar el problema de transporte de masa de los reactivos hacia mayores

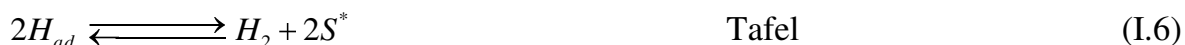
densidades de corriente, con lo cual la *hor* en la celda llega a operar bajo control mixto en un muy amplio rango de sobrepotenciales del ánodo [2]. En medio ácido el mejor electrocatalizador para la *hor* es el Pt y se admite, erróneamente, que la reacción es tan rápida que ocurre en el ánodo bajo control difusional [3]. Sin embargo, en condiciones de operación reales no se puede negar que la cinética de la reacción afecta significativamente la respuesta del electrodo. Además, se debe tener en cuenta que el hidrógeno usado actualmente para alimentar las celdas proviene mayoritariamente del proceso de reformado de combustibles carbonosos y por tanto contiene pequeñas cantidades de monóxido de carbono que produce una fuerte inhibición en la cinética de la *hor* sobre platino [4,5-7,8]. Estos dos factores deben ser considerados a la hora de evaluar materiales de electrodo para la *hor*.

I.2. Mecanismo cinético de la HER

Existe un consenso generalizado de que la HER [9-11], sobre electrodos metálicos puros o aleados, se verifica a través del mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer (THV), expresado en medio ácido y en sentido anódico a través de las ecuaciones (I.3) a (I.5), siendo S^* un sitio de adsorción.



Mientras tanto, en medio básico el mecanismo de reacción THV queda establecido por las ecuaciones (I.6) a (I.8).



La importancia relativa que tiene cada uno de los parámetros cinéticos de estas etapas elementales en la dependencia de la densidad de corriente (j) con el sobrepotencial (η), está

regido por los valores relativos entre las velocidades de equilibrio y, fundamentalmente, en la diferencia de sus valores respecto al valor de la densidad de corriente límite difusional (j_L). En este sentido, trabajos recientes [10,12-15] demuestran la necesidad de alcanzar experimentalmente condiciones de altos valores de j_L para lograr una adecuada determinación de los parámetros cinéticos de la HER. Ante ello, el diseño experimental debe garantizar un proceso muy eficiente de transporte de masa de estado estacionario que asegure la posibilidad de una evaluación precisa de los parámetros cinéticos a través de la dependencia $j(\eta)$. Las dos configuraciones de electrodo más utilizadas que garantizan el control de este fenómeno son el electrodo de disco rotante (EDR) y el microelectrodo (ME). Por un lado, el EDR garantiza un control de la velocidad de transporte de masa mediante condiciones hidrodinámicas perfectamente regulables a través de la velocidad de rotación del mismo (ω) [16]. Por otro lado, la principal ventaja que ofrecen los MEs radica en la posibilidad de establecer un transporte de masa de estado estacionario por difusión radial desde/hacia la superficie del electrodo con altos valores de j_L en condiciones estáticas.

Cabe destacar que si bien la HER ocurre mediante el mecanismo de THV, la misma puede darse a través dos rutas independientes que involucran, por un lado, las etapas de adsorción/desorción química de H_{ad} desde/hacia H_2 y desorción/adsorción electroquímica de H_{ad} hacia/desde H^+ (ruta de Tafel-Volmer) y por otro la adsorción/desorción electroquímica de H_{ad} desde/hacia H_2 junto a la desorción/adsorción electroquímica de H_{ad} hacia/desde H^+ (ruta Heyrovsky-Volmer). En numerosos trabajos se presupone erróneamente que la HER ocurre únicamente a través de una de estas rutas, según la naturaleza del material electródico estudiado. Sin embargo, se ha demostrado que es posible la ocurrencia simultánea de ambas rutas [17]. Por ejemplo, en el estudio de la *hor* sobre platino se encuentra que a bajos sobrepotenciales prevalece la ruta de Tafel-Volmer, pero al aumentar η comienza a tomar magnitud la velocidad de la ruta Heyrovsky-Volmer, prevaleciendo a altos sobrepotenciales en donde la ruta Tafel-Volmer finalmente se anula [10].

Previamente se desarrolló la resolución rigurosa de la HER operando bajo el mecanismo cinético de THV [12], en la que se describe la cinética de la reacción en todo el rango de sobrepotenciales, incluyendo la *her*, la *hor* y el equilibrio, mediante un único conjunto de ecuaciones. Este formalismo tiene en cuenta simultáneamente: (a) la contribución difusional del hidrógeno molecular hacia la superficie del electrodo, (b) las

velocidades de reacción directa e inversa de todas las etapas involucradas y (c) una adsorción tipo Frumkin del intermediario adsorbido. Se dedujeron las expresiones cinéticas para la dependencia $j(\eta)$ y para la dependencia con η del cubrimiento superficial de H_{ad} $\theta(\eta)$. A través de dicho formalismo cinético se demostró que existe una densidad de corriente límite cinética j_k que da lugar a un control cinético mixto. El proceso de adsorción disociativa del hidrógeno molecular (etapa de Tafel) define dicha corriente límite cinética cuando el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido H_{ad} se anula, manteniéndose la concentración superficial de hidrógeno molecular en un valor diferente de cero. Estos resultados permitieron analizar e interpretar los aspectos cinéticos y difusionales que rigen la *hor* y a partir de estos el desarrollo de un método generalizado para la obtención de los parámetros cinéticos elementales de esta reacción. Este modelo posteriormente se perfeccionó incluyendo el efecto del área real electroactiva en ensambles de nanopartículas [15], la inhibición superficial de sitios por electro-oxidación del metal [18] y el aporte del equilibrio de disociación del agua [19]. No obstante, en estos tratamientos aún no se ha considerado la posibilidad que el H_{ad} difunda superficialmente y/o que interaccione con sitios de distinta naturaleza a aquel en el que se encuentra adsorbido.

I.3. Estudios cinéticos de la HER sobre superficies de electrodo heterogéneas

Como se ha planteado anteriormente, las etapas elementales de la HER involucran la adsorción/desorción, química y electroquímica del intermediario H atómico. Este es un ejemplo emblemático de reacciones electrocatalizadas, en las cuales la interacción de los intermediarios de reacción adsorbidos con los sitios activos del material del electrodo juega un rol decisivo en la velocidad de reacción. Tal es así que uno de los mayores esfuerzos está orientado a obtener materiales con mayor actividad, mejor estabilidad, mayor resistencia al envenenamiento y menores costos de fabricación. Un determinado catalizador no sólo puede ser mejorado suplantando el componente activo, sino que también se pueden lograr mejoras en la actividad de un dado material por el sólo hecho de cambiar su configuración superficial, es decir, cambios en la disposición de sus átomos o sitios activos a nivel nanométrico. Con la exposición de diferentes planos cristalográficos hkl , la decoración de la superficie con *steps*, etc. se puede alterar la densidad de sitios activos a la adsorción y por

tanto la velocidad de la reacción global. Sin embargo, esto no necesariamente se vincula con una modificación en la actividad electrocatalítica. Para un estudio más detallado se debe tener en cuenta la heterogeneidad de sitios en los diferentes dominios superficiales sobre los cuales la reacción ocurre.

Pueden citarse un gran número de trabajos que intentan demostrar marcados cambios de la actividad electrocatalítica de catalizadores metálicos soportados usualmente de tamaños nanométricos frente a reacciones clásicas en Electrocatálisis como la HER, respecto a los metales masivos, aunque otro número importante de trabajos indica la inexistencia de dichos efectos [20-22]. Más allá de que esto último resulte casi insostenible desde un análisis racional del fenómeno, se ha originado una brecha en la opinión científica que califica esta temática de altamente controversial. El principal problema que puede detectarse al analizar la enorme cantidad de estudios reportados que intentan abordar este tema, es que no se encuentra bien definida la manera de cuantificar la actividad electrocatalítica de un material para relacionarla con su configuración o estructura. Lo más común es asociar la actividad electrocatalítica directamente con el valor de j a un dado valor de η , y usar este parámetro como una medida directa de la misma. No obstante, debido a que j está afectada tanto por la actividad como por los fenómenos de transporte de masa, resulta evidente que este parámetro no puede ser utilizado, lo cual desacredita desde el inicio un número significativo de reportes. En otros trabajos intentan relacionar la densidad de corriente de intercambio global (j°) con la estructura. Los procedimientos utilizados en estos trabajos, si bien son ligeramente más elaborados que el simple hecho de comparar j , son válidos sólo cuando se tienen en cuenta apropiadamente los fenómenos de transporte de masa en el cálculo de j° . Aun cuando esto se cumple, el significado de j° en una reacción multietapa es poco riguroso, siendo por lo general poco representativo de la actividad del material para la reacción en cuestión ya que las reacciones multietapas operan a través de rutas paralelas (cada una con su respectivo j°). Es por ello imprescindible en primer lugar definir el o los parámetros que caractericen adecuadamente la actividad electrocatalítica de un material frente a cada reacción e idear estrategias que permitan su determinación separando apropiadamente los fenómenos de transporte de masa.

Si en un material homogéneo monocomponente, la naturaleza del mismo determina la actividad electrocatalítica para la HER, para el caso de electrodos conformados por dos o

más componentes, es evidente que al menos uno de ellos debe tener capacidad adsortiva del intermediario de reacción. También hay que tener en cuenta que las zonas de contacto entre las fases proporcionan sitios activos que se comportan diferenciadamente frente al H_{ad} respecto a aquellos en el interior de la fase. Esto abre la posibilidad a interacciones entre sitios como el *spillover* (o difusión a través de la junta intermetálica) de H_{ad} y modificaciones electrónicas locales, entre otras, que modificarían la velocidad de reacción local. Estos efectos cooperativos originados en las juntas intermetálicas podrían ser apreciables en materiales altamente dispersos donde la longitud de contacto es significativa frente al área total del electrodo. Si este fuese el caso, se podrían evaluar los comportamientos electrocatalíticos de los diferentes electrodos, mono- y bi-componentes, observándose una clara diferencia respecto a la simple adición de las respuestas individuales de los metales puros, atribuible a un verdadero efecto sinérgico como resultado de la interfase heteroatómica presente en los electrodos mixtos.

Considerando lo expuesto, este tipo de análisis puede ser abordado planteando un estudio de la HER en electrodos bi-componentes donde las regiones de contacto entre componentes se maximicen. Tal estudio apuntaría a identificar las contribuciones de esta región particular y aislarla de las provenientes de las fases puras, con el fin de modelar y cuantificar los mecanismos de la interacción. Para ello es importante utilizar una estrategia experimental basada en un adecuado control de las condiciones de transporte de masa desde/hacia el electrodo que garantice la posibilidad de un apropiado modelado de los mecanismos de reacción e interacción.

I.4. Objetivo general de la Tesis

Considerando lo anteriormente expuesto, la presente Tesis tiene como objetivo general el estudio de los factores que determinan el comportamiento cooperativo de la junta entre dos metales sobre la cinética de la HER, buscando discriminar cuantitativamente el aporte de esta región interfacial a la respuesta global del electrodo y establecer el mecanismo del mismo.

I.5. Objetivos particulares de la Tesis

Para alcanzar el objetivo general se enfocará la atención en aspectos prácticos y teóricos. El aspecto práctico más importante será el desarrollo de electrodos bi-componentes heterogéneos que cumplan dos condiciones esenciales: (1) la interfase de contacto entre ambos componentes debe estar bien definida para que permita su caracterización y, a partir de ésta, un adecuado modelado teórico de los fenómenos involucrados durante la ocurrencia de la reacción electroquímica sobre dicha juntura; (2) la respuesta electroquímica de la interfase de contacto debe conformar una fracción claramente detectable de la respuesta global del electrodo.

Como se ha mencionado anteriormente, la utilización de MEs para el estudio de la HER resulta una de las opciones más ventajosas, ya que estos constituyen una herramienta excepcional para el análisis cinético de procesos rápidos por establecer condiciones de transporte de masa de estado estacionario con valores de j_L muy altos (inversamente proporcionales a la dimensión principal del electrodo) [23,24]. Ciertas configuraciones geométricas, como los MEs anulares y de bandas, son particularmente atractivos para utilizarlos en estudios de electrodos multicomponentes por la posibilidad de ensamblar capas ordenadas de varios materiales. Sin embargo, una de las desventajas que presentan es la baja magnitud de la corriente que se mide. Ante ello, una alternativa más interesante son los arreglos ordenados de MEs. Esta configuración presenta una distribución ordenada y periódica de MEs dispuestos sobre una superficie conductora de otro material. La respuesta de cada ME frente a una dada reacción de electrodo mantendrá las características de la de un ME aislado siempre que su actividad electrocatalítica sea muy superior a la del soporte, y que se encuentre suficientemente separado del resto de los MEs del arreglo. La utilidad de estos sistemas radica en que combina las características únicas de los MEs (mayor resolución temporal, alcance del estado estacionario en fracciones de segundo, mayores densidades de corriente) con lecturas de corriente dos o más órdenes de magnitud mayor. A la vez, al presentar una geometría bien definida, permite cuantificar la juntura intermetálica y modelar adecuadamente el transporte de masa, lo cual es indispensable a la hora de extraer la respuesta puramente activada del electrodo. Asimismo, dado que este tipo de configuración permite variar a voluntad y cuantificar las longitudes de contacto entre el

material de los MEs y el soporte, son plataformas ideales para estudiar el efecto de las juntas inter-metálicas en la actividad electrocatalítica de electrodos bi-componentes.

Basado en esto, se seguirán dos estrategias para la obtención de los electrodos bi-componentes. Por un lado se encarará la fabricación y caracterización morfológica de ensamblajes de nanoestructuras metálicas (por ejemplo NPs o submonocapas de Pt) soportadas sobre superficies lisas de otro metal o de grafito, con tamaño de partícula y grado de dispersión controlados, caracterizados por el factor de área cubierta ($f_a = \text{área cubierta} / \text{área geométrica}$) en el rango $1 \geq f_a \geq 10^{-3}$. Paralelamente, se fabricaran arreglos ordenados de MEs metálicos soportados sobre otro metal, con una relación área de ME/área de sustrato expuesto que optimice la longitud de contacto intermetálica.

La determinación de la actividad electrocatalítica intrínseca a la junta intermetálica deberá ser extraída de las respuestas electroquímicas experimentales. Para ello es imprescindible avanzar en el desarrollo de aspectos teóricos relacionados con el modelado del mecanismo de reacción. Durante esta Tesis se empleará y profundizará el concepto de **actividad electrocatalítica de exceso**, recientemente desarrollada para analizar efectos sinérgicos en la reacción de oxidación de monóxido de carbono [25]. Así también se explorarán otras metodologías basadas en el empleo de técnicas localizadas como la microscopía electroquímica de barrido (SECM). Los formalismos teóricos implementados para evaluar el efecto de la junta intermetálica sobre la actividad electrocatalítica global del electrodo mixto serán ampliamente discutidos en el Capítulo II.

I.6. Estado del Arte. Análisis de la bibliografía relacionada

I.6.a. Actividad electrocatalítica de electrodos multi-componentes frente a la HER

Haciendo una revisión profunda de la literatura especializada, surge como evidente que la HER ha sido estudiada sobre numerosos metales, tanto en medio ácido como en condiciones básicas, convirtiendo esta reacción en una de las más importantes en Electrocatálisis. Uno de los aspectos que ha sido objeto de mayor atención es la búsqueda de materiales de electrodo compuestos que reemplacen total o parcialmente a los electrodos basados en platino, metal escaso y costoso. Han surgido múltiples diseños de electrodos que involucran la combinación de metales nobles, óxidos, nitruros, carburos o sulfuros metálicos, principalmente de metales de transición del grupo IV –VI [26,27] que presentan

propiedades similares a los metales del grupo VIII o del grupo del platino [28]. No obstante, la mayoría de estos estudios ha llevado a conclusiones ambiguas por utilizarse procedimientos que están lejos de ser los más adecuados para obtener conclusiones cinéticas válidas. En primer lugar, los métodos de preparación de estos electrodos generalmente conducen a matrices porosas de materiales aleados o partículas multicomponentes (*core@shell*, decoradas, etc.) soportadas en estructuras conductoras altamente porosas (por ej. de grafito) que desde una perspectiva tecnológica son atractivas, pero presentan ciertos problemas intrínsecos para ser empleadas en estudios fundamentales. La configuración de los electrodos con alta porosidad genera una importante inhomogeneidad de velocidad de reacción local, que la hace incompatible con las expresiones utilizadas para el análisis de las respuestas medidas [10]. Sumado a ello, las herramientas utilizadas para la interpretación de resultados (por ejemplo, el método de Levich-Koutecky) están basadas en aproximaciones cinéticas, y las metodologías experimentales empleadas no siempre son correctas (por ej. es muy común ver estudios de la *her* en ausencia de hidrógeno disuelto o aquellos en los que se evalúa la densidad de corriente a partir del área geométrica del electrodo).

Por otra parte, como se explicó en la Sección I.3, una de las ambigüedades más recurrentes surge con el concepto de *actividad electrocatalítica*, su definición y los métodos para evaluarla. Es muy común observar análisis de la *her* en base a la determinación de j° como medida de la actividad electrocatalítica, tratando de relacionar este parámetro con la naturaleza del material electródico usado. Junto con la pendiente de Tafel (b) y el factor de simetría (α) constituyen las medidas que históricamente se utilizan para describir la cinética de la reacción. Sin embargo todos estos parámetros surgen de un modelo simplificado de la reacción y por tanto carecen de la rigurosidad apropiada y difícilmente permiten describir la evidencia experimental. Análisis más simples consisten en la comparación de la corriente (o densidad de corriente) medidas en dos materiales diferentes a un mismo valor de η o viceversa, es decir, comparación de los sobrepotenciales a un mismo valor de j . En este caso se entiende que el mejor electrocatalizador es aquel con menor valor de η o mayor valor de j . También es común ver que se comparen los valores de potenciales *onset* (refiriéndose al sobrepotencial donde la corriente de descarga de hidrógeno comienza a ser apreciable) como medida de la actividad. Esta práctica implica un gran nivel de subjetividad y se remonta a los principios de la electroquímica cuando no se disponían de herramientas más

desarrolladas para describir la cinética de una reacción. Ambos procedimientos en la mayoría de los casos son erróneos por no considerar el efecto del transporte de masa y son incapaces de conducir a un análisis racional y/o cuantitativo de la actividad intrínseca de un material.

Una situación particular se ha dado en el estudio de la actividad electrocatalítica de nanopartículas (NPs) metálicas. Es imprescindible tener en claro la dependencia de j_L con el grado de dispersión de las NPs, ya que ésta tiene un rol determinante en la respuesta global del electrodo que afecta fuertemente las condiciones de transporte de masa [15,29,30]. Tal es así que análisis que no contemplaron este efecto han llevado a conclusiones erróneas respecto a la variación de la actividad electrocatalítica en las dimensiones nanométricas [31]. Hay trabajos que han reportado cambios significativos de la actividad electrocatalítica de NPs frente a reacciones clásicas en electrocatalisis como son la *hor* y la reacción de reducción de oxígeno (*orr*), al mismo tiempo que otros indican la inexistencia de dicho fenómeno [32-35]. Sin embargo, estos trabajos se centran en el posible efecto de la reducción del tamaño de las NPs [36-39,31] y no evalúan la contribución del sustrato o el efecto de la juntura intermetálica NP/sustrato.

Queda claro que el estudio de la HER ha sido realizado bajo numerosas aproximaciones que han limitado el avance en la comprensión de los aspectos mecanísticos y su vinculación con el material electródico. La falta de criterio para evaluar el comportamiento de los sistemas analizados en la actualidad lleva a la obtención de resultados inciertos, como son por ejemplo los estudios realizados sobre Au(111) con nanoislas de Pd [36,38,39] y de Pt [29,31]. En estos trabajos los autores afirman que la actividad electrocatalítica de dichos electrodos se incrementa más de dos órdenes de magnitud con la disminución del grado de cubrimiento y asignan este hecho a un proceso de *spillover* del hidrógeno adsorbido desde el Pd al sustrato Au, sumado a un proceso de tensión lateral de la red originado por la distorsión de la monocapa de Pd o Pt soportada sobre el Au(111). Estos resultados fueron sustentados por los trabajos de Nørskov [40-42], Groß [43,44] y Schmickler [45-50] quienes, mediante cálculos teóricos de DFT, predicen que existe una relación directa entre el cambio de las propiedades electrónicas y la actividad electrocatalítica. Concluyen que el corrimiento del centro de las bandas d y las tensiones laterales de la capa del metal depositado son las causantes del mejoramiento observado en la

actividad. Por otro lado, las investigaciones de Baltruschat [51-53] sugieren que la mayor parte de la actividad electrocatalítica es causada por los escalones y defectos, ya que el Pd depositado en las terrazas del Au(111) no es muy activo y no tiene influencia en la actividad electrocatalítica. Desafortunadamente todos estos desarrollos teóricos se hicieron sobre la base de estudios experimentales que omitieron considerar que la corriente límite aumenta al disminuir el grado de cubrimiento de las nanoislas, hecho que conduce a un incremento sólo aparente de la actividad electrocatalítica.

1.6.b. Efectos sinérgicos en la HER

Aun con las limitaciones en el análisis previamente descritas, es común que los estudios en electrodos compuestos reporten un mejoramiento de la actividad catalítica en comparación con uno o ambos metales constitutivos. Esto es atribuido a un efecto sinérgico, en particular, al fenómeno de *spillover* del adátomo por difusión superficial entre ambos metales o hacia nuevos sitios de adsorción modificados por la presencia del segundo metal. El *spillover* produce efectos electrocatalíticos importantes y parece jugar un rol fundamental en el mejoramiento de la cinética de varios procesos electroquímicos como la HER y la *orr* [54-57]. Entre los electrodos mixtos en base a Pt para los cuales se reportan efectos sinérgicos se pueden mencionar combinaciones con otros metales situados en la cima de la curva Volcán [58] y metales no nobles. Por ejemplo, capas epitaxiales de Pd sobre Pt(111) muestran mayor actividad electrocatalítica frente a la *her* en medio ácido respecto del sustrato puro. Este incremento es interpretado a través de un efecto sinérgico que resulta de la modificación de propiedades electrónicas en uno de los metales por la presencia del otro, lo que conlleva, como predicen cálculos DFT [59], a incrementar la afinidad del Pt por la adsorción y evolución de hidrógeno en presencia de Pd. Del mismo modo la presencia de Rh en contacto con un sustrato de Pt mejora las propiedades catalíticas incluso en mayor grado que electrodos Pd/Pt(111). Cabe mencionar que ambos metales puros, Pd y Rh, presentan menor actividad para la *her* que el Pt(111) [60]. Esto implica que la mayor actividad electrocatalítica del sistema binario respecto a los materiales constituyentes, se debe claramente al efecto electrónico sinérgico que facilita la adsorción de especies.

En estos sistemas bimetalicos, las partículas de Pt/Pd representan una proporción importante de las combinaciones estudiadas y se desempeñan actualmente como

catalizadores efectivos en diferentes procesos electroquímicos como la *orr* [61,62], la *her* [63] y la *hor* [64]. Se ha encontrado que la incorporación de Pd al Pt en proporciones similares incrementa la actividad electrocatalítica del material en medio ácido [65]. Esto se atribuye a efectos sinérgicos y efectos geométricos que originan modificaciones en las propiedades electrónicas de ambos metales por tensión o interacción del tipo ligando. La llamada Teoría del centro de la banda d puede ayudar a comprender mejor este efecto. Según postula, la posición de la banda 3d desempeña un papel fundamental en la afinidad de los metales de transición con una variedad de adsorbatos como CO, O, H, etc. Si el centro de la banda se localiza a mayores energías que el nivel de Fermi, mayor es la fuerza de interacción del metal con el adsorbato. Para el caso de la adsorción de H, a través de cálculos DFT, se predice que el Pd, con mayor radio y electronegatividad que el Pt, debería generar un corrimiento del centro de la banda d del Pt hacia mayores energías, y consecuentemente aumentaría su afinidad por la adsorción del H y la evolución de H₂ [59].

En medio básico, los sistemas Pd/Pt y Rh/Pt también exhiben una mejor actividad catalítica para la *her* respecto del platino puro lo cual se explica, nuevamente, a través de efectos electrónicos sinérgicos del sustrato de Pt sobre las nanoislas del metal foráneo [66].

El sistema Au-Pd también ha sido estudiado en aleaciones utilizando la configuración de NPs soportadas. Trabajos como el de Abbaspour [67] sugieren, basados en valores de pendiente de Tafel y potencial *onset*, que la combinación de estos dos metales exhibe una mayor actividad electrocatalítica respecto a los metales puros, variando según las cantidades relativas de cada metal. Las NPs estudiadas presentan un tamaño inferior a los 20 nm por lo que es posible inferir una combinación de efectos geométrico y de tensión sobre la configuración electrónica por una disposición particular de los átomos y de *spillover* que resulta en una mayor actividad frente a la *her*, el favorecimiento de cierta etapa de reacción y el mejoramiento de la estabilidad del electrodo.

Estudios teóricos intentan explicar estas evidencias experimentales investigando la estabilidad e interacción de estos sistemas bimetalicos con el hidrógeno en base a DFT, técnicas computacionales y teoría de la electrocatálisis. Juarez y colaboradores [68] investigaron las energías e interacciones electrónicas del hidrógeno en la etapa de Volmer en una monocapa completa de Pd sobre la superficie de Au(111). Los cálculos muestran que los sistemas con depósitos de una submonocapa de Pd son más estables y que la energía de

enlace entre Pd-Au es mucho mayor que la correspondiente a Au-Au. Existe también una redistribución espacial y en energías de la carga electrónica debido a la formación de aleaciones. Por otro lado la energía de adsorción del H atómico es apenas menor que para el Au(111) pero mucho mayor que en el Pd(111). La barrera de activación para la etapa de Volmer es apenas menor que para el caso de Au(111) y la barrera de activación para el proceso de absorción es un poco menor que para Pd(111) y mucho menor que para Au(111) haciendo que esta combinación de materiales sea más atractiva para el desarrollo de matrices para el almacenamiento de hidrógeno.

En forma similar, trabajos teóricos predicen que el sistema Rh/Au(111) presentaría mejor actividad electrocatalítica que el Pt puro debido a un fuerte efecto electrónico [69]. Experimentalmente se ha mostrado que la actividad de las superficies de Rh/Au(111) son significativamente más eficientes que Pd/Au(111) pero levemente menos eficientes que el Pt(111) [66]. Comparado con las superficies mixtas de Pt(111), el efecto electrónico sobre la adsorción es completamente opuesto. La presencia de Pd o Rh se evidencia por la aparición de los picos de adsorción/desorción de H a subpotenciales (H_{UPD}) ya que el H no se adsorbe en la superficie de Au. Múltiples trabajos [70,71] muestran que estos electrodos bimetalicos presentan una actividad para la *her* mayor al Au(111) pero menor al Pd o Rh puros evidenciando que, en estos casos, no hay sinergia y la variación observada se debe únicamente a un efecto electrónico del sustrato sobre los metales depositados.

Por otro lado, el incipiente desarrollo de nuevas membranas para las celdas de combustible alcalina (AMFCs) ha permitido profundizar en la investigación de la *her* en medio alcalino. La ventaja de este tipo de celdas es que pueden combinarse metales del grupo del platino (PGMs) con metales no nobles u óxidos que son inestables en condiciones ácidas. Por ejemplo, Cu es un metal mucho menos activo para la *her* que el propio Pt, sin embargo el electrodo mixto exhibe un incremento notable de la actividad electrocatalítica [72] demostrando que la respuesta de este tipo de electrodos no puede interpretarse como la simple adición de las respuestas individuales de los elementos constituyentes y necesariamente debe existir un efecto sinérgico.

Una de las combinaciones más estudiadas en este medio es el electrodo de Pd/Ni [73]. Los resultados encontrados en este sistema son similares a aquellos en medio ácido: al disminuir el número de capas de Pd depositadas sobre el sustrato (Ni) se registra un

aumento en la actividad electrocatalítica. Bakos [74] reporta un incremento de j° de hasta diez veces en electrodos Pd/Ni con bajo cubrimiento de Pd respecto al Paladio puro. Otros sistemas alternativos de metales no nobles que se han evaluado frente a la *her* en medio básico incluyen aleaciones binarias y ternarias de Ni-W-Mo con una actividad comparable o incluso mayor a la del Pt [75,76], y de Co-Mo, Co-Al, Co-Mo-Al [77] en los que se encuentra un mejoramiento significativo de la actividad electrocatalítica comparando los valores de η para una dada j respecto al Co, lo que se atribuye a efectos sinérgicos entre los materiales, siendo el efecto del Mo mucho más pronunciado que el Al.

1.6.c. Estrategias reportadas para el análisis de efectos sinérgicos

En la gran mayoría de los trabajos descritos previamente, el diseño de los electrodos bimetalicos empleados no permiten un modelado adecuado del transporte de masa o la correcta caracterización de la interfase, lo que sumado a la imprecisión de los métodos de análisis aplicados carentes de rigurosidad cinética, hace que los resultados obtenidos sean inciertos y las conclusiones acerca de la actividad electrocatalítica de cada sistema mixto no sean concluyentes. En general los formalismos utilizados en la bibliografía para analizar e interpretar el comportamiento de un electrodo bimetalico han sido considerar al electrodo como un sistema homogéneo pero con áreas activas e inactivas y sin valorar el rol de la juntura intermetálica. Los estudios de las propiedades electrocatalíticas de NPs metálicas soportadas en general han considerado a la contribución del sustrato despreciable, lo cual es estrictamente válido cuando los sitios activos involucrados en la línea de contacto son insignificantes respecto del número total de sitios monometálicos disponibles en todo el electrodo. Además, no se ha tenido en cuenta el rol de la región interfacial originada en los alrededores de la línea de contacto NP/sustrato, sobre la cual se puede verificar la difusión superficial del H_{ad} desde/hacia el sustrato. Este proceso, que puede acoplarse al *spillover* de los átomos H_{ad} desde/hacia el sustrato y a su inmediata recombinación, no ha sido incluido en el modelado cinético de la HER. Se hace notar que el *spillover* es proporcional a la longitud de la línea de contacto NP/sustrato, por lo cual pasa a ser un parámetro de gran importancia en la interpretación de los estudios cinéticos de sistemas heterogéneos. Por otra parte, la juntura da lugar a efectos electrónicos localizados, que también podrán modificar la actividad electrocatalítica de dicha región. Claramente se requiere de una determinación

experimental más rigurosa que permita discriminar los efectos de tamaño de partícula, los efectos electrónicos debido a la tensión lateral y los posibles efectos de las juntas intermetálicas.

I.7. Relevancia del trabajo de Tesis

El aspecto principal que distinguirá el enfoque de este trabajo de lo hecho y reportado hasta ahora para estudiar efectos sinérgicos es la utilización de superficies bi-componentes donde la interfase entre ambos sea perfectamente controlable, cuantificable y modelable, y procesar los resultados experimentales medidos sobre las mismas mediante tratamientos teóricos que contemplen lo más rigurosamente posible (es decir con mínimas aproximaciones) los fenómenos cinéticos y de transporte de masa. El trabajo se enfocará en la utilización de ensamblajes aleatorios y arreglos ordenados de MEs metálicos soportados sobre un segundo metal y en el empleo de SECM. Para la interpretación de las respuestas medidas se desarrollarán modelos inéditos que involucrarán conceptos como la actividad electrocatalítica de exceso y fenómenos como la difusión superficial de intermediarios. Esto difiere de lo reportado en los estudios de este tipo de sistemas donde, tal como se describió previamente, se utilizan configuraciones de electrodo de catalizadores dispersos en matrices porosas, se caracteriza sólo una pequeña fracción del electrodo extrapolándose lo observado a todo el material y se interpretan los resultados con procedimientos aproximados. En estas condiciones la zona de interacción entre los metales es totalmente incierta y los resultados son por lo general irreproducibles.

Cabe remarcar que no se han encontrado trabajos sobre el estudio de efectos sinérgicos mediante el empleo de técnicas localizadas. Los reportes sobre el uso de MEs y/o de SECM para visualizar y demostrar procesos de interacción entre componentes de un electrocatalizador son escasos. En particular, SECM ha sido usado más bien como una técnica de mapeo o *screening* de actividad de arreglos de electrodos multicomponentes para localizar composiciones óptimas con un enfoque tipo combinatorial [78], pero no se han reportado estudios que intenten estudiar los aspectos fundamentales de los procesos sinérgicos.

I.8. Referencias del Capítulo I

- [1] A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, Review J. Petterson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Sources* **157** (2006) 28.
- [2] S. Srinivasan, en “Fuel Cells – From Fundamentals to Applications”, Parte III, C. 7, p. 311, Springer, NY (2006).
- [3] Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes, W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B1529.
- [4] Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, M. Gotz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3637.
- [5] Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels, J. Divisek, H.F. Oetjen, V. Peinecke, V.M. Schmidt, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3811.
- [6] Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3283.
- [7] Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs, S. Mukerjee, R.C. Urian, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1094.
- [8] Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, E.I. Santiago, V.A. Paganin, E.R. Gonzales, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* **575** (2005) 53.
- [9] M. Enyo, Hydrogen electrode reaction on electrocatalytically active metals, en: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, B.E. Conway, J.O.M Bockis, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), Plenum Press, New York, 1983, Vol. 7, Ch.5, pp. 241.
- [10] Recent progress in the kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in steady state, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Current Topics Electrochem.* **11** (2006) 1.
- [11] N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrocatalysis at well-defined surfaces: kinetics of oxygen reduction and hydrogen oxidation/evolution on Pt(hkl) electrodes, en: Interfacial Electrochemistry – Theory, experiments and applications, A. Wieckowski (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 821.
- [12] Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theoretical aspects, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- [13] Hydrogen oxidation reaction on microelectrodes: Analysis of the contribution of the kinetic routes, P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.

- [14] Fabrication, characterization and application of graphite ring ultramicroelectrodes for kinetic studies of fuel cell reactions under high mass-transport rates, M.D. Arce, J.L. Fernández, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **642** (2010) 41.
- [15] Hydrogen oxidation reaction on platinum nanoparticles: Transition between mechanistic routes, M.A. Montero, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 398.
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, en “Electrochemical Methods – Fundamental and applications”, 2da Ed., Wiley (New York) 2001, Cap. 9, p. 331-367.
- [17] The polarisation resistance, exchange current density and stoichiometric number for the hydrogen evolution reaction: Theoretical aspects, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J Electroanal Chem* **415** (1996) 97.
- [18] A feasible kinetic model for the hydrogen oxidation on ruthenium electrodes, M.S. Rau, M.R. Gennero De Chialvo, A.C Chialvo, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 5014.
- [19] Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on Pt over the complete overpotential range, M.S. Rau, M.R. Gennero De Chialvo, A.C Chialvo, *J. Power Sources* **229** (2013) 210.
- [20] Nanoelectrochemistry: Metal nanoparticles, nano and nanopores, R.W. Murray, *Chem. Rev.* **108** (2008) 2688.
- [21] Key parameters governing metallic nanoparticles electrocatalysis, Y. Tang, W. Cheng, *Nanoscale* **7** (2015) 16151.
- [22] From single crystal surface to single atoms: investigating active sites in electrocatalysis, *Nanoscale* **6** (2014) 4012.
- [23] M.I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Daschbach en “Microelectrodes: Theory and Applications”, Kluwer Academic (Amsterdam) 1990.
- [24] F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, C.G. Zoski, en “Handbook of Electrochemistry”, C.G. Zoski (Ed), Elsevier (Amsterdam) 2007, Cap. 6, p. 189.
- [25] Effect of the Pt/Ru intermetallic boundary on the carbon monoxide electrooxidation: Excess electrocatalytic activity, M.S. Rau, M.R. Gennero De Chialvo, A.C Chialvo, *J. Power Sources* **216** (2012) 464.
- [26] Adsorption of ethylamine on silica-supported nickel phosphide, S.T. Oyama, P. Clark, X. Wang, T. Shido, Y. Iwasawa, S. Hayashi, J.M. Ramallo- Lopez, F.G. Requejo, *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 1913.
- [27] Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen-modified tungsten carbides, E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catalysis Today* **15** (1992) 307.

- [28] Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis, R.B. Levy, M. Boudart, *Science* **181** (1973) 547.
- [29] Rotating nanoparticle array electrode for the kinetic study of reactions under mixed control, M. A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 756.
- [30] Electrocatalytic activity of core-shell Au@Pt nanoparticles for the hydrogen oxidation reaction, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 3811.
- [31] Enhanced reactivity for hydrogen reactions at Pt nanoislands on Au(111), H. Wolfschmidt, D. Weingarth, U. Stimming, *Chem. Phys. Chem.* **11** (2010) 1533.
- [32] Oxygen reduction on small supported platinum particles, M. Peuckert, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 944.
- [33] Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 845.
- [34] Analysis of platinum particle size and oxygen reduction in phosphoric acid, N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A.S. Arico, V. Antonucci, M. Vivaldi, K. Kinoshita, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 1979.
- [35] The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen, M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **261** (1989) 375.
- [36] Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(1 1 1) with respect to proton reduction, S. Pandelov, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5548.
- [37] Charge transfer reactions at nanostructured Au(111) surfaces: Influence of the substrate material on electrocatalytic activity, H. Wolfschmidt, R. Bussar, U. Stimming, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 374127.
- [38] Hydrogen electrocatalysis, L.A. Kibler, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 985.
- [39] On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation, P.S. Ruvinsky, S.N. Pronkin, V.I. Zaikovskii, P. Bernhardt, E.R. Savinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6665.
- [40] Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **343** (1995) 211.
- [41] Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2819.
- [42] Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* **115** (1997) 42.

-
- [43] Local reactivity of metal overlayers: Density functional theory calculations of Pd on Au, A. Roudgar, A. Gross, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 334.
- [44] Local reactivity of thin Pd overlayers on Au single crystals, A. Roudgar, A. Gross, *J. Electroanal. Chem.* **548** (2003) 121.
- [45] Some properties of electrochemical nanostructures, E. Santos, P. Quaino, G. Soldano, W. Schmickler, *J. Chem. Sci.* **121** (2009) 575.
- [46] Hydrogen evolution and oxidation-a prototype for an electrocatalytic reaction, E. Santos, A. Lundin, K. Potting, P. Quaino, W. Schmickler, *J. Solid State Electrochem.* **13** (2009) 1101.
- [47] On the catalysis of the hydrogen oxidation E. Santos, K. Pötting, W. Schmickler, *Faraday Discuss* **140** (2008) 209.
- [48] Fundamental aspects of electrocatalysis, E. Santos, W. Schmickler, *Chem. Phys.* **332** (2007) 39.
- [49] d-band catalysis in electrochemistry, E. Santos, W. Schmickler, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 2282.
- [50] Theory meets experiment: Electrocatalysis of hydrogen oxidation/evolution at Pd-Au nanostructures, P. Quaino, E. Santos, H. Wolfschmidt, M. Montero, U Stimming, *Catal.Today* **177** (2011) 55.
- [51] Electrochemical characterization of gold stepped surfaces modified with Pd, F. Hernandez, H. Baltruschat, *Langmuir* **22** (2006) 4877.
- [52] Hydrogen evolution and Cu UPD at stepped gold single crystals modified with Pd, F. Hernandez, H. Baltruschat, *J. Solid State Electrochem.* **11**(2007) 877.
- [53] Electrocatalytic reactivity of Pd monolayers and monatomic chains on Au, J. Steidtner, F. Hernandez, H. Baltruschat, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12320.
- [54] Novel spillover interrelating reversible electrocatalysts for oxygen and hydrogen electrode reactions, J. M. Jaksic, D. Labou, G. D. Papakonstantinou, A. Siokou, and M. M. Jaksic, *J. Phys. Chem C* **114** (2010) 18298.
- [55] Spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports, J. M. Jaksic, N. V. Krstajic, L. M. Vracar et al., *Electrochim. Acta* **53** (2007) 349.
- [56] Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions, N. V. Krstajic, L.M. Vracar, V. R. Radmilovic et al., *Surf. Sci.* **601** (2007) 1949.
- [57] Potentiodynamic estimation of key parametric criterions and interrelating reversible spillover effects for electrochemical promotion, J. M. Jaksic, D. Labou, C. M. Lacnjevac, A. Siokou, and M. M. Jaksic, *Appl. Catal A* **380** (2010) 1.

- [58] The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen, R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1053.
- [59] Hydrogen adsorption on palladium and platinum overlayers: DFT study, I.A. Pasti, N.M. Gavrilov, S.V. Mentus, *Adv. Phys. Chem.* **11** (2011) 1.
- [60] Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, W. Sheng, M. Myint, J.G. Chen, Y. Yan, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 1509.
- [61] Enhanced electrocatalytic performance of processed, ultrathin, supported Pd-Pt core-shell nanowire catalysts for the oxygen reduction reaction, C. Koenigsmann, A.C. Santulli, K. Gong, M.B. Vukmirovic, W.P. Zhou, E. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 9783.
- [62] Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells, T. Lopes, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 5563.
- [63] High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, M. Wu, P.K. Shen, Z. Wei, S. Song, M. Nie, *J. Power Sources* **166** (2007) 310.
- [64] Surface electrochemistry on an epitaxial palladium film on Pt(111): Surface microstructure and hydrogen electrode kinetics, N.M. Markovic, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.* **465** (2000) 103.
- [65] One-step electroless deposition of Pd/Pt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction, R. Ojani, J. Raouf, E. Hasheminejad, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 92.
- [66] Hydrogen evolution reaction on platinum catalyzed by palladium and rhodium nanoislands, M. Smiljanic, Z. Rakocevic, A. Maksic, S. Strbac, *Electrochim. Acta* **117** (2014) 336.
- [67] High electrocatalytic effect of Au-Pd alloy nanoparticles electrodeposited on microwave assisted sol-gel-derived carbon ceramic electrode for hydrogen evolution reaction, A. Abbaspour, F. Norouz-Sarvestani, *Int. J. Hydrogen Energy.* **38** (2013) 1883.
- [68] Catalytic properties of Au electrodes modified by an underlayer of Pd, F. Juarez, G. Soldano, H. Guesmi, F. Tielens, E. Santos, *Surf. Sci.* **631** (2015) 235.
- [69] Hydrogen electrocatalysis on overlayers of rhodium over gold and palladium substrates - More active than platinum?, G. Soldano, E.N. Schulz, D.R. Salinas, E. Santos, W. Schmickler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 16437.
- [70] Catalysis of Hydrogen Evolution on Au(111) Modified by Spontaneously Deposited Pd Nanoislands, M. Smiljanic, I. Srejic, B. Grgur, Z. Rakocevic, S. Strbac, *Electrocatal* **3** (2012) 369.
- [71] Catalysis of hydrogen evolution on different Pd/Au(1 1 1) nanostructures in alkaline solution, M. Smiljanic, I. Srejic, B. Grgur, Z. Rakocevic, Strbac, S., *Electrochim. Acta* **88** (2013) 589.

- [72] Fabrication of bimetallic Cu/Pt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction, J. Raoof, R. Ojani, S. Esfeden, S. Nadimi, *Int. J. Hydrogen Energ.* **35** (2010) 3937.
- [73] Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, M. Shao, *Power Sources* **196** (2011) 2433.
- [74] Pd/Ni Synergistic Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions, I. Bakos, A. Paszternák, D. Zitoun, *Electrochim. Acta* **176** (2015) 1074.
- [75] Preparation and electrochemistry of Pd-Ni/Si nanowire nanocomposite catalytic anode for direct ethanol fuel cell, F. Miao, B. Tao, P.K. Chu, *Dalton Transactions* **41** (2012) 5055.
- [76] The size-dependent anode-catalytic activity of nickel-supported palladium nanoparticles for ethanol alkaline fuel cells, P.S. Roy, J. Bagchi, S.K. Bhattacharya, *Catalysis Science and Technology* **2** (2012) 2302.
- [77] Hydrogen evolution characteristics of sputter-deposited Co-Mo, Co-Al and Co-Mo-Al alloy electrodes in NaOH solution, T. Aihara, A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, K. Asami, K. Hashimoto, *Materials Transactions, JIM* **39** (1998) 1017.
- [78] Scanning electrochemical microscopy characterization of bimetallic Pt-M (M = Pd, Ru, Ir) catalysts for hydrogen oxidation, Y. Weng, C. Hsieh, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1932.

Capítulo II

Aspectos Teóricos

En este capítulo se describen los formalismos teóricos resultantes del planteo de modelos para la interpretación de las respuestas electroquímicas de ensambles y arreglos bimetálicos.

II. Aspectos Teóricos

El objetivo último de este trabajo es detectar cambios en la actividad electrocatalítica global de electrodos bimetálicos frente a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) respecto a los correspondientes electrodos de metales puros, originados en las líneas de contacto (o juntas) entre los mismos. Para ello se emplearán dos estrategias, ambas fundamentadas en un riguroso modelado mecanístico de la reacción en la configuración del electrodo bimetálico analizado. Por una parte se efectuará la correlación de las dependencias experimentales corriente vs. sobrepotencial medidas sobre los electrodos bimetálicos, empleando modelos teóricos que involucren los parámetros cinéticos del mecanismo de reacción sobre los metales puros, sin considerar las posibles contribuciones de las juntas. Se espera que los procesos que pudieran llegar a ocurrir en esta última afectarán indirectamente los valores de los parámetros cinéticos determinados. Por otra parte se realizará la cuantificación de la “*corriente de exceso*”, basada en la comparación del comportamiento del electrodo bimetálico real respecto al comportamiento del electrodo bimetálico libre de efectos cinéticos cooperativos. Sólo en pocos casos es factible que este último pueda ser obtenido experimentalmente; en la mayoría de las situaciones es necesario, sintetizar esta respuesta a través del modelado del electrodo bimetálico en la configuración analizada partiendo de los parámetros cinéticos de la HER medidos sobre los metales puros. Se concluye así que ambos formalismos requieren un adecuado modelado mecanístico de la reacción, por lo cual se desarrollaron modelos aproximados que permiten calcular las corrientes para la HER en electrodos bimetálicos en las diferentes configuraciones analizadas sin considerar las contribuciones de las juntas.

II.1. Modelo general de la corriente de un ensamble bimetálico

II.1.a. Electrodo operando bajo control activado o mixto

Si se considera que la superficie electródica contiene sólo dos regiones metálicas con diferentes actividades electrocatalíticas identificadas como M1 y M2, entonces la corriente neta del electrodo bimetálico (i^{bim}) resulta según la ec. (II.1), donde i^{M1} e i^{M2} son las corrientes que circulan a través de las superficies de los respectivos metales M1 y M2.

$$i^{bim} = i^{M1} + i^{M2} \quad (\text{II.1})$$

Es importante recordar que i^{bim} no tiene en cuenta posibles contribuciones de las juntas bimetálicas, que podrían llegar a funcionar de forma diferente al resto de las regiones del electrodo, ya sea como sitios bi-funcionales o como zonas de sitios activos con reactividades diferentes afectadas por la cercanía del segundo metal. Asimismo, también debe tenerse en cuenta que las corrientes que circulan sobre cada metal Mk (donde $k: 1,2$) están gobernadas por el mecanismo de reacción y por sus respectivos parámetros cinéticos. Más precisamente, estos últimos afectan las densidades de corriente ($j^{Mk} = i^{Mk}/A_R^{Mk}$, donde A_R^{Mk} es el área real electroactiva de cada metal), gobernadas por la cinética de la reacción y por las condiciones de transporte de masa. De ahí que la corriente del electrodo bimetálico dependa de los respectivos valores de j^{Mk} según la ec. (II.2).

$$i^{bim} = j^{M1} A_R^{M1} + j^{M2} A_R^{M2} \quad (\text{II.2})$$

En general, si la reacción opera bajo control mixto, j^{Mk} dependerá no sólo de los parámetros cinéticos sino también de la velocidad de transporte de masa hacia toda la superficie del electrodo. Por lo tanto es conveniente separar las contribuciones del área real y del área geométrica de cada metal en términos del factor de rugosidad de cada metal ($f_R^{Mk} = A_R^{Mk}/A_G^{Mk}$, donde A_G^{Mk} es el área geométrica o proyectada del metal Mk en el electrodo) y de la fracción de área geométrica ocupada por cada metal ($f_G^{Mk} = A_G^{Mk}/A_G$, donde A_G es el área geométrica total del electrodo). Con ello, la ec. (II.2) puede ser reescrita en términos de estos dos parámetros según:

$$i^{bim} / A_G = j^{M1} f_R^{M1} f_G^{M1} + j^{M2} f_R^{M2} f_G^{M2} \quad (\text{II.3})$$

II.1.b. Electrodo operando bajo control difusional

En condiciones controladas puramente por el transporte de masa (condiciones límites) la corriente del electrodo bimetálico dada por la ec. (II.1) resulta:

$$i_L^{bim} = i_L^{M1} + i_L^{M2} \quad (\text{II.4})$$

Dependiendo de las condiciones del electrodo (configuración, geometría, condiciones hidrodinámicas) cada uno de estos términos responderá a una dependencia específica con diferentes parámetros, que deben ser desarrolladas para cada caso en particular. En esta Tesis se enfocó la atención en tres configuraciones experimentales que serán descritas en detalle en las próximas secciones: a) ensambles aleatorios de nanodiscos soportados en microelectrodos, b) arreglos ordenados de microelectrodos en un electrodo de disco rotante, y c) ensambles aleatorios de nanodiscos en un microscopio electroquímico de barrido. Todas estas configuraciones apuntan a maximizar tanto la longitud de la línea de contacto bi-metálica como la velocidad de transporte de masa.

II.2. Ensamblas aleatorios de nanodiscos soportados en microelectrodos

II.2.a. Modelado del transporte de masa

Como una aproximación a un ensamble aleatorio de nanodiscos de radio R_{ND} soportados en microelectrodos discos de radio r , se considera un microelectrodo disco del metal M2 sobre el que nanodiscos de un metal M1 se distribuyen siguiendo un ordenamiento compacto hexagonal sobre la superficie (como se esquematiza en la Figura II.1-a). Ha sido previamente demostrado [1] que esta disposición ordenada conduce a resultados equivalentes a los de una disposición aleatoria como la mostrada en la Figura II.1-b.

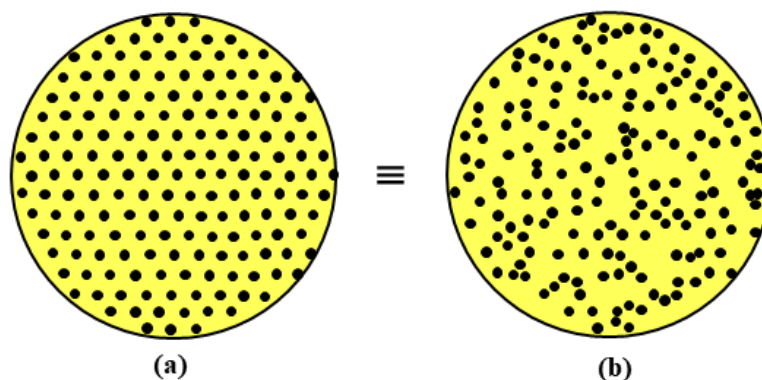


Figura II.1. Esquema de un ensamble ordenado (a) y de un ensamble aleatorio equivalente (b) de nanodiscos de metal M1 (negro) soportados en un microelectrodo disco de metal M2 (amarillo).

La máxima corriente límite de este microelectrodo disco ($i_{L,max}^{bim}$), que se establece cuando ambas superficies operan en condiciones limitadas por el transporte de masa, está dada por la ec. (II.5) [2], donde n es el número de electrones participantes en la reacción de electrodo, F es la constante de Faraday, D y C^* son el coeficiente de difusión y la concentración del reactivo, respectivamente.

$$i_{L,max}^{bim} = 4nFDC^* r \quad (II.5)$$

Por otra parte, la corriente límite que se verificaría sobre cada metal depende fuertemente de la respuesta del segundo componente. Más precisamente, la corriente límite que se establece sobre los nanodiscos de M1 cuando el sustrato de metal M2 es prácticamente inactivo será muy diferente a la que se establecería si ambos metales operasen simultáneamente en condiciones límites. Estas situaciones se resumen en la Tabla II-1.

(1) M1 activo M2 inactivo	M1	$i_L^{M1} = \frac{4nFDC^* r}{1 + \frac{(1 - f_G^{M1}) R_{ND}}{f_G^{M1} r}}$
	M2	$i_L^{M2} = 0$
(2) M1 inactivo M2 activo	M1	$i_L^{M1} = 0$
	M2	$i_L^{M2} = 4nFDC^* r$
(3) M1 y M2 activos	M1	$i_L^{M1} = 4nFDC^* r f_G^{M1}$
	M2	$i_L^{M2} = 4nFDC^* r (1 - f_G^{M1})$

Tabla II-1. Corrientes límites definidas sobre cada región de un ensamble de nanodiscos soportados en un microelectrodo, según la actividad electrocatalítica de cada metal.

En el primer caso en el que M2 es inactivo, la corriente límite sobre M1 corresponde a la de un ensamble de nanodiscos dispuestos ordenadamente sobre una superficie inactiva, que surge de considerar la difusión radial hacia los nanodiscos en serie con la difusión radial hacia el microelectrodo [1]. Por otra parte, si el sustrato M2 alcanza condiciones límites (independientemente de lo que ocurra en los nanodiscos) la corriente límite en esta región debería quedar establecida por la difusión radial hacia el microelectrodo. En el caso que M1 sea inactivo y siempre que f_G^{M1} sea bajo ($< 0,1$), el valor de i_L^{M2} resulta similar al de un microelectrodo disco continuo. De este modo se describen las respuestas controladas por transporte de masa tanto para el arreglo de nanodiscos de metal M1 como para el sustrato descubierto de metal M2, que verifica como caso particular la respuesta del microelectrodo disco completo. No obstante, es importante remarcar que el último caso podría presentar situaciones complejas en las que las actividades de ambos metales difieran sustantivamente, aun siendo ambos activos, y el perfil difusional cambie del caso (1) al caso (3) sobre el intervalo de potenciales analizado. En este tipo de situaciones se requiere un soporte teórico basado en la resolución numérica del fenómeno que permita acceder a ecuaciones semiempíricas, como fue hecho para otras configuraciones de electrodo [3-6].

II.2.b. Modelado de la HER

La descripción cinética completa de la HER ha sido el eje de investigación de este grupo desde hace más de 20 años [7,8]. En tal sentido se han logrado avances importantes en su modelado, que permiten describir las dependencias densidad de corriente (j) vs. sobrepotencial (η) en un amplio rango de condiciones de η (incluyendo ramas anódica, catódica y alrededor del equilibrio) y de pH. Este modelado considera a la HER operando a través del mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer (THV), que involucra las etapas elementales indicadas en la Tabla II-2, con una descripción del proceso de adsorción del intermediario H_{ad} según la isoterma de Frumkin [9]. Además tiene en cuenta el transporte de masa tanto del H_2 disuelto [10,11] como del H^+ o del HO^- (relevantes en medios levemente ácidos o levemente alcalinos, respectivamente) [12], así como el equilibrio de disociación del agua (relevante sólo en medios casi neutros no tamponados) [12]. También se ha contemplado la posibilidad de inhibición de la rama anódica por electro-oxidación del metal

[13] y la posibilidad de absorción de H [14], casos especiales que no son contemplados en esta Tesis, como tampoco lo será el equilibrio de disociación del agua.

	Medios ácidos	Medios alcalinos	Medios neutros
Reacción global	$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + HO^-$	$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$
Volmer Heyrovsky Tafel	$H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ad}$ $H^+ + H_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_2$ $H_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons H_2$	$H_2O + e^- \rightleftharpoons H_{ad} + HO^-$ $H_2O + H_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_2 + HO^-$ $H_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons H_2$	$H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ad}$ $H^+ + H_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_2$ $H_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons H_2$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$

Tabla II-2. Resumen de las etapas más relevantes involucradas en la HER en distintas condiciones de pH.

Una expresión suficientemente general para describir dependencias experimentales $j(\eta)$ está dada por la ec. (II.6), que se puede usar tanto para la oxidación de hidrógeno (*hor*) como para la evolución de hidrógeno (*her*) en soluciones muy ácidas, muy alcalinas o ligeramente ácidas (baja concentración de H^+) [9,12]. Ésta involucra la dependencia del cubrimiento de H_{ad} (θ) con η , la cual surge de la segunda igualdad de la ec. (II.6). Los parámetros cinéticos y de adsorción incluidos en esta dependencia $j(\eta)$ completa son las velocidades de equilibrio de las tres etapas elementales (v_i^e , donde *i*: V por Volmer, H por Heyrovsky, T por Tafel), el cubrimiento de H_{ad} en el potencial de equilibrio (θ^e), los factores de simetría de las etapas elementales electroquímicas (α), el coeficiente de interacción de Frumkin (u) y el factor de simetría del proceso de adsorción (λ). También involucra las corrientes límites anódica ($i_{L,a}$) y catódica ($i_{L,c}$), definidas por el coeficiente de transporte de masa de H_2 disuelto y de H^+ , respectivamente, en la configuración de electrodo analizada y el área real del electrocatalizador (A_R).

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{v_V^e e^{\alpha f \eta} \left[\frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta-\theta^e)} - \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-f \eta} \right] + v_H^e e^{\alpha f \eta} \left[\frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-f \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} \right]}{\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} + v_H^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} \frac{e^{\alpha f \eta}}{(i_{L,a} / A_R)} - \left[v_V^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} + v_H^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta-\theta^e)} \right] \frac{e^{-(1-\alpha) f \eta}}{(i_{L,c} / A_R)}} \\
 &= \frac{v_V^e e^{\alpha f \eta} \left[\frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta-\theta^e)} - \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-f \eta} \right] - v_T^e e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{2u(\theta-\theta^e)} \right]}{\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - v_T^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)}}{(i_{L,a} / A_R)} - v_V^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} \frac{e^{-(1-\alpha) f \eta}}{(i_{L,c} / A_R)}}
 \end{aligned} \tag{II.6}$$

Cabe mencionar que la ec. (II.6) fue obtenida en el marco del modelo de película difusional de Nernst [15] para relacionar la corriente límite con las concentraciones de H^+ y de H_2 , sin considerar que en realidad el perfil difusional que se desarrolla en un microelectrodo disco es radial (no lineal). No obstante, trabajos previos demostraron la aplicabilidad de este modelo aun cuando se establece difusión radial [11,12]. Esta dependencia es aplicable a cada zona de reacción con diferente actividad electrocatalítica, es decir sobre M1 y sobre M2, teniendo presente que $i_{L,a}^{Mk}$ y/o $i_{L,c}^{Mk}$ quedan definidas por la geometría del metal Mk en el electrodo, es decir en este caso, según las ecuaciones indicadas en la Tabla II-1. Debe tenerse presente que en condiciones de alta acidez (donde $C_{H^+}^*$ es muy alta) y de alta alcalinidad (donde el reactivo catódico es H_2O), $i_{L,c} \rightarrow \infty$ y por ende su efecto se hace despreciable.

Una situación particular que puede presentarse es el predominio de una ruta de reacción sobre la otra en todo el rango de η posible de ser analizado. Esto ocurre cuando hay órdenes de magnitud de diferencia entre los valores de v_i^e , particularmente entre los de las etapas de Heyrovsky y de Tafel. Particularmente en la *hor* cuando $v_H^e < v_T^e \times 10^{-5}$ puede darse el caso de alcanzarse una condición de máxima corriente (i_{max}) donde $\theta \cong 0$ sin agotar la concentración de $H_{2(dis)}$ en la superficie [9,10,16]. Dicha corriente máxima queda establecida por la ec. (II.7), donde puede verse que ésta responde a una dependencia i_{max}^{-1} vs. $i_{L,a}^{-1}$ lineal, cuya ordenada al origen define una corriente cinética máxima (j_k) que depende de los parámetros de la etapa de Tafel y de adsorción del intermediario.

$$\frac{A_R}{i_{max}} = \frac{(1-\theta^e)^2 e^{-2u\theta^e}}{2Fv_T^e} + \frac{A_R}{i_{L,a}} = \frac{1}{j_k} + \frac{A_R}{i_{L,a}} \quad (\text{II.7})$$

II.2.c. Simulaciones

A fin de tener un panorama global de las respuestas que a priori el modelo es capaz de describir, sin pretender realizar una exploración exhaustiva, se efectuaron simulaciones de las respuestas i^{bim} vs. η para la hor en una solución de alta acidez fijando ciertos parámetros característicos del ensamble tales como f_G^{M1} y R_{ND} . Se asumió un microelectrodo disco bimetálico de 25 μm de diámetro y se adoptaron valores para D_{H_2} y $C_{H_2}^*(1 \text{ atm})$ reportados en la literatura de $3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $7,1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ [12], respectivamente. La Figura II.2 resume las tres situaciones indicadas en la Tabla II-1, ya que muestra las dependencias $i^{bim}(\eta)$ calculadas con la ec. (II.3) en casos donde el sustrato es inactivo (a), donde los nanodiscos son inactivos (b), y donde ambos tienen parámetros cinéticos comparables (c).

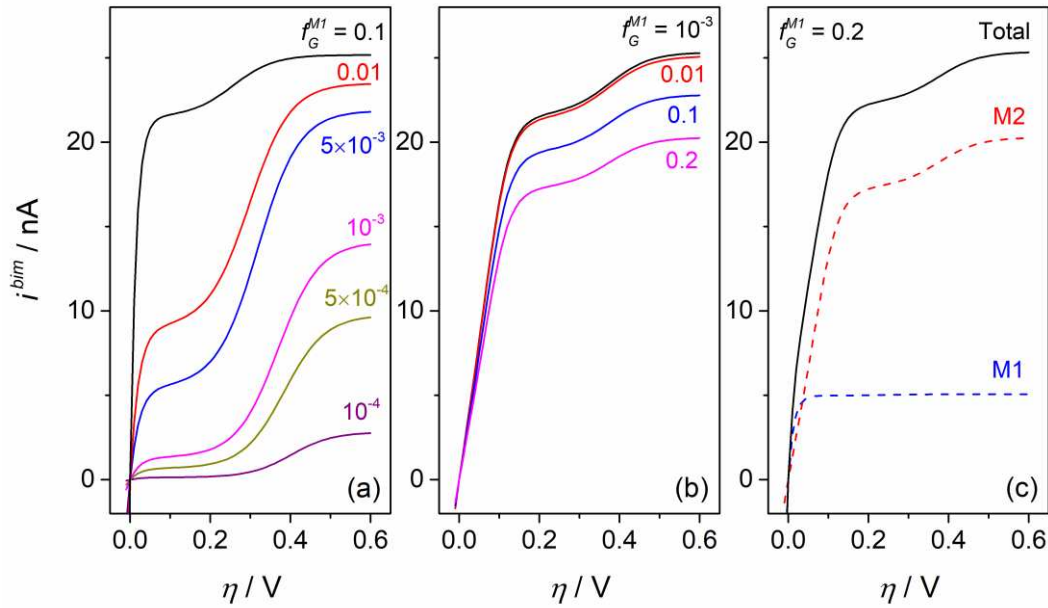


Figura II.2 Dependencias $i^{bim}(\eta)$ para la hor simuladas con la ecs. (II.3) y (II.6) sobre un ensamble de nanodiscos de metal M1 ($R_{ND} = 10 \text{ nm}$) soportado en un microelectrodo disco de metal M2 ($r = 12,5 \mu\text{m}$) para los tres casos indicados en la Tabla II.1 como caso (1) (a), caso (2) (b), y caso (3) (c). $f_R^{M1} = 1$.

Parámetros cinéticos sobre M1 en (a) y (c): $v_V^e = 10^{-5}$; $v_H^e = 10^{-8}$; $v_T^e = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $\theta^e = 0,2$.

Parámetros cinéticos sobre M2 en (b) y (c): $v_V^e = 10^{-8}$; $v_H^e = 10^{-10}$; $v_T^e = 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $\theta^e = 0,2$. Además en ambos: $\alpha = \lambda = 0,5$; $u = 0$.

Los parámetros cinéticos de la *hor* empleados son del orden de los reportados para metales nobles como Pt y Rh en medio ácido [9,11,17]. Las respuestas para el caso (1) (nanodiscos activos y sustrato inactivo) mostradas en la Figura II.2-a muestran el efecto de la fracción de área activa, es decir de f_G^{MI} , tanto en la corriente límite como en la región de la curva $i^{bim}(\eta)$ que opera bajo control mixto. Respecto a lo primero, cabe remarcar que la dependencia $4nFDC^*r/i_L^{bim}$ vs. R_{ND}/f_G^{MI} es una recta con ordenada al origen $\cong 1$ (siempre que $R_{ND} \ll r$) y pendiente igual a $1/r$. Respecto al efecto en la región mixta, las curvas ejemplifican la magnificación de los fenómenos mecanísticos que se dan en la *hor*, esto es la transición de la ruta de Tafel-Volmer a la ruta de Heyrovsky-Volmer visualizada como un hombro a $\eta = 0,1 - 0,2$ V [10,11], causada por un aumento de la densidad de corriente límite efectiva al disminuir f_G^{MI} . Por otra parte, para el caso de (2) (nanodiscos inactivos y sustrato activo) ejemplificado en la Figura II.2-b, se observa que el efecto neto de aumentar f_G^{MI} es una mejor definición de los procesos cinéticos debido a la disminución del área de M2 (y consecuente aumento de la densidad de corriente). Finalmente, para el caso (3) (nanodiscos y sustrato activos) mostrado en la Figura II.2-c, se observa las contribuciones de ambas zonas (i^{M1} e i^{M2} vs. η) a la respuesta global.

II.3. Arreglos ordenados de microelectrodos soportados en electrodos de disco rotante

II.3.a. Modelado del transporte de masa

El transporte de masa hacia un arreglo ordenado de microelectrodos activos (en general con geometría de disco) soportado en un electrodo de disco rotante (EDR) inactivo ha sido tratado en múltiples ocasiones por nuestro grupo [9,10,18]. Los tratamientos son similares al formalismo descrito en la sección anterior para los ensambles de nanodiscos soportados en microelectrodos, aunque en este caso se considera la difusión radial hacia los microelectrodos ocurriendo en serie con la difusión lineal hacia la superficie del EDR [18], donde el espesor de la película difusional queda establecido por la velocidad de rotación. Así por ejemplo, para describir la corriente límite verificada en un EDR conteniendo un ensamble de nanodiscos, M.A. Montero et al. [18] propusieron una ecuación válida para bajos valores de fracciones de área, que separa las contribuciones de la velocidad de

rotación y de las dimensiones de los nanodiscos. Más recientemente N.S. Georgescu y D.A. Scherson [6] propusieron una ecuación empírica obtenida de ajustar datos generados mediante la resolución numérica del problema, aplicable para cualquier cubrimiento. En esta Tesis se adoptó esta última para describir un arreglo de microelectrodos activos de radio r_D del metal M1 soportados en un EDR inactivo de radio r_{EDR} del metal M2 (caso 1), tal como se indica en la Tabla II-3.

(1) M1 activo M2 inactivo	M1	$i_L^{M1} = \frac{B\omega^{1/2}(\pi r_{EDR}^2)}{\frac{1}{f_G^{M1}\left(\frac{4\delta}{\pi r_D} + 1\right)} + \frac{1}{\frac{\pi r_D}{4\delta}\left[1,6\left(9r_D\sqrt{\omega/\nu} + 1\right)\left(\frac{1}{\sqrt{f_G^{M1}}}-1\right) + 1\right]} + 1}$ $B = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*; \quad \delta = 1,62D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$
	M2	$i_L^{M2} = 0$
(2) M1 inactivo M2 activo	M1	$i_L^{M1} = 0$
	M2	$i_L^{M2} = B\omega^{1/2}(\pi r_{EDR}^2)$
(3) M1 y M2 activos	M1	$i_L^{M1} = B\omega^{1/2}(\pi r_{EDR}^2)f_G^{M1}$
	M2	$i_L^{M2} = B\omega^{1/2}(\pi r_{EDR}^2)(1 - f_G^{M1})$

Tabla II-3. Corrientes límites definidas sobre cada región de un arreglo ordenado de microelectrodos soportados en un EDR, según la actividad electrocatalítica de cada metal. ν : viscosidad cinemática; ω : velocidad de rotación.

Sin embargo, debe mencionarse que en los arreglos bimetálicos ordenados que fueron fabricados y analizados en esta Tesis (descritos en el Cap. IV), los valores de r_D fueron de varios micrones y los valores de f_G^{M1} oscilaron entre 0,3 y 0,7. En estas condiciones, el denominador de la ecuación de Georgescu y Scherson (caso (1) en Tabla II.3) resulta muy

cercano a la unidad (aumenta ligeramente a muy altas velocidades de rotación), con lo cual la corriente límite es cercana a la establecida por la ecuación de Levich. Por otra parte, para el caso 2, es decir microelectrodos inactivos y EDR activo, para evaluar el valor de i_L^{M2} puede usarse una ecuación desarrollada por A.M. Chaparro [19] para un EDR parcialmente bloqueado por discos de radio r_D en el que también se produce difusión superficial. Al evaluar ésta sin este último efecto resulta la dependencia dada por la ecuación de Levich [20]. Finalmente, para el caso 3 se aplica una estrategia similar a la descrita en la sección anterior, es decir se considera la difusión lineal hacia todo el EDR definida por la ecuación de Levich, pesada en cada región sólo por la fracción de área.

II.3.b. Modelado de la HER

Las ecuaciones que describen las dependencias $j(\eta)$ y $\theta(\eta)$ para la HER en un EDR son idénticas a las descritas previamente en la ec. (II.6), ya que surgen del mismo modelo de dependencia entre las corrientes límites y las concentraciones. La única diferencia importante radica en que en este caso la corriente límite presenta una dependencia con la velocidad de rotación, mientras que en el caso anterior la misma era gobernada por el radio del microelectrodo.

II.3.c. Simulaciones

Siendo la ec. (II.6) la que describe la *hor* sobre estos electrodos, las respuestas i^{bim} vs. η resultan similares a las mostradas en la Figura II.2. Sin embargo, es interesante analizar el caso particular en que $v_H^e \ll v_T^e$, situación en la que, como se indicó previamente, se define una corriente máxima independiente de η distinta al valor límite difusional, dada por la ec. (II.7). Por ello se simularon respuestas i^{bim} vs. η para la *hor* en condiciones donde la ruta de Heyrovsky-Volmer no puede ocurrir en el rango de η factible de ser analizado. Se asumió un EDR de 3 mm de diámetro, y se adoptaron valores de $\nu = 0,01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, además de los valores de D_{H2} y $C_{H2}^*(1 \text{ atm})$ utilizados previamente. Se seleccionó una configuración definida en la Tabla II-3 como caso (1), es decir donde el metal activo M1 está soportado sobre el sustrato inactivo de metal M2. Estas simulaciones se muestran en la Figura II.3-a, donde puede comprobarse una clara diferencia entre la corriente máxima alcanzada en la curva de polarización y la corriente límite esperable para esta configuración de electrodo a

cada velocidad de rotación, diferencia que se incrementa al aumentar la velocidad de transporte de masa ($> \omega$). Esta separación puede apreciarse mejor en la Figura II.3-b, que además muestra el ínfimo efecto que causa la dispersión de área activa en forma de arreglo en la corriente límite del electrodo, respecto a la del EDR continuo.

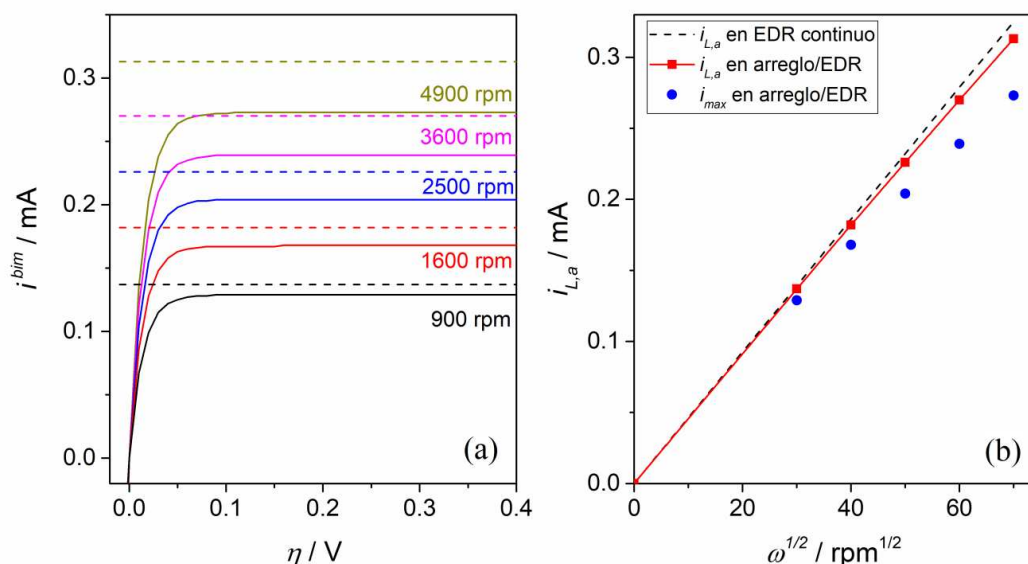


Figura II.3. (a) Curvas de polarización $i^{bim}(\eta)$ para la hor simuladas con la ec. (II.6) en un arreglo de microelectrodos de metal M1 (radio: $0,1 \mu\text{m}$; $f_G^{M1} = 0,1$; $f_R^{M1} = 1$) soportado en un EDR de metal M2 inactivo (radio: $0,15 \text{ cm}$), a diferentes velocidades de rotación (ω). Parámetros cinéticos: $v_v^e = 10^{-5}$; $v_H^e = 10^{-15}$; $v_T^e = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $\theta^e = 0,2$; $\alpha = \lambda = 0,5$; $u = 0$. En líneas punteadas se indican los valores de corriente límite esperables a cada ω . **(b)** Dependencia de $i_{L,a}$ (cuadrados) y de i_{max} (círculos) con ω calculadas de (a). La línea punteada indica la dependencia $i_{L,a}(\omega)$ de un EDR continuo (dada por la ec. de Levich).

II.4. Microscopía electroquímica de barrido sobre ensamblajes de nanodiscos

II.4.a. Análisis de la hor mediante SECM en modo feedback

El empleo de SECM como una herramienta para análisis cinéticos de reacciones electrodo empleando el modo de operación llamado *feedback* es conocido prácticamente desde el surgimiento de la técnica y ha sido descrito en detalle en recientes *reviews* [21,22]. Por lo general este tipo de estudio se realiza mediante la correlación de dependencias experimentales de la corriente del tip (i_T) o de su valor normalizado ($I_T =$

$i_T/i_{T,\infty}$ donde $i_{T,\infty}$ es la corriente de tip alejada infinitamente del sustrato) con la distancia tip-sustrato normalizada ($L = d/a$, donde d es la distancia tip-sustrato y a es el radio del tip) y con el potencial del sustrato (E_S). Para estudiar la *hor* en el sustrato se emplea el *feedback* de la cupla H^+/H_2 , como se ilustra en el esquema de la Figura II.4.

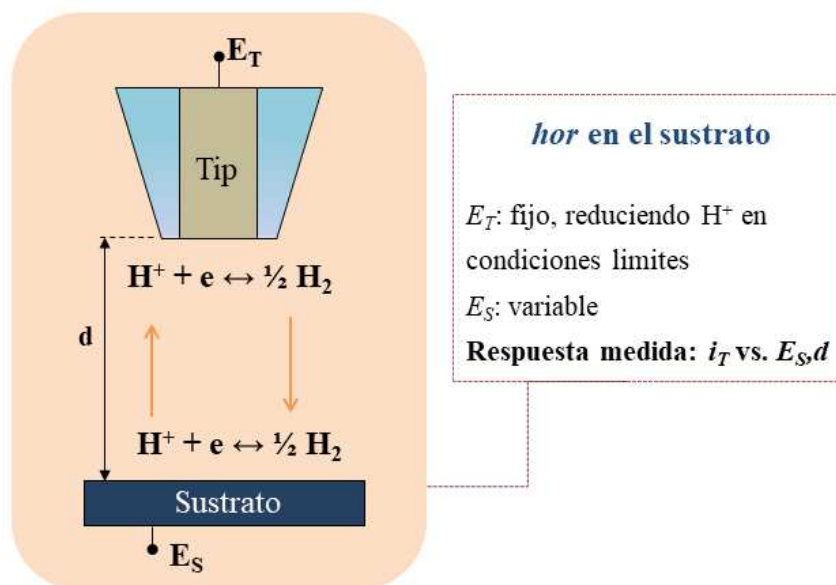


Figura II.4. Esquema y condiciones de la configuración SECM en el modo *feedback* para estudiar la *hor* en un sustrato utilizando la cupla H^+/H_2 .

Las dependencias teóricas que se usan para realizar estas correlaciones son ecuaciones empíricas que fueron propuestas en base a la resolución numérica de las ecuaciones de difusión para la geometría del SECM y asumiendo un mecanismo de reacción particular para la reacción de electrodo en el sustrato. En tal sentido, originalmente se reportaron curvas I_T - L - E_S simuladas numéricamente para el caso de una reacción tipo Butler-Volmer ocurriendo en el sustrato [23] que fueron usadas por algún tiempo para analizar la cinética de reacciones de una etapa. No obstante, en base a estos datos se propuso posteriormente una ecuación analítica aplicable en situaciones donde la reacción es irreversible y de primer orden [24]. La misma se hizo tan popular que aún al presente se la emplea para analizar cualquier tipo de reacción de electrodo [21] mediante el ajuste de curvas de aproximación $I_T(L)$ medidas a distintos valores de E_S . Para el caso de reacciones de electrodo con mecanismos que involucran más de una etapa elemental, este formalismo teórico sólo puede ser aplicado sobre rangos de potencial muy acotados donde una de las

etapas pasa a ser la etapa limitante de la velocidad de reacción [25] y donde se cumple la dependencia de primer orden de la velocidad de reacción con la concentración superficial del reactivo. La constante de velocidad de reacción (o la densidad de corriente de intercambio) determinada bajo estas condiciones es sólo un indicador aparente de la actividad electrocatalítica y difícilmente puede ser relacionada al set completo de parámetros cinéticos elementales. De ahí que para estudiar la *hor* mediante SECM apuntando a identificar cambios en los parámetros cinéticos de las etapas elementales causados por efectos sinérgicos en superficies bimetálicas es necesario disponer de un modelo apropiado para correlacionar las curvas $I_T(E_S, L)$ completas sobre un amplio rango de E_S , diferente al usualmente empleado. Respecto a ello, una propuesta reciente que es perfectamente aplicable en este tipo de casos consiste en generar un modelo general basado en la corrección de la configuración de una celda de capa delgada (TLC) que se genera en el gap tip-sustrato [26], configuración que puede ser resuelta rigurosamente para el mecanismo particular de la reacción analizada. Teniendo en cuenta que el formalismo para analizar la *hor* operando a través del mecanismo de THV ya ha sido desarrollado [27], se explotará este modelo para interpretar las dependencias experimentales $I_T(E_S, L)$ tanto para sustratos continuos como para sustratos bimetálicos.

II.4.b. Modelo basado en una TLC para el análisis de curvas SECM $I_T(E_S, L)$

Recientemente, C.G. Zoski et al. [26,28] reportaron un modelo que incorpora la contribución de la TLC en la dependencia $I_T(E_S, L)$ como una corriente de TLC (i_{TLC}), con el fin de analizar resultados de voltametría SECM en el tip con una reacción reversible. Tomando como base este modelo y simulaciones numéricas realizadas en trabajos previos [29], se propone la expresión analítica de I_T dada por la ec. (II.8).

$$I_T(E_S, L) = I_{TLC}(E_S, L)\varphi(L) + I_{disk}(E_S, L, t) \quad (\text{II.8})$$

El núcleo de esta ecuación es la dependencia de la corriente TLC normalizada ($I_{TLC} = i_{TLC}/i_{T,\infty}$) para la reacción estudiada (por ejemplo la *hor*) con E_S y con L . Esta dependencia está afectada por un parámetro $\varphi(L) = (4/\pi)L\beta(I_T^{PF} - I_T^{NF})$, el que garantiza el cumplimiento de las corrientes límites normalizadas correspondientes a los *feedbacks* positivo y negativo

(I_T^{PF} e I_T^{NF} , respectivamente), donde β es un factor de corrección de la corriente debido a la relación finita $R_g = r_g/a$ (donde r_g es el radio total del tip, incluida la parte aislante) [30]. Por otra parte, la reacción que ocurre en el tip es la reacción opuesta a la del sustrato (en el caso de la *hor*, la reacción en el tip es la *her*, Figura II.4-b) operando bajo control difusional. Por lo tanto, la ec. (II.8) también involucra el término I_{disk} definido por la ec. (II.9), que incorpora la contribución de la corriente límite difusional en el tip a una distancia L ($i_{T,L}$) normalizada respecto a $i_{T,\infty}$

$$I_{disk}(E_S, L, t) = \left(\frac{i_{T,L}(E_S, L, t)}{i_{T,\infty}} \right) I_T^{NF}(L) = c(E_S, L, t) I_T^{NF}(L) \quad (II.9)$$

Debe notarse que el valor de $i_{T,L}$ depende de la concentración local de reactivo a la distancia L ($C(L)$) la cual podría ser aproximada por la expresión característica de un microelectrodo disco [2], es decir $i_{T,L} = 4\beta FDC(L)a$, dado que $i_{T,\infty} = 4\beta FDC^*a$, el cociente $i_{T,L}/i_{T,\infty}$ resulta igual a la concentración local de reactivo adimensionalizada ($c = C(L)/C^*$) evaluada a la distancia L . En realidad, debido a que la difusión radial hacia el tip se ve perturbada por el efecto bloqueante que causa el sustrato a una cierta distancia L , el valor de c en la ec. (II.9) es corregido por el término I_T^{NF} [26]. Sobre el intervalo de E_S donde la reacción en el sustrato procede en la dirección estudiada (opuesta a la reacción en el tip), la concentración del reactivo del tip no debería ser modificada ($C = C^*$ para todo L), de manera que $c = 1$. Sin embargo, sobre el intervalo de E_S donde la reacción procede en la misma dirección en el tip y en el sustrato, la concentración de reactivo es modificada localmente por el sustrato, generando un perfil de concentración dependiente del tiempo (conocido como efecto *shielding* [28]). Como el sustrato es infinito, el transporte de masa hacia su superficie se da por difusión lineal. De ahí que en condiciones de efecto *shielding* el valor de c depende de E_S , de L , y del tiempo (t). Tal dependencia $c(E_S, L, t)$ queda determinada por la velocidad de reacción en el sustrato, la cual está gobernada por la cinética de la reacción. De este modo, el mecanismo y la cinética de la reacción estudiada definen tanto la dependencia $I_{TLC}(E_S, L)$ como la dependencia $c(E_S, L, t)$, las cuales deben ser establecidas para el correcto uso de la ec. (II.8).

II.4.c. Modelo de la hor en una TLC

La dependencia $I_{TLC}(E_S, L)$ para la *hor* puede ser obtenida reordenando la expresión de la densidad de corriente de una TLC previamente reportada para la *hor* [27] a fin de expresarla en términos de la corriente TLC límite difusional ($i_{TLC,L}$) normalizada respecto a $i_{T,\infty}$ ($I_{TLC,L} = i_{TLC,L}/i_{T,\infty}$). Esto resulta en la ec. (II.10), la cual involucra los parámetros cinéticos del mecanismo de THV ya descriptos.

$$\begin{aligned}
I_{TLC} &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left[V_V^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Gamma + V_H^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] \Theta}{\frac{\Gamma^\lambda \Theta^{1-\alpha}}{A_R l (\pi a^2)} + \left\{ V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) + V_H^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Gamma - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \Theta \right] \right\} I_{TLC,L}} \\
&= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ V_V^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Gamma \Theta^\alpha + V_T^e \Gamma^{-\lambda} \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e}\right)^2 \Gamma^2 - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right] \right\}}{\frac{\Gamma^\lambda / 2}{A_R l (\pi a^2)} + \left[V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \Theta^{\alpha-1} - V_T^e \Gamma^{-\lambda} \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right] I_{TLC,L}} \quad (II.10)
\end{aligned}$$

Dos aspectos que deben remarcarse son, por un lado que en esta ecuación las velocidades de equilibrio de las etapas elementales están normalizadas según $V_i^e = v_i^e a / (D_{H^+} C_{H^+}^*)$, y por otro lado que el cubrimiento de H_{ad} de equilibrio (θ) en realidad se refiere al cubrimiento evaluado en el potencial del electrodo de referencia de hidrógeno. Los términos Γ y Θ están definidos como $\Gamma = \exp[u(\theta - \theta^e)]$ y $\Theta = \exp[F(E_S - E^{ERH})/RT]$, respectivamente. El potencial de referencia involucrado en Θ es el potencial del electrodo reversible de hidrógeno (E^{ERH}) a $C_{H^+}^*$ y presión de H_2 de 1 atm. El parámetro ξ se define como $\xi = D_{H^+} C_{H^+}^* / (2D_{H_2} C_{H_2}^{ref}) = C_{H^+}^* / 3.59 \times 10^{-4} \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1})$ [12,31], donde $C_{H_2}^{ref}$ es la solubilidad de $H_{2(dis)}$ a presión de H_2 de 1 atm. A través de las igualdades indicadas en la ec. (II.10) se pueden obtener simultáneamente las dependencias $I_{TLC}(E_S, L)$ y $\theta(E_S, L)$.

Por otra parte, la dependencia analítica rigurosa del perfil de concentración $c(E_S, L, t)$ tendría que ser derivada resolviendo la reacción de evolución de hidrógeno en un sustrato infinito. Si se considera el mecanismo completo de THV, su resolución en estas condiciones resulta un problema muy complejo, ya que deben considerarse las variaciones temporales de la corriente y del cubrimiento [32]. No obstante, teniendo en cuenta que el término $c(E_S, L, t)$ tiene un rol secundario en la ec. (II.8) (sólo importante en un intervalo acotado de E_S), se

podría obtener una expresión aproximada asumiendo una dependencia tipo Butler-Volmer operando con una densidad de corriente de intercambio ($j^o = Fv^o$) calculada con las contribuciones de todas las velocidades de equilibrio de las etapas elementales [7]. Más aun, para lograr una mayor simplicidad se puede considerar el perfil de concentración lineal desde el sustrato en términos del espesor de la película difusional (δ). De este modo, teniendo en cuenta la dependencia temporal de δ dada por la ec. de Cottrell [15], $\delta = (\pi D_{H^+} t)^{1/2}$, se puede establecer una dependencia aproximada para $c(E_S, L, t)$ dada por la ec. (II.11) válida para $L < (\pi\tau)^{1/2}$, donde $\tau = D_{O^2}/a^2$ es el tiempo normalizado, $V^o = v^o a / (D_{H^+} C_{H^+}^*)$, $I_S(E_S, t)$ queda definido por la ec. (II.12), y el término $\Phi(\tau)$ dependerá de las características de la superficie del sustrato.

$$c(E_S, L, \tau) = [1 - I_S(E_S, \tau)] + \left(\frac{L}{\Phi(\tau)} \right) I_S(E_S, \tau) \quad (\text{II.11})$$

$$I_S(E_S, \tau) = \left(1 + \frac{\xi e^{2F(E_S - E^{ref})/RT}}{2} + \frac{e^{2(1-\alpha)F(E_S - E^{ref})/RT}}{2V^o f_G^{Mi} \Phi(\tau)} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{\xi e^{2F(E_S - E^{ref})/RT}}{2} + \frac{e^{2(1-\alpha)F(E_S - E^{ref})/RT}}{2V^o f_G^{Mi} \Phi(\tau)} \right)^2 - 1} \quad (\text{II.12})$$

II.4.d. Respuesta $I_{TLC,L}(L)$ y $\Phi(\tau)$

La corriente límite para la *hor* en la TLC se establece cuando la concentración de $H_{2(\text{dis})}$ en la superficie activa del sustrato es nula. Si el sustrato es un electrodo continuo infinito su magnitud depende de la longitud del gap entre ambos electrodos, es decir de la distancia tip-sustrato (d), según $i_{TLC,L} = (\pi a^2) F D_{H^+} C_{H^+} / d$ [27]. Esto resulta en un valor normalizado de $I_{TLC,L}$ definido por la ec. (II.13). Por otra parte, en un sustrato continuo infinito la dependencia $\Phi(\tau) = (\pi\tau)^{1/2}$.

$$I_{TLC,L}(L) = \frac{(\pi/4\beta)}{L} \quad (\text{II.13})$$

En el caso de sustratos bimetálicos, la corriente TLC será la suma de las corrientes establecidas sobre cada región, que además definirán sus respectivas corrientes límites. La

expresión de cada una de ellas va a depender de la configuración superficial. Particularmente, para los tres casos desarrollados previamente en microelectrodos y EDRs, las respectivas dependencias en una TLC se indican en la Tabla II-4. Por otra parte, la dispersión de zonas activas e inactivas causa una modificación del perfil de concentraciones en la zona de potenciales donde se verifica el efecto *shielding*, con lo cual la dependencia $\Phi(\tau)$ resulta diferente según se trate del caso (1) o del (2), siendo para el caso (3) idéntico al de un sustrato continuo.

(1) M1 activo M2 inactivo	M1	$I_{TLC,L}^{M1}(L) = \frac{(\pi/4\beta)}{(\pi/4)(R_{ND}^*/f_G^{M1}) + L} ; \Phi(\tau) = \sqrt{\pi\tau} + \left(\frac{\pi}{4}\right)\left(\frac{R_{ND}^*}{f_G^{M1}}\right)$
	M2	$i_L^{M2} = 0$
(2) M1 inactivo M2 activo	M1	$i_L^{M1} = 0$
	M2	$I_{TLC,L}^{M2} = \frac{(\pi/4\beta)}{L}(1 - f_G^{M1}) ; \Phi(\tau) = \sqrt{\pi\tau}$
(3) M1 y M2 activos	M1	$I_{TLC,L}^{M1} = \frac{(\pi/4\beta)}{L} f_G^{M1}$
	M2	$I_{TLC,L}^{M2} = \frac{(\pi/4\beta)}{L}(1 - f_G^{M1})$

Tabla II-4. Corrientes límites definidas sobre cada región de un ensamble de nanoelectrodos soportados en un sustrato infinito de una TLC, según la actividad electrocatalítica de cada metal, y correspondientes dependencias $\Phi(\tau)$. Notar que $R_{ND}^* = R_{ND}/a$

II.4.e. Simulaciones

La situación principal que ha sido sometida a estudio durante esta Tesis es la de un sustrato inactivo soportando nanodiscos activos, es decir el caso (1). De ahí que se realizaron simulaciones sólo de esta situación, a fin de explorar posibles respuestas que puedan llegar a obtenerse al analizar este tipo de ensamblajes. Por una parte, se analizó el efecto de f_G^{M1} y de R_{ND}^* sobre las dependencias de I_T con L (curvas de aproximación) en condiciones límites de *feedback* positivo, es decir cuando la reacción en el sustrato opera bajo control difusional. En realidad, como puede inferirse de la ecuación para $I_{TLC,L}$ del caso (1) indicada en la Tabla II-4, no puede desacoplarse el efecto de ambos parámetros. De ahí

que las simulaciones fueron efectuadas variando la relación f_G^{M1}/R_{ND}^* . Estas curvas se muestran en la Figura II.5-a.

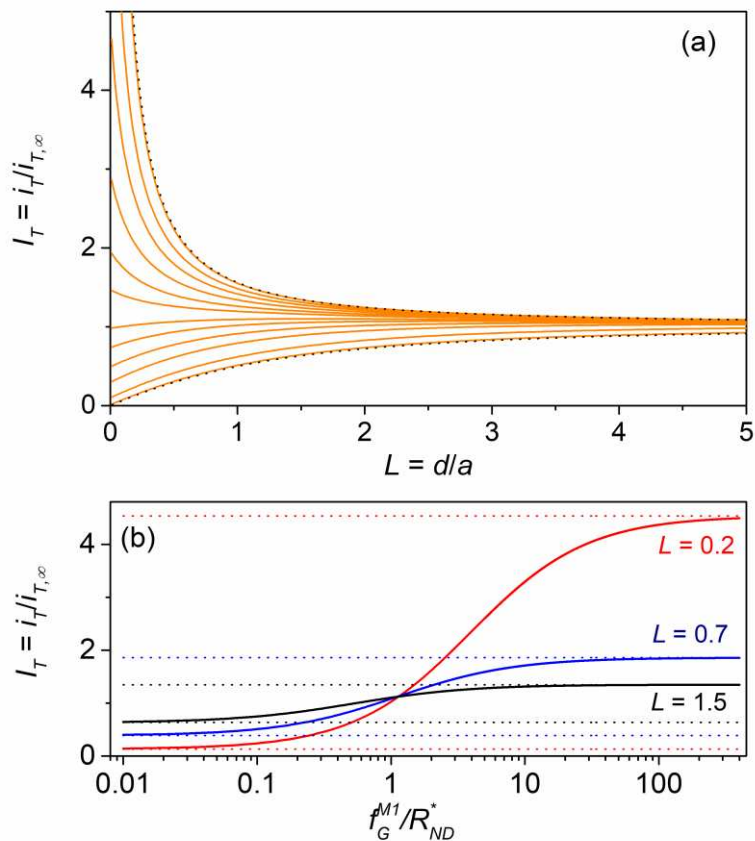


Figura II.5. (a) Curvas de aproximación $I_T(L)$ calculadas con la ec. (II.8) para el caso (1) operando tip y sustrato bajo control difusional, para valores de f_G^{M1}/R_{ND}^* decrecientes de arriba hacia abajo según la secuencia: ≥ 100 ; 10; 5; 3; 2; 1,5; 1; 0,75; 0,5; 0,3; 0,1; $\leq 0,01$. Las líneas punteadas indican las curvas de *feedback* positivo (arriba) y negativo (abajo). (b) Dependencias de I_T con f_G^{M1}/R_{ND}^* calculadas a tres diferentes valores de L .

De estas curvas se comprueba que la dispersión de regiones activas en un sustrato inerte afecta fuertemente el *feedback* positivo en el intervalo $100 < f_G^{M1}/R_{ND}^* < 0,01$, lo cual se aprecia mejor en la Figura II.5-b. Por arriba y por debajo de estos valores las curvas de aproximación obtenidas son indistinguibles de las correspondientes a *feedback* positivo total y *feedback* negativo total, respectivamente. Precisamente en el rango de alta sensibilidad las curvas de aproximación medidas en estas condiciones pueden ser empleadas para estimar el

valor de f_G^{MI}/R_{ND}^* antes de analizar las curvas $I_T(E_S)$ de la *hor* sobre cada uno de los ensambles analizados.

Por otra parte, se simularon dependencias $I_T(E_S)$ para la *hor* operando con un determinado set de parámetros cinéticos, a diferentes valores de L sobre ensambles con distintas características geométricas (f_G^{MI} y R_{ND} variables). Esta exploración apuntó a detectar hasta qué medida la configuración geométrica del electrodo afecta la respuesta global. En tal sentido, la Figura II.6 muestra curvas con valores de R_{ND}^* variables frente a un valor de f_G^{MI} fijo, mientras que la Figura II.7 muestra los efectos de la variación de f_G^{MI} para valores de f_G^{MI}/R_{ND}^* (y por ende de la corriente *feedback* límite) constantes.

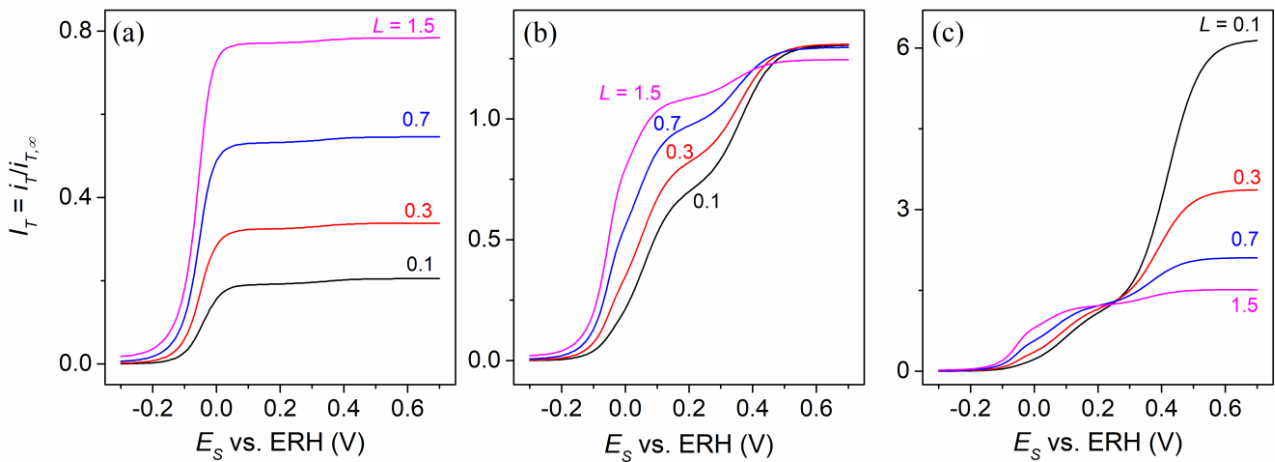


Figura II.6. Dependencias $I_T(E_S)$ para la *hor* calculadas con la ec. (II.8) a diferentes valores de L sobre ensambles de nanodiscos activos dispersos en un sustrato inactivo (caso 1) con $f_G^{MI} = 0,01$ y $f_G^{MI}/R_{ND}^* = 0,1$ (a); 1 (b); 10 (c). Parámetros cinéticos: $V_V^e = 0,5$; $V_H^e = 0,0001$; $V_T^e = 0,07$; $\theta^e = 0,18$; $u = 0$; $\alpha = \lambda = 0,5$.

De la Figura II.6, especialmente de (a) y (b), puede verificarse que en casos donde la fracción activa es baja y el tamaño de los nanodiscos no es muy pequeño y, aun siendo el *feedback* establecido muy bajo (inclusive menor a 1), pueden llegar a detectarse las características mecánicas propias de la *hor* en las dependencias $I_T(E_S)$ (como ser el hombro a ~ 0.2 V causado por la transición de rutas). No obstante la disminución de I_T que se produce a $E_S < 0$ V por el efecto *shielding* dificultaría un potencial análisis de las curvas. La disminución del tamaño de los nanodiscos (por ej. las simulaciones mostradas en (c))

produce un incremento de la corriente *feedback* haciendo que las respuestas se vean menos afectadas por la caída a $E_S < 0$ V facilitando el análisis mecanístico de la *hor*.

Por otra parte la Figura II.7 muestra claramente cómo la disminución de la fracción activa a corriente *feedback* límite constante causa un incremento de la velocidad de transporte de masa local sobre los nanodiscos (causado por la disminución de R_{ND}^*), permitiendo identificar más claramente la transición de rutas mecanísticas de la *hor* que ocurren a ~ 0.2 V.

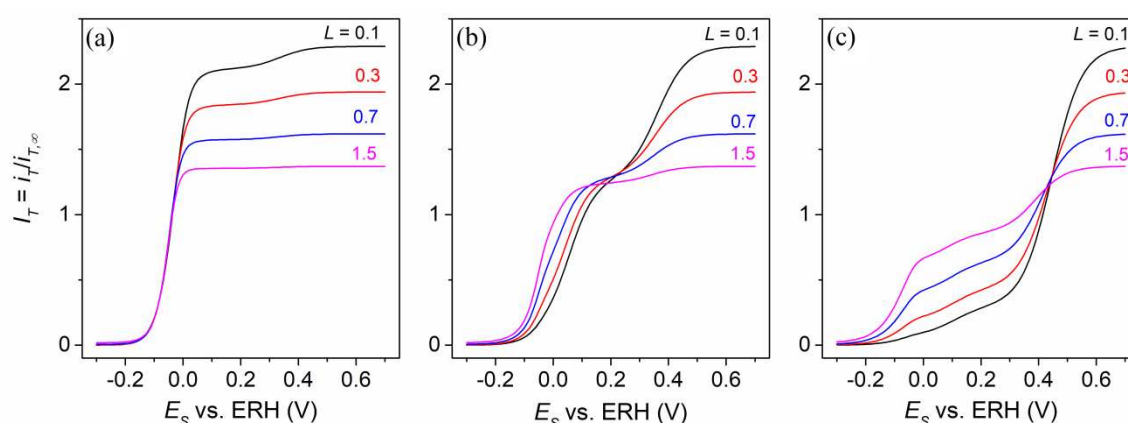


Figura II.7. Dependencias $I_T(E_S)$ para la *hor* calculadas con la ec. (II.8) a diferentes valores de L sobre ensambles de nanodiscos activos dispersos en un sustrato inactivo (caso 1) con $f^{M1} \sigma R_{ND}^* = 2$ y $f^{M1}_G = 0,2$ (a); 0,02 (b); 0,002 (c). Parámetros cinéticos: ídem Figura II.6

II.5. Referencias del Capítulo II

- [1] Theory and experiments for voltammetric and SECM investigations and application to ORR electrocatalysis at nanoelectrode ensembles of ultramicroelectrode dimensions, J.L. Fernández, M. Wijesinghe, C.G. Zoski, *Anal. Chem.* **87** (2015) 1066.
- [2] R.J. Forster y T.E. Keyes, en “Handbook of Electrochemistry”, C.G. Zoski, Ed., Cap. 6, p. 155-171, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [3] Mass transport to nanoelectrode arrays and limitations of the diffusion domain approach: Theory and experiment, N. Godino, X. Borrise, F.X. Muñoz, F.J. del Campo, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 11119.

- [4] Numerical simulation of the diffusion processes in nanoelectrode arrays using an axial neighbor symmetry approximation, A.S. Peinetti, R.S. Gilardoni, M. Mizrahi, F.G. Requejo, G.A. González, F. Battaglini, *Anal. Chem.* **88** (2016) 5752.
- [5] Numerical simulation of diffusion processes at recessed disk microelectrode arrays using the quasi-conformal mapping approach, C. Amatore, A.I. Oleinick, I. Svir, *Anal. Chem.* **81** (2009) 4397.
- [6] Theoretical analysis of microelectrode arrays under forced convection, N.S. Georgescu, D.A. Scherson, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) E3022.
- [7] The polarisation resistance, exchange current density and stoichiometric number for the hydrogen evolution reaction: theoretical aspects, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 97.
- [8] Evaluation of the kinetic parameters of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured iridium electrodes in alkaline solution, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **767** (2016) 153.
- [9] Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.
- [10] Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theory, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- [11] Hydrogen oxidation reaction on microelectrodes: analysis of the contribution of the kinetic routes, P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.
- [12] Kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in unbuffered media. Theory and studies on Pt microelectrodes, M.D. Arce, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 248.
- [13] A feasible kinetic model for the hydrogen oxidation on ruthenium electrodes, M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5014–5018.
- [14] Hydrogen oxidation reaction: Evidences of different electrocatalytic activity between α and β Pd–H, M.S. Rau, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 208.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner en “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications” (2da Ed) Cap. 1, pp. 29-35, Wiley, Hoboken (2001).
- [16] Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part II. Evaluation of kinetic parameters, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4450.

- [17] Characterization and kinetic study of a nanostructured rhodium electrode for the hydrogen oxidation reaction, M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **254** (2014) 218.
- [18] Rotating nanoparticle array electrode for the kinetic study of reactions under mixed control, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 756.
- [19] Analysis of the steady state and transient currents for a rotating disk electrode under surface diffusion limitation, A.M. Chaparro, *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) E3078.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner en “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications” (2da Ed.), Cap. 9, pp. 335-348, Wiley, Hoboken (2001).
- [21] S. Amemiya, en “Scanning Electrochemical Microscopy” (2da Ed.), A.J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Cap. 6, pp. 127–156, CRC Press, Boca Raton (2012).
- [22] F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll en “Handbook of Electrochemistry”, C.G. Zoski, Ed., Cap. 12, pp. 471-540, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [23] Scanning electrochemical microscopy. 12. Theory and experiment of the feedback mode with finite heterogeneous electron-transfer kinetics and arbitrary substrate size, A.J. Bard, M.V. Mirkin, P.R. Unwin, D.O. Wipf, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1861.
- [24] Scanning electrochemical microscopy. 31. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid interface, C. Wei, A.J. Bard, M.V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16033.
- [25] E. Gileadi en “Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists”, Cap. I, p. 266, VCH, New York (1993).
- [26] Scanning Electrochemical Microscopy. 57. SECM tip voltammetry at different substrate potentials under quasi-steady-state and steady-state conditions, C.G. Zoski, C.R. Luman, J.L. Fernández, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **79** (2007) 4957.
- [27] Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in a thin-layer cell. 1. Theory, J.L. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **650** (2010) 90.
- [28] Scanning electrochemical microscopy. 46. Shielding effects on reversible and quasireversible reactions, C.G. Zoski, J.C. Aguilar, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **75** (2003) 2959.
- [29] H.L. Bonazza en Estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en condiciones de altas velocidades de transporte de masa, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 2014.
- [30] Analytical expressions for quantitative scanning electrochemical microscopy (SECM), C. Lefrou, R. Cornut, *Chem. Phys. Chem.* **11** (2010) 547 .

[31] Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in a thin-layer cell. 2. Study of hydrogen evolution on microelectrodes by scanning electrochemical microscopy, H.L. Bonazza, L.D. Vega, J.L. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **713** (2014) 9.

[32] Analysis of the applicability of short time chronoamperometry for the kinetic study of the hydrogen oxidation reaction, C.A. Marozzi, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **112** (2013) 68.

Capítulo III

Ensamblajes aleatorios bi-componentes

En este capítulo se describen y detallan la fabricación, caracterización fisicoquímica y evaluación electrocatalítica frente a la reacción del electrodo de hidrógeno de ensamblajes aleatorios de nanopartículas metálicas dispersas.

III. Ensamblajes aleatorios bi-componentes

III.1. Motivos del interés en los ensamblajes de nanopartículas

El gran impacto de la Nanotecnología en el área de Catálisis heterogénea probablemente se originó en las primeras observaciones de M. Haruta y colaboradores [1], quienes demostraron una sorprendente mejora de la actividad catalítica y de la selectividad para la reacción de oxidación de CO sobre nanopartículas (NPs) de Au de tamaños menores a los 5 nm soportadas en diferentes tipos de óxidos [2]. Debido a que las NPs o *clusters* pueden estar conformados por unos pocos o hasta varios cientos de átomos, la disposición de átomos superficiales corresponde a una fracción importante del total, lo que provoca cambios drásticos en sus propiedades a medida que el material se aproxima a la dimensión monoatómica como caso límite. Es esperable entonces que las propiedades fisicoquímicas, particularmente las propiedades electrónicas, sean marcadamente diferentes de las del material masivo [3] y exista así una dependencia significativa de las propiedades catalíticas de cualquier reacción que involucre intermediarios adsorbidos con el tamaño y forma de la NP. El interés por explicar dicho fenómeno fue tan grande que se originó un sinnúmero de investigaciones teóricas y experimentales que abordaron el estudio de estos sistemas desde variadas ópticas [4]. Surgieron así argumentos basados en posibles efectos cuánticos de confinamiento electrónico [2], interacciones NPs-soporte oxídico [5], presencia de un gran número de sitios activos sub-coordinados [6], entre otros. Cabe remarcar que a pesar de que existen sobradas evidencias sobre el notable comportamiento de las NPs en Catálisis, todavía prevalece una activa discusión respecto al efecto que podrían tener las propiedades de las NPs, especialmente el tamaño, sobre la actividad electrocatalítica de materiales utilizados como electrodos en distintos procesos electroquímicos [3]. Pueden citarse un gran número de trabajos que intentan demostrar una marcada dependencia de la actividad electrocatalítica con el tamaño de partícula, en una u otra dirección, frente a reacciones clásicas en Electrocatalisis como son la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*), la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) y la electro-oxidación de CO [7,8]. No obstante, existe un número importante de trabajos que indica la inexistencia de tales efectos [9-11]. Gran parte de los estudios analizan la *performance* electrocatalítica de las NPs dispersas en

una matriz conductora tridimensional o porosa, lo cual complica enormemente el análisis de los resultados y en general conduce a conclusiones ambiguas. En consecuencia, no se dispone actualmente de información precisa acerca de cómo influye la configuración de la NP y el entorno en el que se encuentra (soporte) sobre los parámetros cinéticos elementales de estas reacciones. Es por ello imprescindible idear metodologías de análisis que permitan caracterizar la actividad electrocatalítica de las NPs frente a una dada reacción separando apropiadamente los demás fenómenos (por ej. el transporte de masa) que afectan la respuesta global del electrodo. En esta dirección, se proponen estrategias basadas en el análisis de la respuesta de una NP única, ya sea estando inmovilizada en un nanoelectrodo [12-15] o colisionando contra la superficie de un electrodo desde una suspensión [15,16]. No obstante, ante la dificultad experimental que esto conlleva, una estrategia que resulta muy atractiva es el uso de ensamblados, ordenados o aleatorios, de NPs [17,18]. Si bien estos no tienen la simpleza de tratamiento que implican los estudios sobre NPs únicas, se puede alcanzar un nivel de modelado bastante preciso sin agregar excesiva complejidad al tratamiento, por ejemplo según lo desarrollado en el Cap. II. Sin embargo, los modelos sólo pueden aplicarse sobre ensamblados adecuadamente dispersos y caracterizados. Ante ello, es necesario disponer de métodos de fabricación que permitan obtener superficies lisas nanoestructuradas en las que las NPs se depositen directamente, sin aditivos estabilizantes ni otros agentes auxiliares que puedan interferir en su comportamiento electrocatalítico, controlando el tamaño de partículas y el espaciado entre las mismas.

III.2. Fabricación y caracterización de ensamblados de nanopartículas

III.2.a. Antecedentes

Existen variados métodos para la fabricación de ensamblados de NPs (ENPs), con sus propias ventajas y desventajas en cuanto al grado de control, limpieza y dificultad de aplicación. Uno de los métodos más usados se basa en un procedimiento de dos pasos, donde primero se sintetizan las NPs en una suspensión coloidal en fase líquida estabilizada por un agente protector (*capping*) y luego se realiza la deposición de las mismas sobre el sustrato conductor [19-22]. Hay muchas variantes de este método diseñadas para mejorar el control de tamaño de las NPs, especialmente su uniformidad, como la inclusión de micelas

inversas [18,23] y dendrímeros [24]. No obstante, como el agente protector debe ser removido antes de inmovilizar las NPs (ya que de no hacerlo bloquearía sus sitios activos) es realmente complicado transferir la misma uniformidad de tamaño de la suspensión coloidal al ensamble [18]. Más aun, hay técnicas que permiten lograr una inmovilización muy bien controlada de las NPs sobre el sustrato mediante generación de sitios de anclaje [21,25], aunque esto puede afectar la respuesta electroquímica del ensamble al crear resistencias a la transferencia de electrones. Así, desde un punto de vista de la limpieza de las NPs, los métodos que permiten desarrollar las mismas directamente sobre el soporte son más atractivos para fabricar ENPs para su posterior evaluación electrocatalítica. Respecto a ello, muchos de los procedimientos de este tipo se basan en hacer crecer los ENPs desde soluciones líquidas (por ej. mediante métodos químicos [26,27] o electroquímicos [28-31]) y desde fase gaseosa (por ej. a través de spray-pirólisis [32] o evaporación/condensación en condiciones de UHV [33-35]). Muchos de ellos usan matrices nanoestructuradas fabricadas por diversos métodos tales como óxidos nanoporosos crecidos electroquímicamente [36], films fabricados por litografía de haz de electrones [37], nano-indentación [38], litografía de esferas [39], entre otros. El crecimiento de las NPs in situ por métodos químicos o electroquímicos conduce a partículas limpias, pero tienen la desventaja de que las propiedades geométricas finales de los ensambles dependen fuertemente del estado superficial del soporte, que en muchos casos no puede ser adecuadamente controlado. Por otra parte, si bien los métodos que emplean evaporación bajo UHV permiten tener un muy fino control del cubrimiento metálico, estos requieren instrumentación sofisticada altamente específica para lograr tal control y aun así están fuertemente afectados por el estado superficial y la naturaleza del soporte.

Como una variante de los métodos de evaporación bajo UHV, se puede lograr la dispersión de *clusters* metálicos en fase gas mediante bombardeo con iones Ar^+ (*sputtering*) de cátodos metálicos [40]. Esta técnica se emplea usualmente para recubrir sustratos con películas metálicas uniformes, aunque también se lo usa de manera frecuente como fuente para la generación de *clusters* metálicos para estudios fundamentales en instrumentos UHV [35,41]. También se ha usado esta técnica para preparar películas delgadas nanoestructuradas para analizarlas como electrocatalizadores modelo en estudios de la reducción de oxígeno [42-44] y la oxidación de hidrógeno [45,46]. Recientemente se usó

esta técnica para fabricar NPs de Pt dispersas en líquidos iónicos [47] y soportadas en grafito [48], demostrando la factibilidad de formar NPs muy pequeñas (~ 2 nm) con una muy baja dispersión de tamaños. Sin embargo, esta técnica como tal nunca fue empleada para fabricar ensambles bi-dimensionales bajo condiciones donde los *clusters* se depositen en forma de NPs dispersas sobre una superficie plana. En este contexto, en esta Tesis se desarrolló una metodología basada en el *sputtering* de metales con Ar^+ para la fabricación de ENPs metálicas con un adecuado control de tamaño y dispersión, aplicable a cualquier tipo de configuración de electrodo plano.

III.2.b. Método de pulsos cortos de *sputtering* con Ar^+

Los ENPs se fabricaron mediante pulsos cortos de *sputtering* en los que *clusters* del metal (que en este trabajo fue Pt) se dispersan en fase gas mediante pulverización por bombardeo de iones acelerados sobre un cátodo (o target) del metal [40]. Este método se fundamenta en la aceleración de iones de alta energía desde el plasma de un gas inerte (Ar) por una diferencia de potencial y posterior impacto sobre el target. El bombardeo iónico sobre la superficie metálica provoca el desprendimiento de material en forma de *clusters* de pocos átomos, que rápidamente colapsan formando NPs. Cabe remarcar que el hecho de realizar el bombardeo por períodos cortos impide la formación de películas continuas del metal dispersado, siendo así un aspecto clave para lograr la dispersión de las NPs sobre el sustrato.

Para llevar a cabo la fabricación, los sustratos se colocaron en la cámara de pulverización de una metalizadora comercial (marca Emitech modelo 550X) a 35 mm del target metálico. Primero, se procedió a evacuar el aire mediante el ingreso de Ar y posterior vacío por debajo de 0,1 mbar. Luego, alcanzado el vacío, se restauró el flujo de Ar a 10 mL min^{-1} , valor que se mantuvo durante todo el proceso. Posteriormente, se aplicó un voltaje del orden de 2 kV entre los electrodos para producir la aceleración de electrones desde el cátodo y alcanzar una determinada corriente de *sputtering* (I_S) pre-establecida, la cual se mantuvo constante durante el tiempo de deposición (t_D). Estos electrones producen la ionización del Ar a Ar^+ , que se aceleran hacia el cátodo y al impactar producen la dispersión de los *clusters* metálicos en fase gas, que inmediatamente se depositan sobre la superficie del sustrato. Las características de los ensambles fabricados se controlaron a través de la manipulación de los

valores de I_S y t_D en los intervalos $5 \text{ mA} \leq I_S \leq 40 \text{ mA}$ y $2 \text{ s} \leq t_D \leq 30 \text{ s}$, como se detallará más adelante.

Los sustratos empleados fueron de dos tipos: superficies planas semi-infinitas y microelectrodos (MEs) con geometría de disco. Los ENPs fabricados sobre superficies planas tuvieron dos fines. Primero, placas de HOPG y de Au(111) evaporado sobre mica se emplearon para realizar una detallada caracterización geométrica y configuracional por técnicas de microscopía de barrido de sondas (STM y AFM) debido a que estos sustratos ofrecen una superficie atómicamente plana y químicamente inerte. Segundo, también fueron empleados como sustratos en estudios de la HER sobre los ENPs por microscopía electroquímica de barrido (SECM), junto con placas de carbón vítreo (CV). Los ENPs depositados en MEs de Au (25 μm de diámetro) y de grafito (10 μm de diámetro), configuración que llamaremos μ -ENPs, fueron empleados para estudiar la HER en condiciones estacionarias sin agitación. Los MEs de Au fueron fabricados mediante el método clásico de sellado de un alambre de Au en un capilar de vidrio por calentamiento, lijado y pulido de la sección transversal hasta obtener un ME de geometría disco [49]. Por otro lado, los MEs de grafito se fabricaron embutiendo una fibra en resina epoxi, lijando y puliendo para exponer el disco. Ambos tipos de electrodos fueron caracterizados mediante microscopía óptica y voltametría cíclica en solución acuosa de ferroceno metanol [49]. Antes de las deposiciones, los MEs y sustratos de carbón vitro y Au fueron sometidos a una limpieza mediante voltametría cíclica en H_2SO_4 0,5 M ($v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$) hasta la obtención de voltagramas reproducibles. Los soportes de Au(111)/mica recibieron un tratamiento térmico a 530°C durante 15 min para obtener una superficie limpia y reproducible, mientras que en el caso del HOPG sólo fue necesario el clivaje con cinta adhesiva.

III.2.c. Caracterización fisicoquímica de ensamblajes

La Figura III.1 muestra imágenes STM de ENPs de Pt soportados sobre HOPG que ilustran el efecto del parámetro t_D en el grado de cubrimiento. Como se puede apreciar, el método permite obtener ENPs con una amplia variedad de valores de fracción de área cubierta por el metal M1 (f_G^{M1}) ajustando los parámetros I_S y t_D , para obtener ensamblajes con depósitos que van desde unas pocas NPs aisladas en una región de $1 \mu\text{m}^2$ (bajos valores de I_S y t_D) hasta films continuos de unos pocos nanómetros de espesor formados por partículas

aglomeradas (mayores valores de I_S y t_D). Para una mejor observación de este efecto, se midió la densidad de partículas por unidad de área geométrica ($\rho_{NP} = N_{NP}/A_G$) contando el número de NPs (N_{NP}) en las imágenes STM sobre áreas geométricas (A_G) de $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ en diferentes zonas del sustrato y se graficó los valores medios junto con las incertezas asociadas en función de t_D e I_S , dependencia que se muestra en la Figura III.2. El valor de I_S se relaciona directamente con el flujo de Ar^+ hacia el cátodo, lo cual justifica el aumento de la cantidad de partículas al incrementarse I_S a t_D constante, o la mayor pendiente de la dependencia $\rho_{NP}(t_D)$ a mayores valores de I_S .

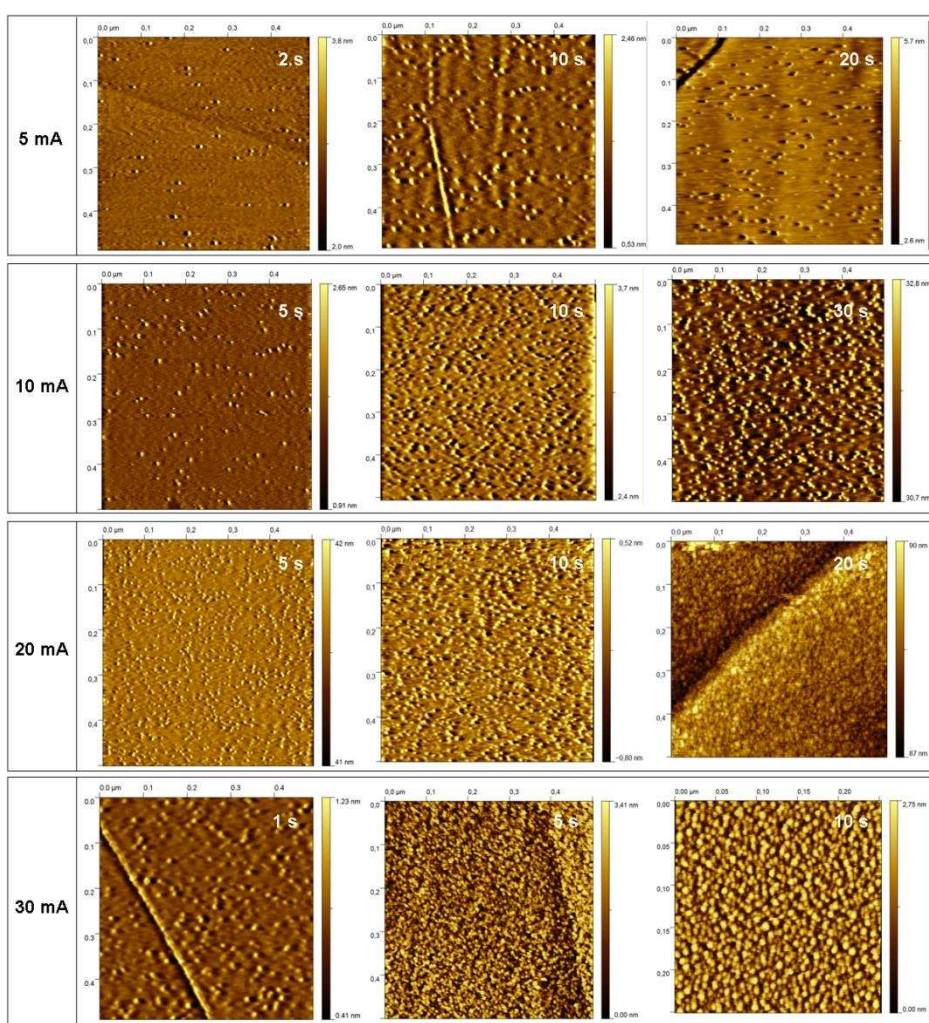


Figura III.1. Imágenes STM de ENPs de Pt obtenidos en diferentes condiciones de I_S y t_D .

Es importante notar que al usar bajas corrientes de *sputtering* ($\leq 10 \text{ mA}$) se logra un mejor control de la densidad de partículas, ya que bajo estas condiciones la velocidad de

deposición es menor y el cubrimiento resultante es más sensible al tiempo de *sputtering*. Al usar bajas corrientes por períodos de deposición cortos se obtienen de manera reproducible ensambles altamente dispersos, configuración buscada en esta Tesis. El empleo de mayores valores de I_s conduce a una menor repetitividad en la densidad de NPs de los ensambles fabricados para tiempos de *sputtering* idénticos.

El estudio de la morfología mediante SPMs revela que las estructuras sobre HOPG y Au(111) crecen en forma quasi-bidimensional. El trazado de perfiles sobre imágenes de mayor magnificación tales como las mostradas en la Figura III.3-a, así como la imagen 3D de la Figura III.3-b, revelan la morfología obloide aplanada de las NPs (como la esquematizada en la Figura III.3-c), con alturas (h) de entre 1 y 1,5 nm y diámetros (w) entre 2 y 15 nm. Estas características morfológicas se verificaron en todos los ENPs preparados en reiteradas ocasiones y con diferentes metales, comprobándose la repetitividad del método de *sputtering* para obtener ensambles similares en iguales condiciones de I_s y t_D .

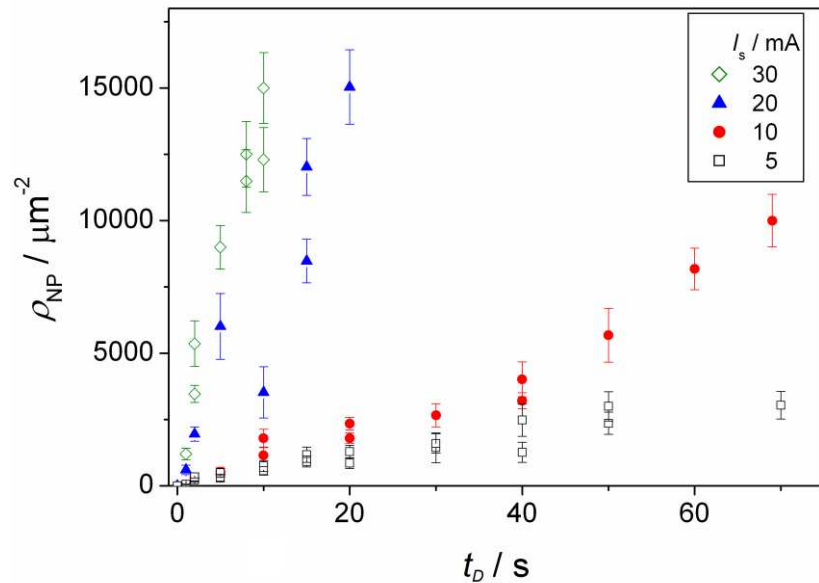


Figura III.2. Densidades superficiales de NPs (ρ_{NP}) medidas por STM sobre ENPs de Pt sobre HOPG fabricados a diferentes corrientes y tiempos de *sputtering*.

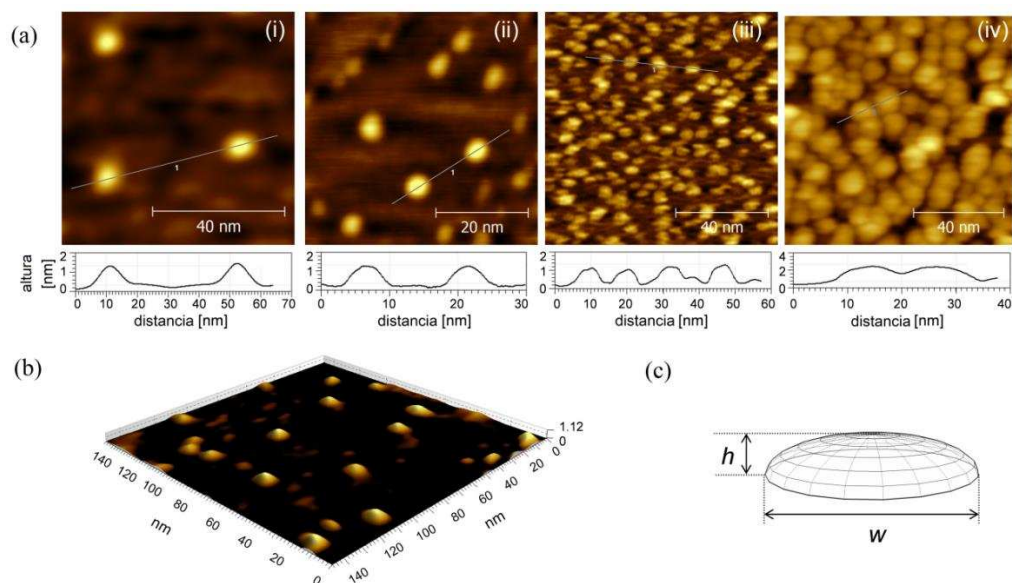


Figura III.3. (a) Imágenes STM de alta magnificación medidas sobre ENPs de Pt depositados sobre HOPG por sputtering con las siguientes condiciones: $I_S = 10 \text{ mA}$; $t_D = 2 \text{ s}$ (i), 5 s (ii), 20 s (iii), 60 s (iv), y perfiles de altura trazados sobre las líneas marcadas. (b) Representación 3D de una imagen STM de un ENPs de Pt mostrando las formas obloides achatadas de las NPs. Parámetros de sputtering: $I_S = 10 \text{ mA}$; $t_S = 5 \text{ s}$. (c) Esquema de un oblato hemiesferoide achatado.

Se efectuó un estudio estadístico de los valores de w y de h estimados de los perfiles trazados sobre las NPs individuales en las imágenes STM (w^{STM} y h^{STM}), obteniéndose los valores que se grafican en los histogramas de la Figura III.4. Se verifica que tanto I_S como t_D tienen un fuerte efecto sobre los valores medios de w^{STM} (que cambia de 2 nm hasta cerca de 15 nm al incrementar I_S y/o t_D). Por el contrario ni I_S ni t_D tienen un efecto apreciable en el valor de h^{STM} , que varía entre 0,8 y 1,2 nm con una dispersión muy estrecha. Esto señala que un incremento de cualquiera de los dos parámetros operativos producirá el crecimiento de las NPs sólo en dirección horizontal.

El crecimiento 2D de depósitos metálicos desde *clusters* que impactan una superficie desde la fase gas es una evidencia que ya ha sido observada experimentalmente [50] y modelada teóricamente [51,52]. La energía y el tamaño de los aglomerados parece ser el factor determinante de la morfología final de las nanoestructuras dispersadas [51-55]. El parámetro principal que gobierna la adhesividad del *cluster* a la superficie es la relación entre su energía cinética al momento de impacto y su tamaño, ya que la inmovilización del

mismo ocurre sólo cuando este trae suficiente energía (conocida como *pinning threshold energy: pte* [53,54,56]) para desplazar uno o más átomos superficiales del sustrato creando un defecto. Así, los *clusters* que llegan a la superficie del sustrato pueden seguir al menos tres posibles caminos: (a) anclarse fuertemente a la superficie (si su energía es mayor que el valor de *pte*), (b) rebotar hacia la fase gas, (c) aglomerarse con otros *clusters* depositados previamente ya sea por impactar directamente sobre ellos o por difundir superficialmente hacia los bordes de los mismos [50,56-58]. En este contexto, se ha demostrado que si bien la forma del *cluster* tiende a achatarse al impactar contra la superficie [51,52], el mecanismo responsable del crecimiento 2D (o tipo isla) de los depósitos desde la fase gas es la agregación de los mismos por difusión superficial [55-58].

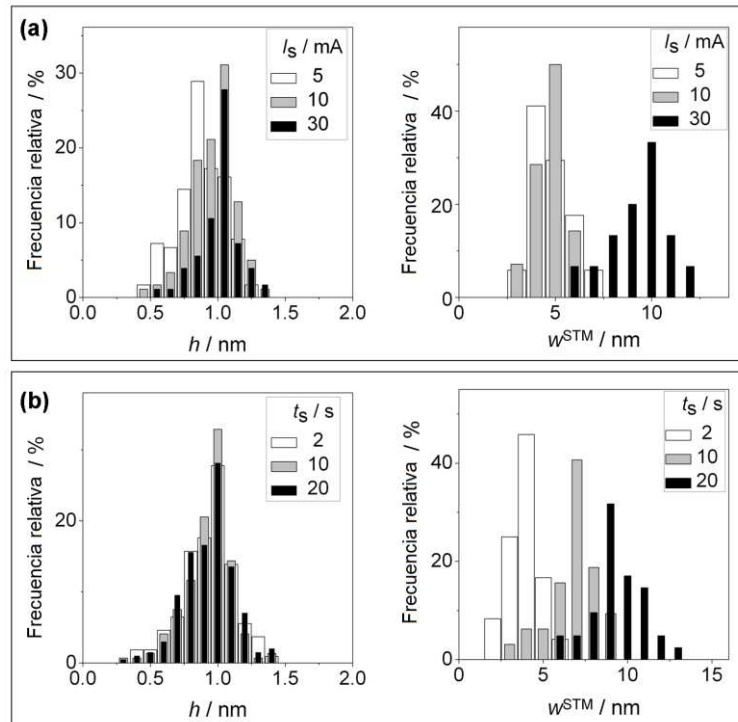


Figura III.4. Histogramas de distribución de valores de h y de w^{STM} estimados mediante STM en ENPs de Pt preparados usando distintas condiciones de sputtering. (a) I_s variable, $t_D = 10$ s. (b) $I_s = 10$ mA, t_D variable.

De este análisis se puede concluir que fijando el valor de I_s en un valor suficientemente bajo, se puede controlar adecuadamente los cubrimientos de NPs y sus diámetros medios laterales mediante el control de t_D sobre un intervalo suficientemente amplio (por ej., para $I_s = 10$ mA, t_D puede ser incrementado hasta 60 s donde prácticamente

se alcanza cubrimiento completo). Así, para caracterizar el efecto del tamaño de partícula y del cubrimiento del metal M1 en la HER, se variaron los valores de t_D dentro de un rango que asegura la obtención de NPs aisladas mientras que se mantuvo I_S constante en un valor de 10 mA.

Las dimensiones laterales obtenidas mediante el uso de las microscopías de barrido de sondas como STM o AFM pueden no ser totalmente confiables [33,59], especialmente por los efectos de punta. De ahí que se buscó obtener evidencias adicionales de estos parámetros vía otras técnicas independientes como es la voltametría cíclica, como se hizo en otros estudios reportados donde se combinó la información provista por STM sobre forma y dispersión de las NPs con datos de TEM [33] o de XPS [34]. Más precisamente, complementariamente a los estudios STM y AFM, los valores de w de los ENPs de Pt fueron estimados a partir de las áreas electroactivas (A_R^{M1}), determinadas mediante la carga de electro-adsorción de H o de electro-oxidación de CO adsorbido (*stripping*) empleando voltametría cíclica en H₂SO₄ 0,5 M. Si se hace la aproximación de que las NPs son lisas (es decir $A_R^{M1} \cong N_{NP}A_G^{NP}$) entonces pueden estimarse los valores medios de w a partir de A_R^{M1} , considerando los valores de h y ρ_{NP} medidos por STM, según la ec. (III.1), que incluye el área superficial de un semi-oblató como el esquematizado en la Figura III.3 para calcular A_G^{NP} . Además, esto permite estimar $f_G^{M1} = A_G^{M1}/A_G$ y $f_R^{M1} = A_R^{M1}/A_G^{M1}$ según las ecs. (III.2) y (III.3), respectivamente, necesarios para la interpretación de las dependencias corriente-potencial en los estudios cinéticos de la HER (Cap. II).

$$A_R^{M1} = N_{NP}A_G^{NP} = A_G\rho_{NP}\pi\left(\frac{w}{2}\right)^2 \left\{ 1 + \frac{h^2}{w\sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}} \ln \left(\frac{\left(\frac{w}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}}{\left(\frac{w}{2}\right) - \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}} \right) \right\} \quad (III.1)$$

$$f_G^{M1} = \rho_{NP}\pi\left(\frac{w}{2}\right)^2 \quad (III.2)$$

$$f_R^{M1} = 1 + \frac{h^2}{w\sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}} \ln \left(\frac{\left(\frac{w}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}}{\left(\frac{w}{2}\right) - \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - h^2}} \right) \quad (III.3)$$

Como es notorio en los voltagramas medidos en ENPs de Pt sobre HOPG mostrados en la Figura III.5-(I), la electro-adsorción de H es un proceso claramente detectable en ENPs con alto cubrimiento, pero en ensambles altamente dispersos sólo se puede apreciar un incremento en la corriente de desprendimiento de hidrógeno respecto a la del soporte limpio, ya que las corrientes pseudo-capacitivas del Pt no alcanzan a separarse del *background* del sustrato. En estos casos, el área real del ensamble puede estimarse de manera más exacta mediante la carga de *stripping* de CO_{ad} . Este procedimiento involucra una etapa de adsorción del CO desde una solución H_2SO_4 0,5 M saturada en este gas a 1 atm por 15 min, mientras se mantiene el potencial del ME a 0,05 V vs. RHE. Luego se evacúa el CO remanente en el medio con N_2 durante otros 15 min y se inicia el barrido cíclico entre 0,05 V y 1,4 V vs. RHE. En esta etapa se induce la electro-oxidación del CO adsorbido a CO_2 sobre las NPs y en el primer barrido se puede detectar el pico de este proceso entre 0,8 y 1,2 V vs. ERH y calcular la carga del mismo (q) como la integral de la corriente voltamétrica (luego de sustraer el blanco).

Para determinar el área real electroactiva de las NPs (A_R^{MI}) se utiliza el valor de q mediante la relación $A_R^{MI} = q/q^s v$, donde v es la velocidad de barrido ($0,05 \text{ Vs}^{-1}$) y q^s es la carga de oxidación de una monocapa de CO_{ad} , que se asume igual a $286 \mu\text{C cm}^{-2}$ para Pt [60], y que corresponde a un cubrimiento de 0,67 (no unitario debido a impedimentos estéricos). Cabe aclarar que en este tratamiento se asume que no se produce la adsorción irreversible de CO sobre el soporte (Au o C), de manera que la carga del pico es una medida directa sólo del área activa de las NPs. Si bien esto es enteramente cierto para el Au y C puros, puede existir algún efecto electrónico en los alrededores de las NPs que genere sitios de adsorción sobre el sustrato [61]. En la Figura III.5-(II) se muestran algunos voltagramas de ENPs de Pt representativos fabricados con diferentes condiciones de preparación, luego de adsorber CO. En el primer barrido se puede observar uno o múltiples picos en el rango $0,75 \text{ V} < E < 1,2 \text{ V}$, asociados a la electro-oxidación de CO_{ad} . Los siguientes barridos muestran la respuesta voltamétrica esperable de estos ENPs en medio ácido. La presencia de múltiples picos de oxidación de CO_{ad} , algunos de los cuales aparecen a potenciales muy anódicos, ya fue detectado y reportado en NPs de Pt soportadas en diferentes sustratos tales como grafito [62-65] y oro [29,66,67]. No hay aún una explicación fehaciente de las causas de esta conducta, la cual sigue siendo un tema de investigación muy actual [68]. La

existencia de picos múltiples se intenta explicar en base a la gran variedad de estructuras superficiales que pueden presentar las NPs, verificándose variantes cristalográficas y morfológicas que justificarían la presencia de sitios activos muy diferentes en reactividad [29,62-67]. Más aun, el corrimiento del potencial de pico hacia valores anódicos de potencial es una característica típica de NPs aisladas (no aglomeradas) de Pt en ensambles con bajos cubrimientos [29].

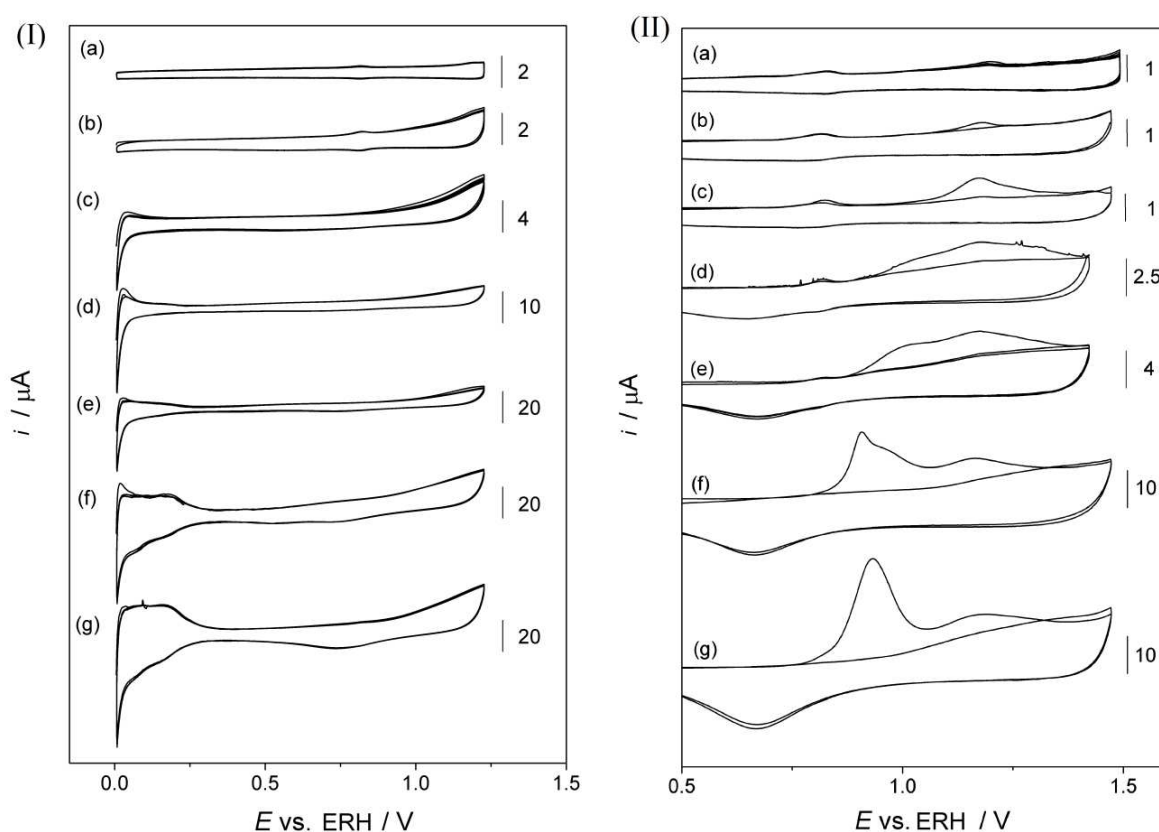


Figura III.5. (I) Voltagramas cíclicos de ENPs de Pt/HOPG en H_2SO_4 0.5 M ($v=0.1$ V s^{-1}). $I_S=10$ mA, $t_D=0$ s (a), 5 s (b), 10 s (c), 15 s (d), 20 s (e), 40 s (f) y 60 s (g). (II) Voltagramas cíclicos de stripping de CO de ENPs de Pt/HOPG en H_2SO_4 0.5 M y ($v=0.05$ V s^{-1}). $I_S=10$ mA, $t_D=5$ s (a), 10 s (b), 20 s (c), 25 s (d), 40 s (e) y 60 s (f).

Independientemente de las causas de esta respuesta peculiar, las cargas para la oxidación de CO_{ad} calculadas por integración de la corriente voltamétrica son medibles, aun en los ENPs de bajo cubrimiento, permitiendo la determinación de los valores de A_R^{MI} . De este modo, usando la ec. (III.1) se calcularon los valores de w (asumiendo un valor de $h \cong 1$

nm), los cuales se muestran en función de las condiciones de *sputtering* en la Figura III.6, en comparación con los valores de w^{STM} estimados de las imágenes STM. Los valores medios (e incertezas) de w^{STM} para cada condición de *sputtering* se determinaron de manera similar a h^{STM} . Los valores de w de ambas fuentes siguen una tendencia similar, aunque presentan diferencias a altos y bajos valores de t_D . Es probable que esto sea causado por efectos de punta en la estimación de w^{STM} , ya sea por la incapacidad de mapear las NPs completas cuando estas están muy próximas (altos t_D , w^{STM} subestimado) o por tener tamaño de tip mayor al de las NPs (bajos t_D , w^{STM} sobrestimado).

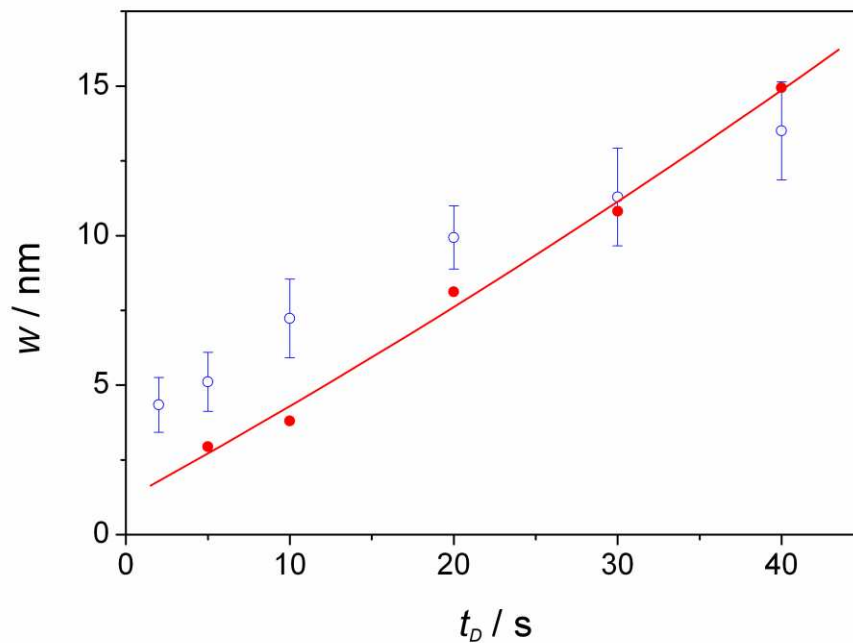


Figura III.6. Diámetros laterales de NPs de Pt calculados con la ec. (III.1) combinando información de STM y de stripping de CO_{ad} (círculos sólidos). La línea sólida es sólo ilustrativa de la tendencia de estos puntos. Se incluyen valores de w^{STM} (círculos abiertos) para comparación. $I_s = 10$ mA.

Los valores de f_G^{MI} estimados mediante la ec. (III.2) se muestran en la Figura III.7. La tendencia $f_G^{MI}(t_D)$ presenta un período de inducción (para $t_D \leq 10$ s) donde f_G^{MI} es prácticamente insensible a t_D , para luego empezar a crecer rápidamente. El bombardeo de targets metálicos produce *clusters* metálicos dispersos en fase gas con un amplio rango de tamaños y energías [41,69] y en las primeras etapas de la deposición sólo una fracción de

estas partículas dispersas puede quedar inmovilizadas en la superficie del sustrato, causando un período inicial de baja velocidad de crecimiento. Una vez que los primeros núcleos metálicos son depositados, se empieza a favorecer el crecimiento de las nanoestructuras 2D por aglomeración vía difusión superficial de los *clusters* [50,55-58] causando un fuerte incremento de la velocidad de crecimiento de f_G^{MI} . Una vez que la superficie se cubre totalmente con NPs ($f_G^{MI} \cong 1$) el crecimiento de f_G^{MI} por arriba de la unidad es en realidad un *artifact* causado por la no aplicabilidad de la ec. (III.2) debido al crecimiento multicapa.

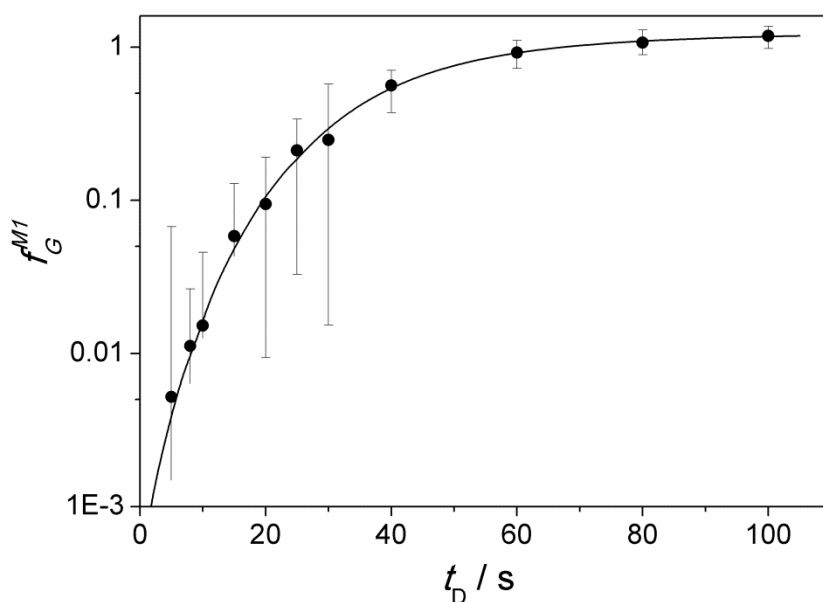


Figura III.7. Fracciones de área cubierta por metal MI (Pt) calculadas con la ec. (III.2) con datos de área medidos con la carga de stripping de CO_{ad} e información de imágenes STM sobre ENPs de Pt soportadas en HOPG preparados usando $I_S = 10$ mA y t_D variable. La línea continua ilustra la tendencia de los puntos.

El intervalo de factores de área de los ENPs que interesa a la hora de evaluarlos frente a la HER es $10^{-3} < f_G^{MI} < 0,2$, el cual puede lograrse efectuando la deposición a $I_S = 10$ mA y $t_D < 40$ s. Es importante remarcar que los valores más pequeños de f_G^{MI} factibles de ser cuantificados por este método fueron cercanos a 10^{-3} . Por otra parte, en el caso de los μ -ENPs los valores de f_G^{MI} sólo pudieron ser incrementados hasta magnitudes no mayores a $\sim 0,7$, debido a que desde cierto cubrimiento el contacto entre partículas pasa a ser importante

y el ENP responde aun sobre la región aislante del ME, comportándose como un macroelectrodo.

III.3. Evaluación electrocatalítica de ENPs frente a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) mediante curvas de polarización

III.3.a. Evaluación de la reacción de evolución de hidrógeno (*her*) en los ENPs de Pt/HOPG fabricados por sputtering

La respuesta electrocatalítica de los ENPs de Pt fabricados por el método de *sputtering*, en configuración de electrodo plano infinito, frente a la reacción de evolución de hidrógeno (*her*) fue explorada mediante voltametría de barrido lineal con dos fines. Por un lado, dado que estos electrodos funcionan como sustratos en los estudios con SECM, la *her* puede ocurrir sobre los mismos en la región de potenciales catódicos donde se da el fenómeno *shielding*, siendo así importante conocer la magnitud de esta respuesta. Por otro lado, dado que esta respuesta está fuertemente afectada por el transporte de masa hacia las NPs (en medios levemente ácidos con $C_{H^+}^* < 0,05$ M [70,71]) y que la *her* ocurriría sólo sobre las mismas (y no sobre el sustrato) en el rango de potenciales analizado, debería poder verse, al menos cualitativamente, el efecto de f_G^{MI} sobre el potencial y la corriente del pico difusional de H^+ [70]. Así, la Figura III.8 muestra las respuestas de corriente ante barridos voltamétricos lineales efectuados sobre ENPs de Pt preparados con distintos valores de t_D . El voltagrama de un electrodo de Pt liso muestra la respuesta típica que fue reportada previamente [70]. Por otra parte, los voltagramas de los ENPs de Pt muestran que la corriente de pico disminuye y el potencial de pico se corre hacia valores más catódicos a medida que t_D (y por ende f_G^{MI}) decrece. Esta conducta es típica de electrodos con superficies parcialmente activas [72,73], y las variaciones del pico se relacionan directamente a los cambios en la velocidad de transporte de masa hacia las NPs dispersas cuando f_G^{MI} cambia.

Si bien el modelado de este tipo de respuesta transiente en una reacción simple ha sido realizado previamente [72], el modelado de la *her* en estas condiciones es un problema mucho más complejo, ya que se debe incorporar el mecanismo completo [17] y los procesos transitorios pseudocapacitivos provenientes del H_{ad} [74], además del transporte de masa transitorio radial (hacia las NPs) y lineal (hacia todo el electrodo) de los protones

[17,72,73,75]. No obstante, estos resultados ilustran claramente la conducta electroquímica transiente de los ENPs en una reacción electrocatalizada que opera bajo control mixto en una configuración de electrodo plano infinito y señalan la necesidad de configuraciones de electrodo estacionarias, como MEs y SECM, para este tipo de estudios.

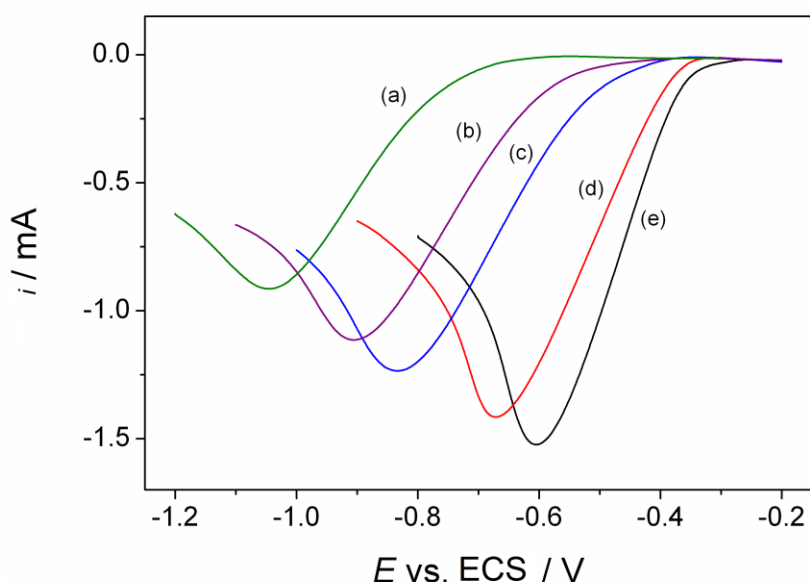


Figura III.8. Voltagramas de barrido lineal para la her medidos sobre ENPs de Pt depositadas en HOPG usando $I_S = 10 \text{ mA}$ y $t_D = 5 \text{ s}$ (a), 10 s (b), 15 s (c), 30 s (d), y sobre un electrodo de Pt liso (e). Solución: $\text{HClO}_4 \text{ } 5 \text{ mM} - \text{LiClO}_4 \text{ } 0,2 \text{ M}$ saturada con N_2 . Velocidad de barrido: $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

III.3.b. Evaluación de la HER sobre μ -ENPs fabricados por sputtering

Ante la necesidad de realizar estudios de la HER en estado estacionario, como primera opción se evaluó la reacción mediante curvas de polarización medidas en ENPs de Pt depositados sobre microelectrodos tanto de grafito como de oro. Este estudio se efectuó en medio levemente ácido ($C_{\text{H}^+}^* = 0,02 \text{ M}$), ya que de este modo se puede analizar la HER completa. Estas condiciones permiten analizar un rango muy amplio de potenciales que incluye la rama catódica ($\eta < 0 \text{ V}$) donde ocurre la *her* sin llegar a formar burbujas y definiendo una corriente limitada por la difusión de H^+ ($i_{L,c}$), y la rama anódica ($\eta > 0 \text{ V}$) donde se da la *hor*.

En primer lugar, la Figura III.9 muestra las dependencias $i(\eta)$ estacionarias medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito (símbolos), los cuales fueron preparados empleando distintos tiempos de *sputtering* a fin de lograr una variación sistemática de f_G^{MI} en un intervalo de $f_G^{MI} < 0,5$.

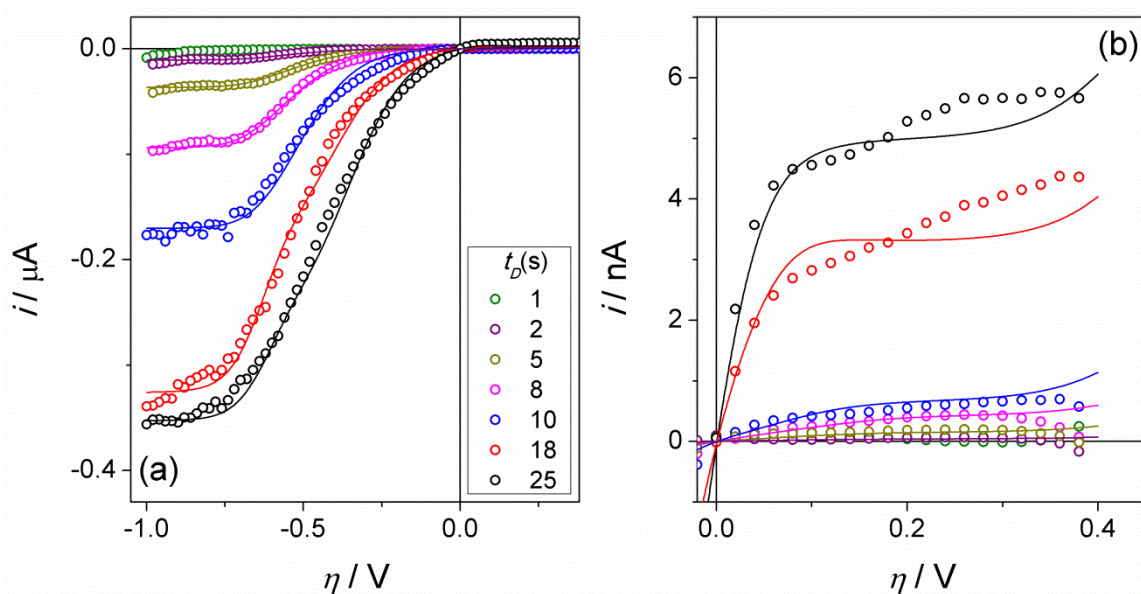


Figura III.9. Curvas de polarización $i(\eta)$ para la HER medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito (símbolos) preparados con $I_s = 10$ mA y diferentes tiempos de *sputtering* (t_D) indicados en (a). Solución: HClO_4 20 mM – LiClO_4 0,1 M saturada con H_2 (1 atm). (a) Rango de η completo. (b) Ampliación del rango anódico donde ocurre la *hor*. Las líneas continuas son curvas teóricas $i(\eta)$ resultantes de la correlación de las respectivas dependencias experimentales con la ec. (II.6) y los parámetros que se indican en la Tabla III-1.

En la Figura III.9-a se aprecian las respuestas de estado estacionario de los diferentes μ -ENPs frente a la *her*, las cuales definen valores de $i_{L,c}$ claramente dependientes de t_D (es decir de f_G^{MI}). Cabe remarcar que el microelectrodo de grafito presenta una actividad electrocatalítica muy pobre (curva correspondiente a $t_D = 0$ s), verificándose un leve aumento de corriente para la *her* sólo a $\eta < -0,85$ V. El agregado de NPs de Pt, aun en muy pequeñas cantidades, se traduce en corrientes apreciables para la *her*, las cuales se hacen mayores al crecer f_G^{MI} . El aumento de $i_{L,c}$ observado al incrementar t_D es esperable y puede justificarse en términos de la ecuación indicada en la Tabla II-1- caso(1). La región anódica donde ocurre la *hor* se aprecia mejor en la Figura III.9-b, verificándose una clara variación

de la respuesta al cambiar la fracción cubierta con NPs de Pt. Un detalle a tener en cuenta es que en estas condiciones ($C_{H^+}^* = 0,02$ M; $P_{H_2} = 1$ atm) un microelectrodo liso, uniforme en cuanto a su actividad electrocatalítica frente a la HER (por ej. de Pt) y cuyo radio es de 5 μm , define un valor de $i_{L,c} = -0,37$ μA y un valor de $i_{L,a} = 10$ nA.

Las curvas $i(\eta)$ experimentales fueron correlacionadas en el intervalo de η catódico con la ec. (II.6) (líneas continuas en la Figura III.9). Esta correlación fue realizada manualmente, es decir comparando las curvas simuladas variando sistemáticamente los parámetros con las curvas experimentales, hasta verificar un acuerdo aceptable entre ambas. La calidad de estas correlaciones, si bien dista de ser impecable, puede considerarse aceptable, y los parámetros resultantes que se listan en la Tabla III-1 pueden ser usados como indicadores confiables de los procesos involucrados en la reacción. Cabe aclarar que para efectuar dichas correlaciones no sólo se ajustaron los valores de los parámetros cinéticos sino también los valores de f_G^{MI} y de R_{ND} (asumiendo que $f_R^{MI} = 1$). Si bien ambos afectan las corrientes límites, f_G^{MI} también tiene una participación importante en la ec. (II.6) a través de su efecto en el valor de A_R . Por una parte, los valores de f_G^{MI} resultantes de los ajustes fueron del orden de los esperados, siendo muy similares a los que podrían estimarse de la Figura III.7 con el valor de t_D empleado en la fabricación. No obstante, si bien la sensibilidad de los ajustes al valor de R_{ND} no es muy buena, los valores para este parámetro resultaron llamativamente altos (entre 20 y 70 nm) y difieren sustantivamente de los valores estimados por STM de entre 2 y 5 nm (un orden de magnitud menor). Por otra parte, los parámetros cinéticos calculados en todos los ajustes fueron muy similares, lo cual resulta en sí misma una fuerte prueba de autoconsistencia. Para algunos de estos parámetros cinéticos los valores obtenidos resultaron ser los esperables, es decir similares a los medidos en trabajos previos sobre Pt masivo policristalino [79]. Tal es el caso de las tres velocidades de equilibrio. Sin embargo, los valores de θ y del coeficiente de interacción de Frumkin u resultaron llamativamente altos. Teniendo en cuenta tanto estas evidencias obtenidas del análisis de la *her* como lo observado en la conducta de estos ENPs frente a la oxidación de CO_{ad} , adquiere más fuerza la hipótesis de la existencia de una región del sustrato en los alrededores de las NPs con capacidades adsorptivas diferentes a la del resto del soporte. Esta región propiciaría la adsorción de H que podría actuar como intermediario durante la *her*, ya sea difundiendo superficialmente hacia las NPs de Pt o reaccionando sobre la superficie de

grafito afectada por la cercanía del Pt. Probablemente los valores inusualmente altos de u obtenidos de los ajustes resultan al no considerar en el modelo cinético esta heterogeneidad en la reactividad de la superficie. Más aun, como se muestra en la Figura III.9-b, al intentar reproducir la dependencia $i(\eta)$ en la región anódica con los parámetros previamente obtenidos se detecta una marcada incapacidad de la ecuación para lograr una buena correlación, particularmente a altos valores de η ($> 0,2$ V). El conjunto de todas estas evidencias permiten no sólo vislumbrar las interacciones entre las NPs de Pt y el soporte de grafito, sino también adquirir magnitud de su efecto en las curvas de polarización $i(\eta)$.

t_D ($i_{L,c}^{MI}/i_{L,c}^{max}$)	f_G^{MI} (*)	R_{ND} (R_{ND}/a)	v_v^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
2 s (0,029)	$4,2 \times 10^{-4}$ (1×10^{-3})	70 nm (0,014)	8×10^{-7}	7×10^{-11}	9×10^{-8}	0,52	8,0
5 s (0,100)	$1,6 \times 10^{-3}$ (4×10^{-3})	70 nm (0,014)	8×10^{-7}	7×10^{-11}	9×10^{-8}	0,52	8,0
8 s (0,256)	$4,8 \times 10^{-3}$ (1×10^{-2})	70 nm (0,014)	4×10^{-7}	4×10^{-11}	9×10^{-8}	0,52	8,0
10 s (0,464)	0,012 (0,017)	70 nm (0,014)	4×10^{-7}	4×10^{-11}	9×10^{-8}	0,52	8,0
16 (0,888)	0,031 (0,057)	20 nm (0,004)	9×10^{-7}	4×10^{-11}	11×10^{-8}	0,55	6,7
25 (0,962)	0,17 (0,188)	40 nm (0,008)	3×10^{-7}	2×10^{-11}	8×10^{-8}	0,54	5,0

Tabla III-1. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito en solución de $HClO_4$ 20 mM - $LiClO_4$ 0,1 M saturada con H_2 . $\alpha = \lambda = 0,5$ (no ajustados). v_i^e en $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$. (*): valores de f_G^{MI} estimados de la Figura III.7.

De manera similar, la Figura III.10 muestra las dependencias $i(\eta)$ estacionarias medidas en μ -ENPs de Pt depositados sobre microdiscos de Au de 12,5 μm de radio (símbolos), preparados empleando distintos tiempos de *sputtering*. La respuesta completa se

aprecia en la Figura III.10-a, donde las magnitudes de las corrientes de la *her* (significativamente mayores a las de la *hor*) hacen que sólo esta rama sea visualizada claramente. La Figura III.10-b muestra la región de la *hor* amplificada. A simple vista las conductas de estos electrodos frente a la HER, particularmente frente a la *her*, difieren notoriamente de las verificadas sobre los μ -ENPs de Pt/C. Como se discutirá más adelante, también se comprobó que ambas ramas tienen diferente sensibilidad a la configuración del electrodo y se complementan muy bien para visualizar distintos aspectos de la actividad electrocatalítica de estas superficies heterogéneas.

Por una parte, la dependencia $i(\eta)$ del ME de Au puro ($t_D = 0$ s) muestra la respuesta típica de este metal frente a la HER, con un sobrepotencial catódico $\eta < -0,4$ V para lograr corrientes apreciables para la *her* y actividad nula frente a la *hor* sobre el intervalo anódico de η . Aquí es donde surge la primera gran diferencia con el soporte ME de grafito, el cual prácticamente no mostró actividad frente a la HER en todo el rango de η analizado. A $\eta < -0,8$ V se define una corriente límite catódica para la *her* debida al transporte de masa de H^+ [71] cuyo valor es de $-0,91 \mu A$. Teniendo en cuenta la ec. (II.5) para la corriente límite de un ME disco, y considerando los valores $D_{H^+} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [71] y $C_{H^+}^* = 20 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, el valor teórico para un ME disco de $25 \mu\text{m}$ de diámetro resulta $i_{L,c} = -0,897 \mu A$, muy cercano al obtenido experimentalmente. Esta leve diferencia podría ser causada por una pequeña variación del diámetro del ME, que en este caso resultaría ser de $25,4 \mu\text{m}$. Asimismo, bajo estas condiciones la corriente límite anódica para la *hor* debería ser $i_{L,a} = 25,8 \text{ nA}$ (considerando $D_{H_2} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $C_{H_2}^* = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ [71] aunque ésta no se define en el intervalo de η analizado. El ajuste de esta respuesta con la ec. (II.6) (línea continua negra) conduce a los parámetros cinéticos que se listan en la Tabla III-2, los cuales son muy similares a los reportados previamente para la *her* en este metal y en estas condiciones [76].

De la Figura III.10 se observa que al depositar una muy pequeña fracción de NPs de Pt usando $t_D = 1$ s la curva catódica para la *her* se desplaza hacia valores de η menos catódicos y se detectan pequeñas corrientes para la *hor* sobre el rango de η anódico. Esta tendencia sigue al incrementar t_D (hasta 30 s), y por ende f_G^{MI} , verificándose además una respuesta bien definida en la región anódica. Un aspecto a remarcar es que el valor de $i_{L,c}$ es

prácticamente el mismo valor que el alcanzado con el ME de Au, es decir que no se verifica una corriente límite sobre el ENPs de Pt que pueda diferenciarse claramente de la corriente límite establecida sobre todo el ME de Au, como ocurre en los μ -ENPs de Pt/C.

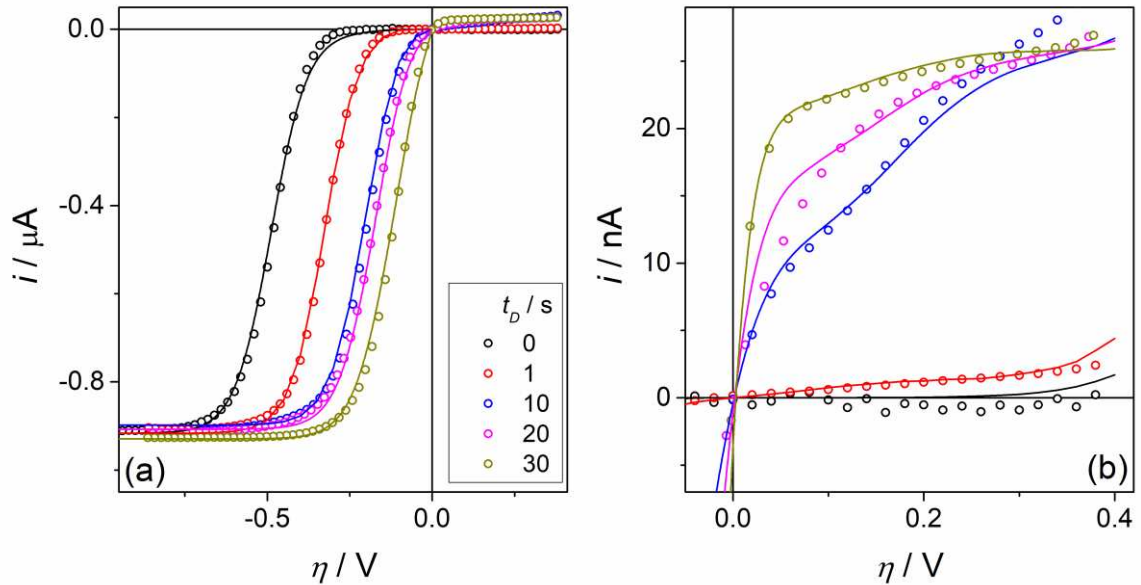


Figura III.10. Curvas de polarización $i(\eta)$ para la HER medidas en μ -ENPs de Pt sobre Au preparados con $I_S = 10$ mA y diferentes tiempos de sputtering indicados en (a). Solución: HClO_4 20 mM – LiClO_4 0,1 M saturada con H_2 (1 atm). (a) Rango de η completo. (b) Ampliación del rango anódico donde ocurre la hor.

t_D	f_G^{MI}	v_V^e		v_H^e		v_T^e		θ		u/RT	
		Au	Pt	Au	Pt	Au	Pt	Au	Pt	Au	Pt
0 s	0	7×10^{-10}	-	8×10^{-13}	-	1×10^{-12}	-	0,01	-	0	-
1 s	0,02	3×10^{-9}	3×10^{-7}	8×10^{-13}	6×10^{-11}	5×10^{-11}	1×10^{-7}	10^{-4}	0,2	0	0,3
10 s	0,15	3×10^{-9}	2×10^{-7}	8×10^{-13}	8×10^{-9}	5×10^{-11}	8×10^{-8}	10^{-4}	0,2	0	0,3
20 s	0,65	5×10^{-9}	2×10^{-7}	8×10^{-13}	8×10^{-9}	9×10^{-11}	8×10^{-8}	10^{-4}	0,2	0	0,3
30 s	0,90	-	3×10^{-7}	-	8×10^{-9}	-	8×10^{-8}	-	0,2	-	0,3

Tabla III-2. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ medidas en μ -ENPs de Pt sobre Au en solución de HClO_4 20mM - LiClO_4 0,1 M saturada con H_2 . $\alpha = \lambda = 0,5$. $0,0001 < R_{ND}/a < 0,01$.

Por otro lado, en la rama anódica no se alcanza el valor de $i_{L,a}$ en ninguno de los casos, como sí lo haría por ejemplo un ME de Pt liso. Estas dos observaciones nos indican que los modelos empleados para el ajuste de estas curvas en la rama anódica y en la rama catódica deberán ser diferentes. Específicamente, la *her* ocurre sobre una superficie de electrodo en la que tanto el sustrato de Au como las NPs de Pt tienen actividades electrocatalíticas “comparables” (aun considerando que el Pt es muy superior al Au en estas condiciones). De ahí que las curvas catódicas deben ajustarse con la ec. (II.6) aplicada a cada metal y usando el caso (3) de la Tabla II-1 (M1 y M2 activos). Por otra parte, las corrientes para la *hor* registradas y calculadas para el sustrato de Au en el rango de η anódico analizado son despreciables, por lo cual las curvas anódicas deben calcularse con la ec. (II.6) aplicada al Pt y usando el caso (1) de la Tabla II-1 (sólo M1 activo), empleando los mismos parámetros que los de la región catódica. Los ajustes realizados bajo estas condiciones se muestran como líneas continuas en la Figura III.10, donde se verifica una adecuada capacidad de descripción de los resultados por parte de los modelos empleados. Estas correlaciones condujeron a los parámetros cinéticos y geométricos que se indican en la Tabla III-2, los cuales en algunos casos resultan llamativos y demandan un análisis profundo.

El primer aspecto a considerar es el corrimiento de la respuesta del Au hacia potenciales más anódicos ante la mínima presencia de NPs de Pt ($t_D = 1$ s). Este corrimiento no puede adjudicarse a la actividad de las NPs de Pt propiamente dichas ya que, aun cuando fuera posible encontrar un set de parámetros que ajuste la *her*, la curva resultante no reproduce en lo más mínimo la región de la *hor*. De ahí que el único modo de justificar este corrimiento de la *her* sin ver un efecto similar en la *hor* es mediante un descenso del cubrimiento de equilibrio del H_{ad} sobre Au hasta llegar a valores despreciables y un incremento de la velocidad de equilibrio de la etapa de Volmer (electro-adsorción de H_{ad} desde H^+). Con este esquema la *hor* se ve afectada sólo por las NPs de Pt. Este resultado constituye una clara evidencia del fuerte efecto que causa la presencia de trazas de Pt en la actividad electrocatalítica del Au.

La presencia de mayores cantidades de NPs de Pt depositadas usando mayores tiempos de *sputtering* (10, 20 y 30 s) aumenta la corriente para la *hor*, con lo cual se empleó esta rama para evaluar la respuesta de las NPs de Pt con el modelo de NPs dispersas

permitiendo calcular los parámetros cinéticos indicados en la Tabla III-2. Más aun, el acople de la respuesta frente a la *her* del soporte de Au con la respuesta de las NPs de Pt operando con estos parámetros cinéticos redundó en una muy buena reproducción de las curvas experimentales en la región catódica, dándole una fuerte autoconsistencia a los resultados obtenidos. En estos casos el análisis de la HER condujo a parámetros cinéticos similares a los reportados para Pt policristalino [79], aunque con valores de v_H^e mayores a los medidos en μ -ENPs de Pt/C. Asimismo, los valores de f_G^{MI} resultaron anormalmente altos, y no tienen ninguna similitud con los inferidos de las condiciones de *sputtering* empleadas para la fabricación de los ensambles. Inclusive, es muy poco probable que dichos valores correspondan realmente a las NPs de Pt, ya que es imposible fabricar μ -ENPs por *sputtering* con estos cubrimientos debido a que se pierde la capacidad de confinar el ensamble sobre la superficie del microelectrodo soporte por el contacto inter-partícula. Sumado a esto, las correlaciones resultaron prácticamente insensibles a los valores de R_{ND}/a en el rango $0,0001 < R_{ND}/a < 0,01$, es decir $1 \text{ nm} < R_{ND} < 100 \text{ nm}$, con lo cual es incierta la extensión de la región electroactiva alrededor de los nanodiscos. Todos estos resultados aportan aún más evidencias para fortalecer la hipótesis de la existencia de regiones del soporte de Au, en principio circundantes a las NPs de Pt, que estarían respondiendo frente a la HER con una actividad apreciable mucho mayor a la del metal puro.

A fin de corroborar la existencia de estos efectos en otras condiciones experimentales, se evaluó la HER en medio fuertemente ácido (H_2SO_4 0,5 M). En este caso sólo se enfoca la atención en el análisis de la *hor* sobre la región de η anódicos, ya que la *her* en estas condiciones ocurre con evolución abundante de H_2 gaseoso, lo que genera efectos convectivos que impiden que se establezca la corriente límite catódica. Así, las dependencias $i(\eta)$ para la *hor* medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito y sobre Au se muestran en la Figura III.11 (a y b, respectivamente). Las correlaciones de estas curvas con la ec. (II.6) aplicada al modelo definido por el caso (1) de Tabla II-1 (líneas continuas) resultaron muy satisfactorias en ambos tipos de electrodos, conduciendo a los parámetros geométricos y cinéticos que se indican en la Tabla III-4. El aspecto más significativo que surge del análisis de estos resultados es el incremento notable de los valores de v_H^e verificados sobre los μ -ENPs de Pt/Au respecto tanto a los calculados sobre los μ -ENPs de Pt/C como a los reportados para Pt policristalino en estas condiciones [79]. Asimismo, los

valores de f_G^{MI} y R_{ND} también resultaron inusualmente altos en los μ -ENPs de Pt/Au. Globalmente, los resultados obtenidos del análisis de la *hor* en medio fuertemente ácido permiten visualizar los mismos efectos sinérgicos entre las NPs de Pt y el soporte de Au detectados previamente en el análisis de la HER completa en condiciones menos ácidas.

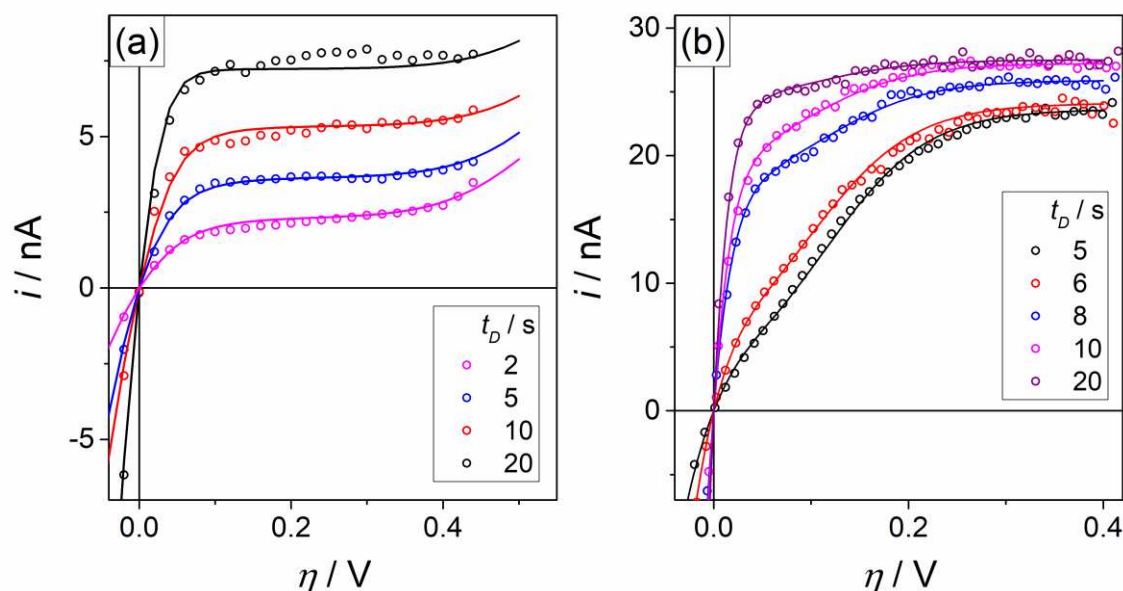


Figura III.11. Curvas de polarización $i(\eta)$ para la *hor* medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito (a) y sobre Au (b) preparados con $I_S = 10$ mA y diferentes tiempos de sputtering indicados en las gráficas. H_2SO_4 0,5 M saturada con H_2 (1 atm). $a = 5 \mu m$ (a); $12,5 \mu m$ (b).

μ -ENPs de Pt/C								
t_D (s)	f_G^{MI}	R_{ND} (nm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT	
2	0,022	80	8×10^{-7}	2×10^{-10}	4×10^{-7}	0,30	1,1	
5	0,041	70	10×10^{-7}	9×10^{-11}	4×10^{-7}	0,31	1,1	
10	0,07	80	8×10^{-7}	6×10^{-11}	4×10^{-7}	0,41	1,1	
20	0,18	80	8×10^{-7}	6×10^{-11}	4×10^{-7}	0,41	1,1	

Tabla III-3a. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ medidas en μ -ENPs de Pt sobre grafito en H_2SO_4 0,5 M saturado con H_2 . $\alpha = \lambda = 0,5$. v_i^e en $mol\ s^{-1}\ cm^{-2}$.

<i>μ-ENPs de Pt/Au</i>							
t_D (s)	f_G^{MI}	R_{ND} (nm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
5	0,02	20	1×10^{-6}	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	0,2	0,3
6	0,04	30	1×10^{-6}	$8,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$	0,2	0,3
8	0,15	100	1×10^{-6}	$4,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,2	0,3
10	0,25	50	1×10^{-6}	$4,0 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-7}$	0,2	0,3
20	0,65	20	1×10^{-6}	$4,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,2	0,3

Tabla III-3b. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ medidas en μ -ENPs de Pt sobre Au en H_2SO_4 0,5 M saturado con H_2 . $\alpha = \lambda = 0,5$. v_i^e en $mol\ s^{-1}\ cm^{-2}$.

III.4. Evaluación electrocatalítica de ENPs frente a la *hor* mediante SECM

III.4.a. Empleo de SECM para la evaluación del mecanismo de la *hor* – validación del modelo

En el Cap. II se describió un modelo de SECM basado en el comportamiento de una celda de capa delgada (TLC) que permitiría realizar un análisis mecanístico de las curvas experimentales $I_T(E_S, L)$ para la *hor* empleando las ecs. (II.10)-(II.12). Para evaluar su validez éste debe ser contrastado en primer lugar con sistemas conocidos, como sustratos de Pt liso. No obstante, se comprobó que al efectuar este análisis sobre un sustrato liso en realidad el mismo puede verse afectado por varios fenómenos que no están tenidos en cuenta en el modelo basado en la TLC que dio origen a estas ecuaciones y que podrían complicar sustancialmente la interpretación de estas curvas.

Por una parte, tal como se detalla en el Anexo, la electro-adsorción y difusión superficial de átomos de hidrógeno adsorbidos (H_{UPD}) produce la aparición de al menos un pico en la dependencia $I_T(E_S)$ que se solapa con la respuesta de la *hor*. Obviamente que el modelo mecanístico basado en la TLC descrito en el Cap. II no puede reproducir esta conducta. Por otra parte, la evolución de H_2 desde la superficie del sustrato a potenciales catódicos puede involucrar el transporte de masa de H_2 disuelto no sólo por difusión (como

lo considera el modelo) sino también por convección, ya sea convección natural o inducida por la nucleación de burbujas de $H_{2(g)}$. Estos procesos convectivos son difíciles de modelar y deberían afectar notoriamente la respuesta $I_T(E_S, L)$ sobre la región *shielding*. Para tener una idea más clara de la magnitud de estos efectos, la Figura III.12 muestra curvas $I_T(E_S)$ medidas a valores de L constantes sobre un sustrato de Pt liso en soluciones con dos diferentes concentraciones de H^+ y los mejores ajustes posibles de obtener con las ecs. (II.10)-(II.12) (también realizados manualmente).

Los picos de difusión superficial, cuyo origen se fundamenta en el Anexo, se observan en ambos casos sobre $E_S > 0$ V vs. ERH, comprobándose en estas dos figuras de qué manera éstos impiden el ajuste de las curvas completas. Este proceso superficial paralelo dificulta el análisis de la *hor* con el modelo desarrollado (y con cualquier otro modelo cinético de SECM) sobre todo sustrato continuo que tenga la capacidad de adsorber H_{UPD} en este rango de potenciales, tales como Pt, Rh y otros metales nobles. Este problema podría evitarse ya sea limitando el área del sustrato a una región que se circunscriba sólo al dominio espacial debajo del tip (es decir un sustrato de radio finito) o mediante el uso de sustratos que consistan en films discontinuos soportados en un conductor inerte, de manera que los dominios superficiales continuos sean suficientemente pequeños y estén desconectados entre sí impidiéndose de esta manera el intercambio de especies adsorbidas entre ellos por difusión superficial.

Otro proceso que se hace más evidente a potenciales catódicos es el efecto *shielding*, causado por el transporte de masa del H_2 disuelto generado en el sustrato. De la observación de ambas gráficas mostradas en la Figura III.12 se hace notorio el efecto que causa la concentración de protón sobre este proceso. Se verifica que cuando $C_{H^+}^*$ no es tan baja (como en la Figura III.12-a, donde $C_{H^+}^* = 20$ mM) las corrientes experimentales medidas sobre esta región catódica son mucho mayores que las esperadas si se diera un proceso difusional puro. No obstante, cuando $C_{H^+}^*$ es pequeña (como en la Figura III.12-b, donde $C_{H^+}^* = 5$ mM), el modelo difusional reproduce muy bien la dependencia experimental $I_T(E_S)$ sobre todo el intervalo analizado de potenciales catódicos. Aun cuando la generación de burbujas no pueda ser comprobada visualmente durante los experimentos, esto no quita que las mismas se formen con tamaños nanométricos indetectables [77] pudiendo agregar mecanismos convectivos al transporte de masa del H^+ . En trabajos previos [78] se demostró

que se puede evitar la generación de burbujas de H_2 en un ME trabajando con bajas concentraciones de H^+ (típicamente $C_{H^+}^* < 50$ mM para un ME disco de $25 \mu\text{m}$ de diámetro [78]) ya que la difusión radial facilita la rápida remoción del H_2 disuelto de la superficie, impidiendo que su concentración alcance el valor de sobresaturación suficiente para nuclear burbujas. Sin embargo, este valor límite de $C_{H^+}^*$ se hace mucho más pequeño en electrodos infinitos donde la difusión de H_2 disuelto es lenta, pudiendo alcanzar una concentración superficial tal que se produzca la nucleación de burbujas. En realidad, se han reportado voltagramas de barrido lineal para la evolución de H_2 controlados por la difusión del H^+ sin efectos convectivos en soluciones con $C_{H^+}^* < 10$ mM [70] por ej. como el mostrado en la Figura III.8 (curva e). De ahí que es muy probable que las grandes desviaciones observadas en la región *shielding* en la Figura III.12-a, pero no detectadas en la Figura III.12-b, sean causadas por efectos convectivos y/o resistivos de nanoburbujas de $H_{2(g)}$ generadas en la superficie del sustrato.

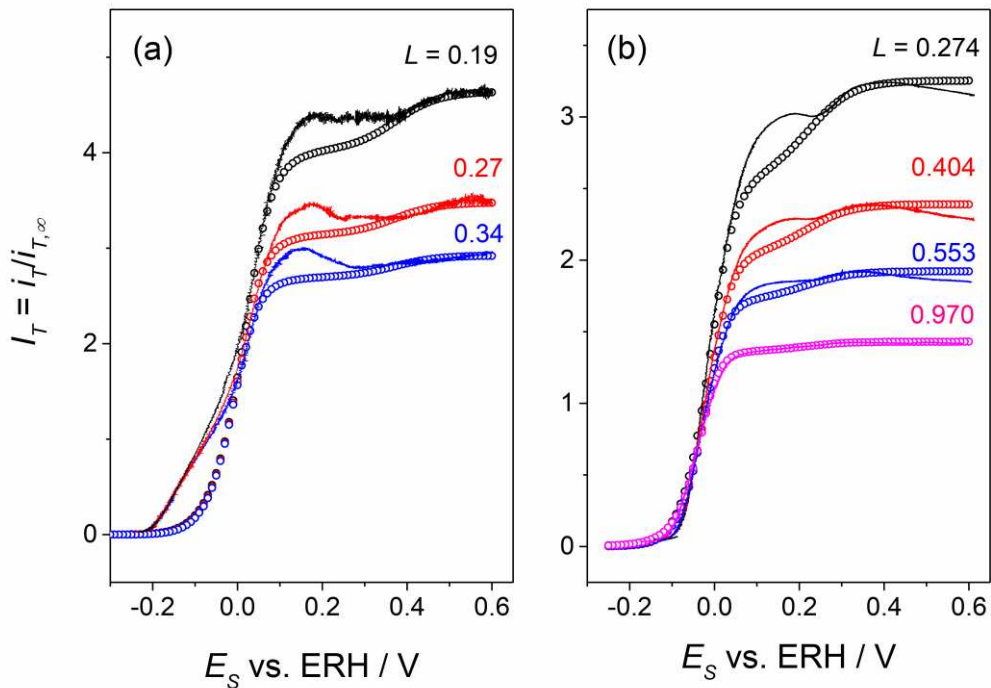


Figura III.12. Curvas experimentales $I_T(E_S)$ (líneas continuas) medidas a diferentes valores de L sobre un sustrato de Pt liso en $HClO_4$ 20 mM (a) y 5 mM (b) con $LiClO_4$ 0,1 M como electrolito soporte. Condiciones del tip: (a) $a = 12,5 \mu\text{m}$; (b) $a = 5,6 \mu\text{m}$. En símbolos se muestran curvas calculadas con las ecs. (II.10)-(II.12) usando los siguientes parámetros cinéticos: (a) $v_v^e = 7,9 \times 10^{-7}$, $v_H^e = 2,3 \times 10^{-10}$, $v_T^e = 2,2 \times 10^{-7}$, $\theta = 0,18$, $u = 0,3$; (b) $v_v^e = 6,1 \times 10^{-7}$, $v_H^e = 2,1 \times 10^{-9}$, $v_T^e = 1,9 \times 10^{-7}$, $\theta = 0,18$, $u = 0,3$. v_i^e en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Finalmente, se observa una disminución de la corriente *feedback* limitada por difusión a los potenciales más anódicos ($E_S > 0,4$ V vs. ERH), más evidente a la menor concentración de H^+ . Esta desactivación está causada por la electro-oxidación del Pt, la cual inhibe la *hor* [78,79]. Si bien sería posible incorporar este proceso de inhibición en el tratamiento mecanístico [79], las complicaciones que esto implica no justifican su implementación en el modelo TLC desarrollado para los fines de este trabajo de Tesis. Así, los análisis de las curvas $I_T(E_S)$ estarán restringidos al intervalo de potenciales donde no se detecte inhibición por electro-oxidación.

En base a estas evidencias se concluyó que las mejores condiciones a emplear para contrastar el modelo con sistemas conocidos es mediante el empleo de sustratos conteniendo películas metálicas nanoestructuradas discontinuas (en este caso de Pt) y efectuando los estudios en soluciones con $C_{H^+}^* = 5$ mM. Este tipo de electrodos consisten en films delgados discontinuos de Pt soportados en carbón vítreo. Se fabricaron mediante un proceso de *sputtering* del metal seguido de una sinterización de las partículas depositadas mediante ciclado voltamétrico. Para la deposición por *sputtering* se emplearon valores mucho más altos en los parámetros de operación que los utilizados para obtener los ENPs descritos en la Sección III.2. Típicamente se depositaron films usando $I_S = 30$ mA, $t_D = 2 - 4$ min. En estas condiciones se obtiene un film nanoestructurado continuo conformado por *clusters* o aglomeraciones de nanopartículas de un tamaño promedio de 50 nm. Estos sustratos fueron reestructurados mediante voltametría cíclica en H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de $0,1$ Vs⁻¹ entre 0,05 y 1,4 V vs. ERH, hasta la obtención de voltagramas reproducibles. En la Figura III.13 se observa un típico voltagrama de las películas de Pt obtenidas. A través de los mismos se puede estimar el área de cada metal mediante la carga asociada a la adsorción/desorción de H y a la carga de reducción del óxido. En las condiciones en que se han depositado los metales los factores de rugosidad se encuentran entre 4,5 y 4,8.

En la Figura III.14 se puede apreciar los cambios morfológicos que produce el ciclado del potencial del sustrato en la superficie. Dada la gran diferencia en peso atómico entre el Pt y el C, las imágenes de electrones retrodispersados permiten observar con un gran constate las regiones de los dos materiales, pudiéndose apreciar las fracturas o grietas generadas durante el tratamiento electroquímico y la naturaleza discontinua del film.

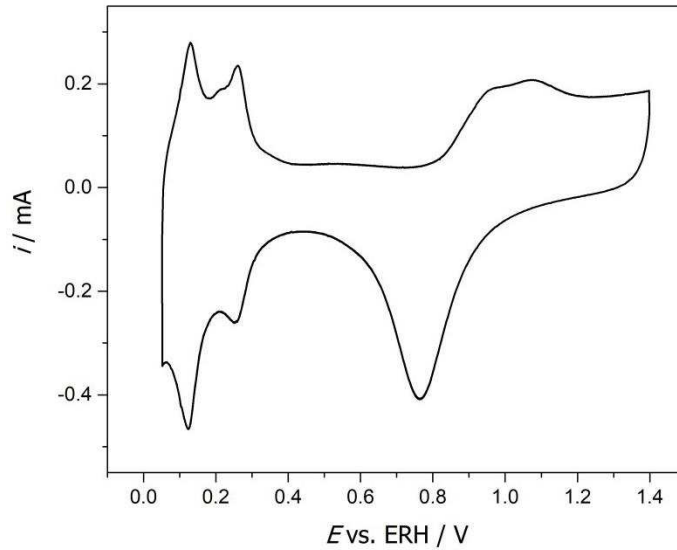


Figura III.13. Voltagrama de un film soportado de Pt/CV luego del ciclado en H_2SO_4 0,5 M ($v=0,1 \text{ V s}^{-1}$).

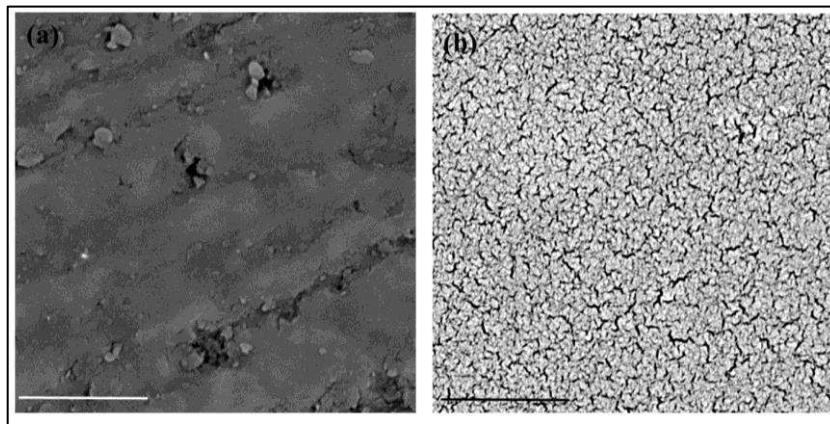


Figura III.14. Micrografías SEM de films de Pt soportado en CV antes (a) y después (b) del ciclado en medio ácido. Barras de escala: 3 μm .

Tal cambio sin dudas es causado por la sinterización de las NPs del metal inducida por el ciclado en medio ácido que produce una compactación y craqueado del film metálico, dejando al descubierto el soporte y generando dominios metálicos nanométricos, como puede observarse más acabadamente en las micrografías tomadas a mayor magnificación mostradas en la Figura III.15. Cabe aclarar que la sinterización no se verifica en las NPs dispersas ni en las películas delgadas soportadas en HOPG. Cuando estos electrodos son ciclados no hay cambios aparentes en la morfología del depósito lo cual puede estar asociado a las características superficiales particulares del HOPG. Por otra parte, cuando los films son soportados en Au policristalino, no pueden distinguirse las grietas causadas por la

sinterización electroquímica en las micrografías SEM por las cercanías de pesos atómicos del sustrato y del film, aunque su presencia se puede detectar voltamétricamente.

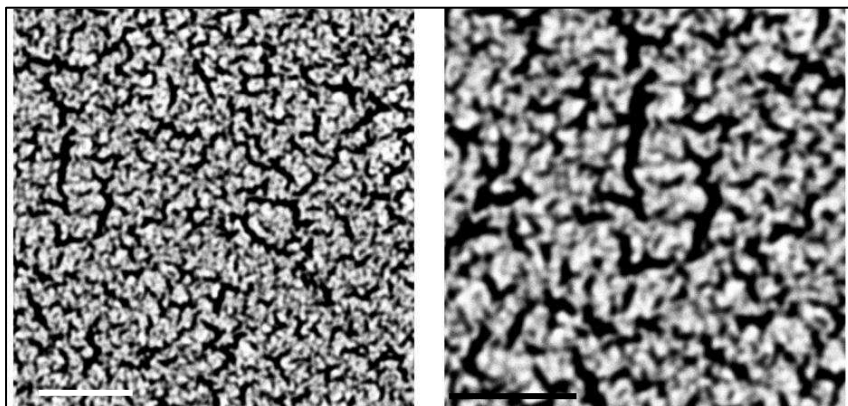


Figura III.15. Micrografías SEM de films de Pt soportados en CV luego del ciclado en H_2SO_4 0,5 M. Barras de escala: 1 μm (izq.); 800 nm (der.).

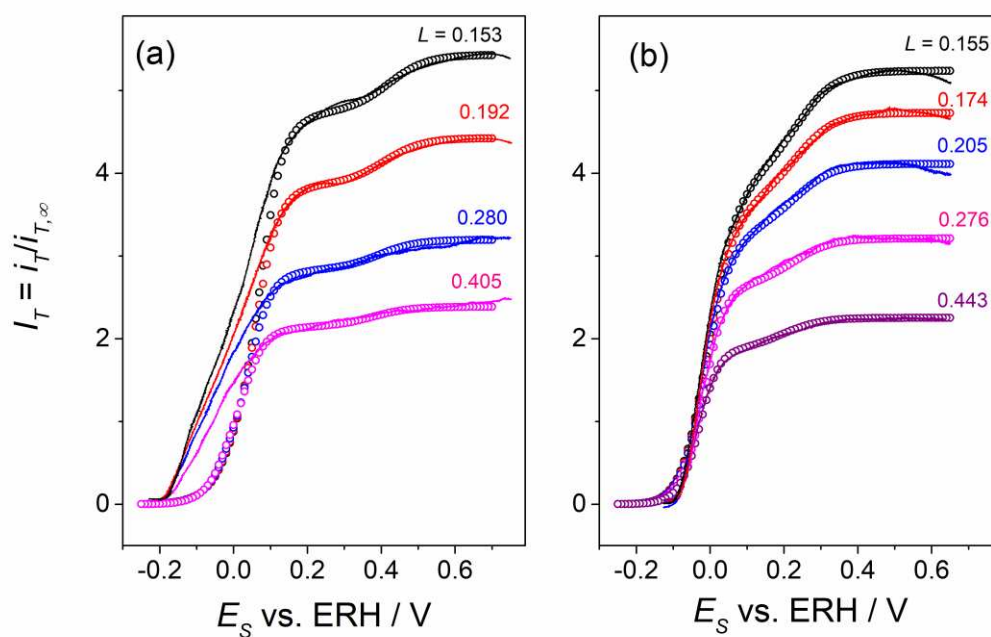


Figura III.16. Curvas experimentales $I_T(E_S)$ (líneas continuas) medidas a diferentes valores de L sobre un sustrato conteniendo un film nanoestructurado de Pt sobre CV, en $HClO_4$ 20 mM (a) y 5 mM (b) con $LiClO_4$ 0,1 M como electrolito soporte. Condiciones del tip: (a) $a = 6,7 \mu m$, $R_g = 8$; (b) $a = 12,1 \mu m$, $R_g = 3$. En símbolos se muestran las curvas calculadas con las ecs. (II.10)-(II.12) usando los parámetros cinéticos listados en la Tabla III-4.

La *hor* fue analizada sobre sustratos conteniendo estos films nanoestructurados de Pt/CV a través de las curvas $I_T(E_S)$ medidas a diferentes valores de L que se muestran en la

Figura III.16. Estas dependencias fueron medidas en soluciones con dos diferentes concentraciones de protones, 20 mM (a) y 5 mM (b), para ilustrar el análisis en presencia (a) y en ausencia (b) de efectos convectivos en la región de potenciales catódicos (*shielding*). Se incluyen también (símbolos) los ajustes de estas curvas con las ecs. (II.10)-(II.12).

El soporte de CV es un material inerte incapaz de electro-oxidar hidrógeno, con lo cual la respuesta SECM de la *hor* sobre el mismo corresponde a la de *feedback* negativo. Más aun, el efecto *shielding* causado por la evolución de hidrógeno sólo se detecta a $E_S < -0,5$ V vs. ERH, un rango mucho más catódico que el intervalo analizado. En conclusión, no deberían esperarse respuestas desde el CV, a menos que existan procesos cooperativos entre éste y el metal. Por otra parte, la naturaleza discontinua del film impide que se produzca la difusión superficial de H_{UPD} desde el área afectada por el tip hacia la región no afectada, con lo cual no aparecen los picos que reflejan estos procesos entre 0 y 0,3 V vs. ERH (ver Anexo). Se concluye así que el problema causado por este proceso paralelo puede ser solucionado usando films discontinuos y no sería un inconveniente para el análisis de los ENPs. Sin embargo, los efectos convectivos/resistivos causados por la generación de nanoburbujas en el sustrato a potenciales catódicos todavía están presentes en las curvas de la Figura III.16-a (mayor concentración de H^+), impidiendo el ajuste de las dependencias $I_T(E_S)$ completas. A pesar de ello, gran parte de la zona anódica, que no está afectada por el efecto *shielding*, puede ser apropiadamente correlacionada con las ecs. (II.10)-(II.12), permitiendo una estimación precisa de los parámetros cinéticos de la *hor*, los cuales se listan en la Tabla III-4. Contrariamente, todas las curvas $I_T(E_S)$ medidas a baja concentración de H^+ (Figura III.16-b) no evidencian los efectos convectivos en la región *shielding* (ni tampoco los picos de difusión superficial) y por tanto pudieron ser apropiadamente correlacionadas con el modelo basado en la TLC sobre el rango completo de potenciales analizado con un único set de parámetros cinéticos, también indicados en la Tabla III-4.

Globalmente, los parámetros cinéticos calculados coinciden con los reportados para la HER en Pt policristalino en similares condiciones de pH [71,76] e indican que la ruta de Tafel-Volmer prevalece a bajos potenciales. Sin embargo, lo que resulta llamativo es la aparente dependencia de las velocidades de equilibrio con la concentración de protón. Se observó que cuando $C_{H^+}^*$ disminuye, mientras la velocidad de equilibrio de Volmer disminuye y la de Tafel prácticamente no cambia (lo cual es esperable [71]), la velocidad de

equilibrio de Heyrovsky claramente aumenta en casi un orden de magnitud (opuestamente a la dependencia esperada [71]). Este resultado también fue obtenido al analizar la *hor* sobre el sustrato de Pt continuo (Figura III.12), y su interpretación probablemente requiera de un modelado más profundo de esta etapa elemental.

$C_{H^+}^*$ (mol dm ⁻³)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ
0.02	$6,4 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-7}$	0,181
0.005	$4,3 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-7}$	0,185

Tabla III-4. Parámetros cinéticos de la *hor* calculados mediante ajustes de las curvas $I_T(E_S)$ medidas en un film de Pt nanoestructurado depositado sobre CV (Figura III.16) en solución de HClO₄ con LiClO₄ 0,1 M como electrolito soporte. $u/RT = 0,3$. $\alpha = \lambda = 0,5$. v_i^e en mol s⁻¹cm⁻².

Para concluir, puede afirmarse que el modelo empírico propuesto para analizar las dependencias $I_T(E_S, L)$, basado en la resolución de una TLC, constituye una herramienta confiable y versátil para estudiar mediante el modo *feedback* de SECM reacciones con mecanismos complejos (como el de la HER). No obstante, para lograr una adecuada descripción del proceso deben cumplirse algunas condiciones en cuanto al diseño experimental, relacionadas con la concentración de protones (que debe ser suficientemente baja para evitar la formación de burbujas) y con la morfología superficial del sustrato (que debe ser discontinuo para evitar la difusión superficial de especies adsorbidas).

III.4.b. Evaluación de la *hor* en los ENPs mediante SECM

El mecanismo de la *hor* en los ENPs de Pt depositados tanto en HOPG como en Au(111)/mica se analizó mediante SECM en el modo *feedback* empleando el modelo desarrollado en el Cap. II y testado en la Sección III.4.a, es decir mediante las ecs. (II.10)-(II.12) y la Tabla II-4. Principalmente se realizaron curvas $I_T(E_S, L)$ en HClO₄ 20 mM + LiClO₄ 0,2 M de manera similar a los sustratos analizados previamente, manteniendo el

potencial del tip en -1 V vs. ERH, generando H_2 , y barriendo el potencial del sustrato desde $0,6$ V hasta $-0,4$ V vs. ERH para re-oxidar el hidrógeno proveniente del tip.

En primer lugar se analizaron ENPs de Pt depositadas en HOPG como los que se muestran en las imágenes AFM de la Figura III.17.

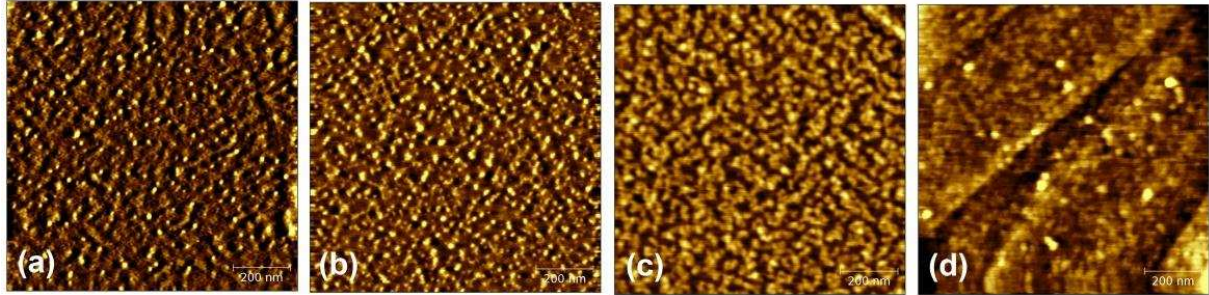


Figura III.17. Imágenes AFM de ENPs de Pt sobre HOPG preparados por sputtering usando $I_S = 10$ mA y t_D (s) = 2 (a); 5 (b); 10 (c); 20 (d); para evaluación de la hor mediante SECM. Barra de escala: 200 nm.

Tanto la distancia tip-sustrato (L) a la cual se realiza la curva $I(E_S)$ como el valor de f_G^{MI}/R_{ND}^* del ensamble son parámetros experimentales no cinéticos que, óptimamente, deberían estimarse independientemente. Una estrategia para calcular estos valores se basa en el uso de curvas de aproximación medidas tanto a circuito abierto como en condiciones de corriente límite (*feedback* positivo). En general, el potencial de circuito abierto de los ENPs de Pt en las soluciones analizadas se ubicó entre $0,8$ y $0,9$ V vs. ERH, valores a los que la velocidad de oxidación de hidrógeno es prácticamente nula en Pt [79]. De ahí que las curvas de aproximación efectuadas en estas condiciones empleando la cupla H^+/H_2 como mediador deberían corresponder al *feedback* negativo [78]. De esta manera, el ajuste de las mismas con la ecuación correspondiente a *feedback* negativo total permitiría conocer la posición del tip relativa a la del sustrato en cada medida. En tal sentido, la Figura III.18-a muestra una típica curva de aproximación medida a circuito abierto sobre un ENPs de Pt altamente disperso (curva roja), la cual puede ser correlacionada apropiadamente con la respuesta propia del *feedback* negativo. Sin embargo, la curva de aproximación obtenida en similares condiciones sobre un ENPs bien cubierto como el de la Figura III.17-d, mostrada en la Figura III.18-b (curva roja), no corresponde a la respuesta de *feedback* negativo. Esto puede ser causado por la existencia de contactos interpartícula que propician el transporte

lateral de carga típicamente observado en sustratos continuos [49]. Inmediatamente después de aproximar el tip usando el *feedback* negativo es posible retraerlo una distancia conocida y volver a aproximarlo aplicando un potencial al sustrato $E_S = 0,5$ V vs. ERH (condiciones en las que debería obtenerse *feedback* positivo). Un par de estas curvas de aproximación se muestran en la Figura III.18 (curvas azules). Es importante notar que a mayores valores de E_S la corriente *feedback* disminuye debido a la inhibición de la *hor* por oxidación del Pt (ver por ej. Figura III.16).

Las curvas de aproximación adquiridas en estas condiciones y normalizadas respecto a $i_{T,\infty}$ se muestran en la Figura III.19 (líneas continuas). Si se asume, como es habitual en los estudios de la *hor* mediante SECM sobre Pt [76,78], que a este potencial la respuesta está limitada por el transporte de masa en ambos electrodos (*feedback* positivo total), entonces las mismas podrían ser ajustadas con la ec. (II.8) en condiciones límites para estimar los valores de f_G^{MI}/R_{ND}^* de cada electrodo. Estos ajustes se muestran en la Figura III.19 (líneas cortadas), y los valores de f_G^{MI}/R_{ND}^* resultantes se indican en la respectiva leyenda. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados del análisis de la HER sobre μ -ENPs de Pt/C mostrados en la Sección III.3.b, existen sobradas razones para pensar que en estas condiciones no se establecería una situación de *feedback* positivo total, sino una corriente afectada por la cinética [80]. Como se demostrará posteriormente, esto fue confirmado mediante el ajuste de las curvas $I_T(E_S)$.

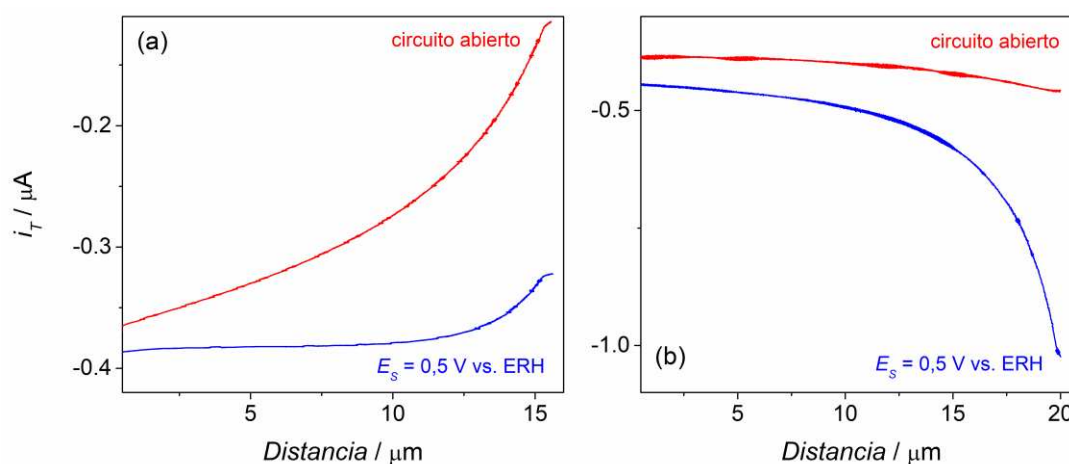


Figura III.18. Curvas de aproximación SECM en el modo *feedback* obtenidas empleando la cupla H^+/H_2 como mediador con un tip de Pt ($a = 6,9$ μm ; $i_{T,\infty} = -0,39$ μA) sobre los ENPs de Pt depositados en HOPG por sputtering usando $I_S = 10$ mA y $t_D = 10$ s (a) y 20 s (b).

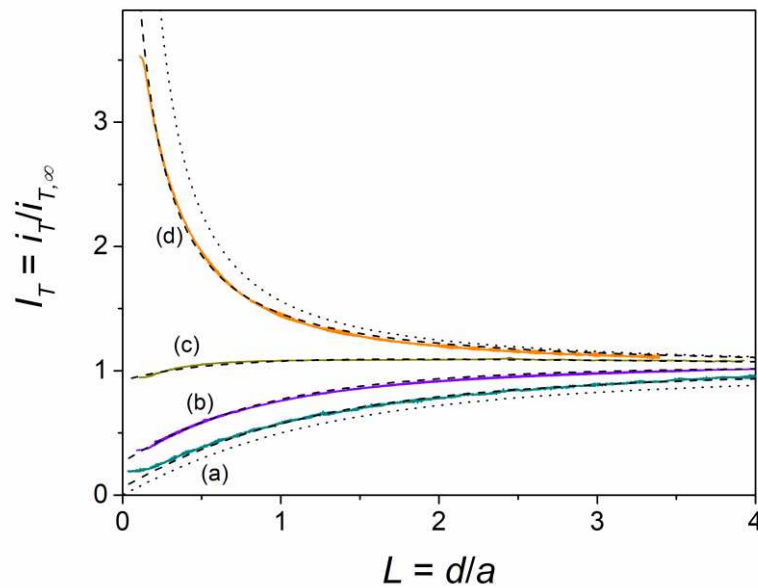


Figura III.19. Curvas de aproximación SECM normalizadas obtenidas empleando la cupla H^+/H_2 como mediador, en los ENPs de Pt sobre HOPG mostrados en la Figura III.17. Las líneas cortadas son ajustes usando la ec. (II.8) y $f_G^{M1}/R_{ND}^* = 0,075$ (a); 0,14 (b); 0,47 (c); 4,85 (d).

Desafortunadamente las curvas de aproximación controladas por la cinética de la reacción siguen una dependencia $I_T(L)$ similar a las curvas de aproximación de ensamblajes controladas por difusión [49]. Se concluye así que, aun cuando pueden lograrse buenos ajustes de las respuestas $I_T(L)$ con la ec. (II.8), dicha ecuación no necesariamente sería aplicable en este caso para estimar los valores de f_G^{M1}/R_{ND}^* ya que es incierto cuán lejos se encuentran operando los electrodos a este potencial respecto a las condiciones límites requeridas.

Para tener una mejor percepción de la respuesta SECM de estos electrodos frente a la *hor* a fin de clarificar estas cuestiones, se obtuvieron las dependencias $I_T(E_S)$ sobre estos sustratos a diferentes valores de L , las cuales se muestran en la Figura III.20 (líneas continuas). Se hace notar que los valores de L fueron determinados independientemente a través de la corriente de *feedback* negativo (líneas punteadas) cuando fue posible. Las dependencias experimentales $I_T(E_S)$ fueron correlacionadas con la ec. (II.10), lo que permitió no sólo determinar los parámetros cinéticos elementales sino también estimar los valores de f_G^{M1}/R_{ND}^* . Las curvas teóricas resultantes se muestran en la Figura III.20

(símbolos), todas generadas con un único set de parámetros para cada electrodo, indicados en la Tabla III-5.

Las correlaciones en general pueden considerarse aceptables, más aun teniendo en cuenta que las cuatro curvas se calculan empleando un único set de parámetros cinéticos de la *hor* para cada electrodo. La discrepancia más marcada se da en la región catódica de potenciales ($E_S < 0$ V vs. ERH) donde ocurre el apantallamiento del sustrato por evolución de hidrógeno, lo cual es esperable teniendo en cuenta que este proceso está considerado de manera sobresimplificada en el modelo. Además este efecto se hace más pronunciado en los ENPs más cubiertos, presumiblemente por la convección causada por nanoburbujas. Precisamente en los ENPs con alto cubrimiento se observa también la presencia de picos de difusión superficial de H_{ad} a potenciales entre 0,2 y 0,3 V vs. ERH, lo cual indica la existencia de contacto interpartículas, en coincidencia con lo observado mediante las curvas de aproximación a circuito abierto (Figura III.18-b) y las imágenes AFM (Figura III.17-d).

Los parámetros geométricos y cinéticos obtenidos mediante el ajuste de las curvas SECM $I_T(E_S)$ medidas en ENPs de Pt/HOPG siguen la misma tendencia y son del mismo orden que las surgidas del análisis de μ -ENPs de Pt/C en estas mismas condiciones. Por una parte se verifican valores de f_G^{MI} y de R_{ND} mayores a los esperados por las condiciones de *sputtering* empleadas (especialmente t_D), y por otra parte se obtuvieron altos valores de θ y del coeficiente de interacción de Frumkin. Asimismo, los bajos valores de v_H^e (también verificados en los μ -ENPs de Pt/C) confirman que la *hor* ocurre a los potenciales analizados mayoritariamente vía la ruta de Tafel-Volmer, definiendo una corriente máxima mixta. De ahí la discrepancia de los valores de f_G^{MI}/R_{ND}^* obtenidos mediante el ajuste de las curvas de aproximación (que asumen que la conducta del sustrato está limitada por transporte de masa).

En segundo lugar, se estudiaron ENPs de Pt depositados por *sputtering* sobre sustratos de Au(111)/mica variando el tiempo de *sputtering*. Las imágenes AFM de estos ensambles se muestran en la Figura III.21, donde se observa que mientras las NPs se ven bien dispersas a tiempos cortos, estas parecen aglomeradas aun con tiempos no muy largos (por ej. para $t_D = 10$ s). Una situación similar se detectó en los ensambles sobre HOPG (por ej. en la Figura III.17-c), pero esta aparente aglomeración podría estar causada por un efecto de la punta AFM (que no alcanza a definir los espacios inter-partículas).

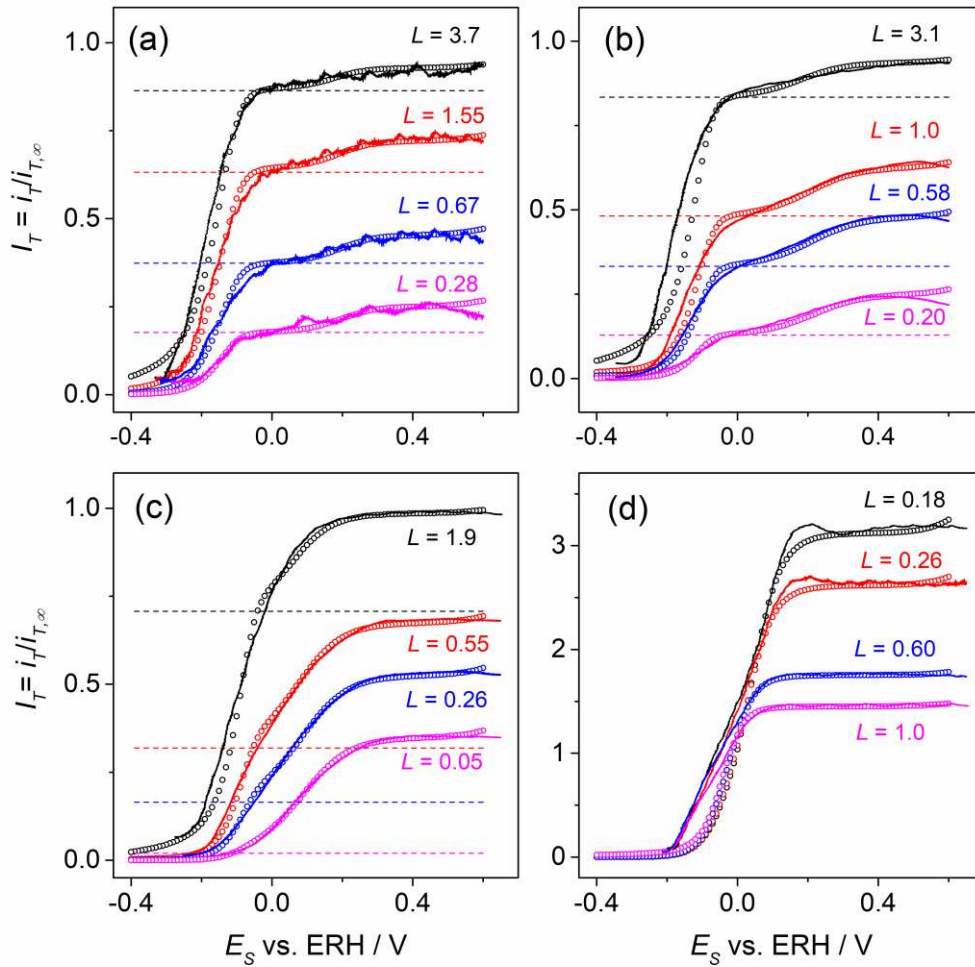


Figura III.20. Curvas $I_T(E_S, L)$ SECM para la hor medidas en HClO_4 20 mM + LiClO_4 0,2 M sobre ENPs de Pt/HOPG fabricados por sputtering usando $I_S = 10$ mA y t_D (s) = 2 (a); 5 (b); 10 (c); 20 (d). Las líneas discontinuas indican los valores de corriente de feedback negativo en cada medida.

t_D (s)	f_G^{MI}	R_{ND} (nm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
2	0,005	350	$8,1 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,40	1,0
5	0,010	280	$6,1 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-7}$	0,35	1,0
10	0,036	380	$2,8 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-7}$	0,33	1,0
20	0,50	290	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-7}$	0,41	1,0

Tabla III-5. Parámetros cinéticos de la hor calculados mediante ajustes de las curvas SECM $I_T(E_S, L)$ medidas en ENPs de Pt/HOPG en HClO_4 20 mM + LiClO_4 0,2 M. $\alpha = \lambda = 0,5$. v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

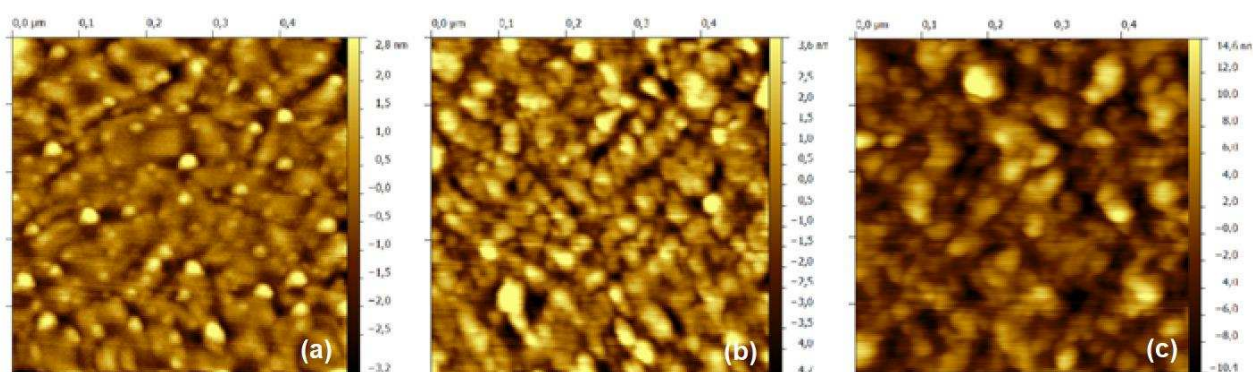


Figura III.21. Imágenes AFM de ENPs de Pt sobre Au(111)/Mica fabricados por sputtering usando $I_S = 10$ mA y $t_D = 2$ s (a), 5 s (b) y 10 s (c).

Las curvas de aproximación $I_T(L)$ registradas sobre estos ensambles en condiciones de *feedback* positivo ($E_S = 0,5$ V vs. ERH) responden a la dependencia establecida por la ec. (II.8), que incorpora la funcionalidad con f_G^{M1}/R_{ND}^* . Los ajustes de las curvas experimentales con esta ecuación se muestran en la Figura III.22, verificándose una adecuada correlación. No obstante, si bien a partir los resultados del análisis de la HER sobre los μ -ENPs de Pt/Au se infiere que a este valor de E_S el sustrato opera bajo control difusional, esto fue corroborado mediante el análisis de las curvas $I_T(E_S)$ medidas sobre estos ensambles a diferentes valores de L (cuantificados vía curvas de aproximación bajo *feedback* negativo), las cuales se muestran en la Figura III.23. Estas fueron correlacionadas con las ecs. (II.10)-(II.12) (y el modelo de transporte de masa indicado en la Tabla II-4) obteniéndose en la mayoría de los casos un adecuada capacidad de descripción, lo cual condujo a los parámetros cinéticos que se listan en la Tabla III-6.

Tal como sucedió con los ENPs de Pt/HOPG, también en este caso la mayor capacidad de descripción de los resultados por parte del modelo se obtiene en ensambles con bajos cubrimientos. Esto es esperable teniendo en cuenta la caracterización previa efectuada sobre los ensambles. En los ensambles con mayores cubrimientos se producen contactos interpartícula que distorsionan las respuestas SECM para la *hor* por la aparición de picos de difusión superficial de H_{ad} . Además, la respuesta también se ve distorsionada en la región de potenciales catódicos por la perturbación del perfil difusional de $H_{2(dis)}$ ante la formación de nanoburbujas en estas condiciones y por tanto la calidad de las correlaciones

disminuye al incrementar el cubrimiento. De estos ajustes surge como aspecto más relevante el alto valor aparente de v_H^e (del orden de 10^{-8} mol s $^{-1}$ cm $^{-2}$) en concordancia con los resultados obtenidos de los ajustes de las curvas medidas sobre μ -ENPs de Pt/Au. Cabe remarcar que estos valores son superiores a los obtenidos sobre Pt/C (del orden de 10^{-11} mol s $^{-1}$ cm $^{-2}$) e inclusive a los obtenidos sobre Pt puro en estas condiciones (del orden de 10^{-10} mol s $^{-1}$ cm $^{-2}$). Otro aspecto peculiar, lo constituyen los altos valores obtenidos tanto para f_G^{MI} como para R_{ND} (lo cual también fue detectado en los μ -ENPs de Pt/Au). Es probable que la técnica SECM sea más sensible a estos valores y por ello se pueda detectar un aparente incremento del tamaño y cubrimiento de la región activa al estar respondiendo simultáneamente una región del sustrato aledaña a las nanopartículas.

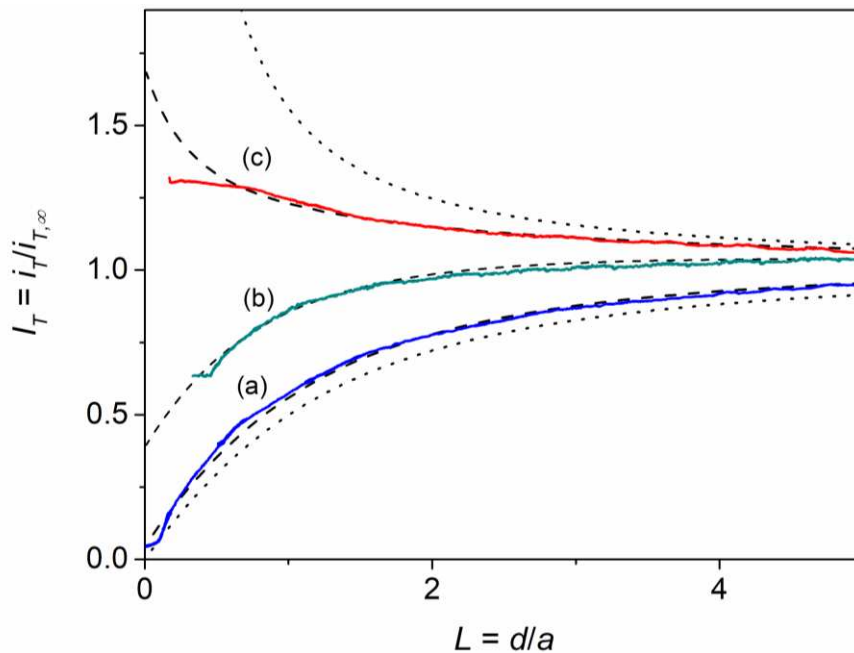


Figura III.22. Curvas de aproximación SECM normalizadas obtenidas empleando la cupla H^+/H_2 como mediador, en los ENPs de Pt sobre Au(111) mostrados en la Figura III.21 polarizados a $E_S = 0,5$ V vs. ERH.

Las líneas cortadas son ajustes usando la ec. (II.8) y $f_G^{MI}/R_{ND}^* = 0,047$ (a); 0,395 (b); 1,75 (c). Líneas punteadas: Curvas de feedback positivo y negativo.

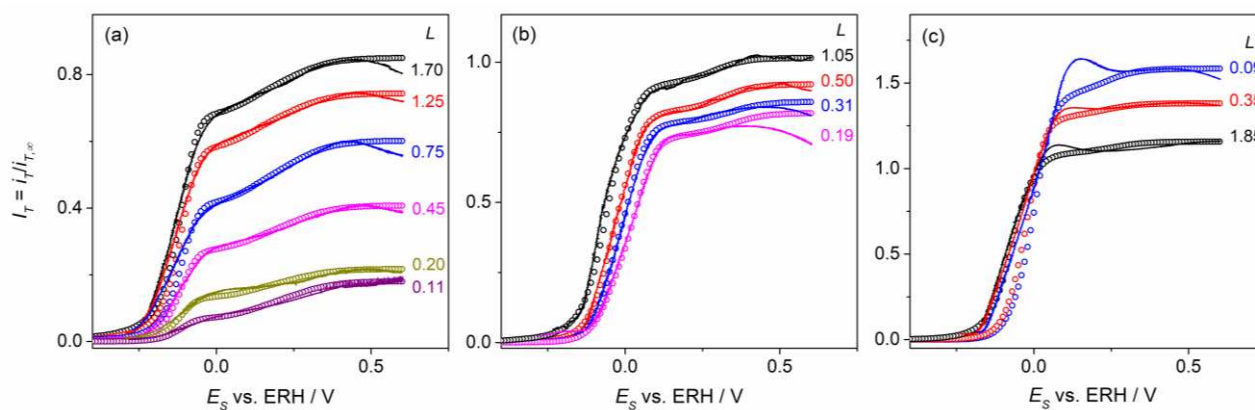


Figura III.23. Curvas experimentales $I_T(E_s)$ (líneas) de ENPs de Pt sobre Au(111)/Mica fabricados por sputtering usando $I_s = 10$ mA y $t_D = 2$ s (a), 5 s (b) y 10 s (c). Medio: HClO_4 20 mM + LiClO_4 0,2 M. Símbolos: Dependencias teóricas calculadas con la ec. (II.10) y los parámetros cinéticos listados en Tabla III-6.

t_D (s)	f_G^{MI}	R_{ND} (nm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
2	0,0044	150	$1,5 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-7}$	0,16	0,3
5	0,0255	160	$9,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-6}$	0,10	0,3
10	0,142	390	$7,6 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-6}$	0,19	0,3

Tabla III-6. Parámetros cinéticos de la hor calculados mediante ajustes de las curvas SECM $I_T(E_s, L)$ medidas en ENPs de Pt/Au(111)/Mica en HClO_4 20 mM + LiClO_4 0,2 M. $\alpha = \lambda = 0,5$. v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

III.5. Conclusiones parciales respecto a la actividad electrocatalítica de ENPs bi-componentes frente a la hor

En general, los resultados mostrados en este capítulo permiten inferir la existencia de interacciones bi-componentes que modifican las respuestas de los electrocatalizadores en su conjunto. Estos efectos se manifiestan como un aparente incremento de la capacidad del Au para la electroadsorción de H_{ad} desde H^+ (etapa de Volmer) en contacto con Pt y como un aparente incremento de la capacidad de electro-reducir H_{ad} a H_2 , o viceversa (etapa de Heyrovsky) sobre Pt en contacto con Au. Por otra parte, la interacción de Pt con grafito se manifiesta como un aparente incremento del cubrimiento de H_{ad} en condiciones de

equilibrio, cuya transformación a producto está fuertemente afectada por las interacciones superficiales.

III.6. Referencias del Capítulo III

- [1] Novel gold catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a temperature far below 0 °C, M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **2** (1987) 405.
- [2] Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties, M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647.
- [3] A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G Vayenas en “Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces”, Marcel Dekker, New York (2003).
- [4] Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, B. Roldan Cuenya, *Thin Solid Films* **518** (2010) 3127.
- [5] When gold is not noble: Nanoscale gold catalysts, A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 9573.
- [6] Making gold less noble, M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Norskov, *Catal. Lett.* **64** (2000) 101.
- [7] Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold, K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3283.
- [8] Part 2—Impacts of Electrolyte and Reactant Size on Structure Sensitivity in Electrocatalysis: A Geometric Approach, R.J. Gilliam, D. Kirk, S. Thorpe, *Electrocatal.* **2** (2011) 1.
- [9] Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles, M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 944.
- [10] Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 845.
- [11] The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen, M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **261**(1989) 375.
- [12] Electrodeposition of single nanometer-size Pt nanoparticles at a tunneling ultramicroelectrode and determination of fast heterogeneous kinetics for Ru(NH₃)₆³⁺ reduction, J. Kim, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 975.
- [13] Electrochemical responses and electrocatalysis at single Au nanoparticles, Y. Li, J.T. Cox, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 3047.
- [14] Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon, S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3262.

- [15] Electrochemistry at one nanoparticle, M.V. Mirkin, T. Sun, Y. Yu, M. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **49** (2016) 2328.
- [16] Single nanoparticle electrocatalysis: effect of monolayers on particle and electrode on electron transfer, X. Xiao, S. Pan, J.S. Jang, F.R.F. Fan, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 14978.
- [17] Rotating nanoparticle array electrode for the kinetic study of reactions under mixed control, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 756.
- [18] Evaluation of the intrinsic kinetic activity of nanoparticle ensembles under steady-state conditions, C.G. Zoski, J.L. Fernández, K. Imaduwege, D. Gunasekara, R. Vadari, *J. Electroanal. Chem.* **651** (2011) 80.
- [19] Gold nanoparticles in chemical and biological sensing, K. Saha, S.S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello, *Chem. Rev.* **112** (2012) 2739.
- [20] Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, S. Guo, E. Wang, *Anal. Chim. Acta* **598** (2007) 181.
- [21] Colloid chemical approach to nanoelectrode ensembles with highly controllable active area fraction, W. Chen, S. Dong, E. Wang, *Anal. Chem.* **74** (2002) 3599.
- [22] Shape-controlled platinum nanoparticles of different sizes and their electrochemical properties, K. Matsuzawa, T. Fukushima, M. Inaba, *Electrocatal.* **1** (2010) 169.
- [23] Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis, M. Boutonnet, S. Lögdberg, E.E. Svensson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **13** (2008) 270.
- [24] Dendrimer-encapsulated nanoparticles: new synthetic and characterization methods and catalytic applications, V. Sue Myers, M.G. Weir, E.V. Carino, D.F. Yancey, S. Pande, R.M. Crooks, *Chem. Sci.* **2** (2011) 1632.
- [25] Size control and electrocatalytic properties of chemically synthesized platinum nanoparticles grown on functionalised HOPG, M. Bayati, J.M. Abad, C.A. Bridges, M.J. Rossinsky, D.F. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* **623** (2008) 19.
- [26] Platinum nanoparticles spontaneously formed on HOPG, P. Shen, N. Chi, K.Y. Chan, D.L. Phillips, *Appl. Surf. Sci.* **172** (2001) 159.
- [27] Hydrogen evolution on Au(111) catalyzed by rhodium nanoislands, M. Smiljanic, I. Srejcic, B. Grgur, Z. Rakocevic, S. Štrbac, *Electrochem. Commun.* **28** (2013) 37.
- [28] Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(111) with respect to proton reduction, S. Pandelov, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5548.

- [29] The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: influence of platinum deposition procedure, F.J.E. Scheijen, G.L. Beltramo, S. Hoepfner, T.H.M. Housmans, M.T.M. Koper, *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 483.
- [30] Substrate structural effects on the synthesis and electrochemical properties of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite, M. Bayati, J.M. Abad, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 18439.
- [31] Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces, J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1166.
- [32] Preparation of gold nanoparticles supported on glassy carbon by direct spray pyrolysis, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 3276.
- [33] Controlled cluster condensation into preformed nanometer-sized pits, H. Hövel, T. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy, E.J. Williams, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 154.
- [34] Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) surfaces studied using STM and XPS, I. Lopez-Salido, D.C. Lim, Y.D. Kim, *Surf. Sci.* **588** (2005) 6.
- [35] A comparative STM study of Ru nanoparticles deposited on HOPG by mass-selected gas aggregation versus thermal evaporation, R.M. Nielsen, S. Murphy, C. Strebel, M. Johansson, J.H. Nielsen, I.A. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **603** (2009) 3420.
- [36] Numerical Simulation of the Diffusion Processes in Nanoelectrode Arrays Using an Axial Neighbor Symmetry Approximation, A.S. Peinetti, R.S. Gilardoni, M. Mizrahi, F.G. Requejo, G.A. González, F. Battaglini, *Anal. Chem.* **88** (2016) 5752.
- [37] In situ electrochemical STM study of platinum nanodot arrays on highly oriented pyrolytic graphite prepared by electron beam lithography, A. Foelske-Schmitz, A. Peitz, V.A. Guzenko, D. Weingarh, G.G. Scherer, A. Wokaun, R. Kötz, *Surf. Sci.* **606** (2012) 1922.
- [38] Fabrication of Pt nano-dot-patterned electrode using atomic force microscope-based indentation method, M. Umeda, A. Kishi, S. Shironita, *Electrochim. Acta* **63** (2012) 251.
- [39] C.W. Kuo, J.Y. Shiu, Y.H. Cho, P. Chen, Fabrication of large-area periodic nanopillar arrays for nanoimprint lithography using polymer colloid masks, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1065.
- [40] Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Vacuum* **56** (2010) 159.
- [41] Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters, I.M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers, R.E. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3327.

- [42] Microstructural effects on electrocatalytic oxygen reduction activity of nano-grained thin-film platinum in acid media, J.A. Poirier, G.E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 425.
- [43] Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in acid solutions, A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5873.
- [44] Electroreduction of oxygen on gold-supported nanostructured palladium films in acid solution, A. Sarapuu, A. Kasikov, N. Wong, C.A. Lucas, G. Sedghi, R.J. Nichols, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6768.
- [45] Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured iridium electrodes in acid solutions, M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 25269.
- [46] Characterization and kinetic study of nanostructured rhodium electrode for the hydrogen oxidation reaction, M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **254** (2014) 218.
- [47] Oxygen reduction catalytic ability of platinum nanoparticles prepared by room-temperature ionic liquid-sputtering method, T. Tsuda, K. Yoshii, T. Torimoto, S. Kuwabata, *J. Power Sources* **195** (2010) 5980.
- [48] Sputter-deposited Pt nanoparticle/multi walled carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction, K. Jukk, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **708** (2013) 31.
- [49] F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, C.G. Zoski en “Handbook of Electrochemistry”, C.G. Zoski (Ed.), Ch. 6, pp. 189-197, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [50] The impact of size-selected Ag clusters on graphite: an STM study, S.J. Carroll, P. Weibel, B. von Issendorff, L. Kuipers, R.E. Palmer, *J. Phys: Condens. Matter* **8** (1996) L617.
- [51] Cluster ion–solid interactions from meV to MeV energies, K. Nordlund, T.T. Järvi, K. Meinander, J. Samela, *Appl. Phys. A* **91** (2008) 561.
- [52] Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact, H. Huberland, Z. Insepov, M. Moseler, *Phys. Rev.B* **51**(1995) 11061.
- [53] Pinning of size-selected gold and nickel nanoclusters on graphite, M. Di Vece, S. Palomba, R.E. Palmer, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 073407.
- [54] Pinning of size-selected Pd nanoclusters on graphite, S. Gibilisco, M. Di Vece, S. Palomba, G. Faraci, R.E. Palmer, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 084704.

- [55] Scanning probe microscopy investigation of gold clusters deposited on atomically flat substrates, N. Vandamme, E. Janssens, F. Vanhoutte, P. Lievens, C. Van Haesendonck, *J. Phys: Condens. Matter* **15** (2003) 52983.
- [56] XPS study of the early stages of deposition of Ni, Cu and Pt on HOPG, P. Marcus, C. Hinnen, *Surf. Sci.* **392** (1997) 134.
- [57] An ultrahigh vacuum sputter source for in situ deposition of size-selected clusters: Ag on graphite, M.H. Schaffner, J.F. Jeanneret, F. Patthey, W.D. Schneider, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) 3177.
- [58] Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite, L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareaw, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez, F. Cadete Santos Aires, *Surf. Sci.* **367** (1996) 276.
- [59] Morphology and electronic structure of gold clusters on graphite: Scanning-tunneling techniques and photoemission, H. Hövel, I. Barke, *Prog.Surf.Sci.* **81** (2006) 53.
- [60] Calculating the coverage of saturated and sub-saturated layers of carbon monoxide adsorbed onto platinum, G. Offer, A. Kucernak, *J. Electroanal.Chem.* **613** (2008) 171.
- [61] Interaction of CO and Deuterium with Bimetallic, Monolayer Pt-island/film Covered Ru(0001) Surfaces, H. Hartmann, T. Diemant, J. Bansmann, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 10919.
- [62] Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: the role of surface mobility, F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.* **125** (2004) 357.
- [63] Infrared Spectroscopic Study of CO Adsorption and Electro-oxidation on Carbon-Supported Pt Nanoparticles: Interparticle versus Intraparticle Heterogeneity, F. Maillard, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17893.
- [64] CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects, F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **599** (2007) 221.
- [65] CO electro-oxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliú, *J. Electroanal. Chem.* **644** (2010) 117.
- [66] Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy. Particle structure and catalytic activity, K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* **134** (1998) 193.
- [67] Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold, K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3283.

- [68] Electro-oxidation of CO on Pt nanosurfaces: Solution of the peak multiplicity puzzle, P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir* **28** (2012) 3658.
- [69] Immobilization of large size-selected silver clusters on graphite, F. Claeysens, S. Pratontep, C. Xirouchaki, R.E. Palmer, *Nanotechnology* **17** (2006) 805.
- [70] Steady-State Voltammetry of Strong and Weak Acids with and without Supporting Electrolyte, M. Ciszowska, Z. Stojek, S.E. Morris, J.G. Osteryoung *Anal. Chem.* **64** (1992) 2372.
- [71] Kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in unbuffered media. Theory and studies on Pt microelectrodes, M.D. Arce, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 248.
- [72] A computational and experimental study of the cyclic voltammetry response of partially blocked electrodes. Part II: randomly distributed and overlapping blocking systems, T.J. Davies, B.A. Brookes, A.C. Fisher, K. Yunus, S.J. Wilkins, P.R. Greene, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6431.
- [73] Transient voltammetry at electrodes modified with a random array of spherical nanoparticles: theory, S.R. Belding, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8309.
- [74] Analysis of the use of voltammetric results as a steady state approximation to evaluate kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction, C.A. Marozzi, M.R. Canto, V. Constanza, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 731.
- [75] Cyclic voltammetry at a regular microdisc electrode array, H.J. Lee, C. Beriet, R. Ferrigno, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **502** (2001) 138.
- [76] Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in a thin-layer cell. 2. Study of hydrogen evolution on microelectrodes by scanning electrochemical microscopy, H.L. Bonazza, L.D. Vega, J.L. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **713** (2014) 9.
- [77] Electrochemical Measurement of Hydrogen and Nitrogen Nanobubble Lifetimes at Pt Nanoelectrodes, S.R. German, Q. Chen, M.A. Edwards, H.S. White, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) H3160.
- [78] Scanning electrochemical microscopy - Part 39. The proton/hydrogen mediator system and its application to the study of the electrocatalysis of hydrogen oxidation, J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **491** (2000) 22.
- [79] Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on Pt over the complete overpotential range, M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **229** (2013) 210.
- [80] Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in a thin-layer cell. 1. Theory, J.L. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **650** (2010) 90.

Capítulo IV

Arreglos ordenados bi-componentes

En este capítulo se describen los distintos métodos empleados en esta Tesis para la fabricación de arreglos ordenados bimetálicos, su caracterización fisicoquímica y su comportamiento frente a la reacción de oxidación de hidrógeno.

IV. Arreglos ordenados bi-componentes

IV.1. Marco general

Como se indicó previamente, una de las dos estrategias seguidas en esta Tesis para detectar corrientes electrocatalíticas provenientes de las juntas bimetalicas se basa en el empleo de electrodos bimetalicos microestructurados que responde a un ordenamiento de microestructuras de metal M1 (micro-discos, micro-hexágonos, micro-cuadrados, etc.) sobre la superficie del metal M2, dando lugar a lo que se conoce como arreglo o ensamble ordenado de microelectrodos. La característica primaria que deben cumplir estos arreglos para esta aplicación en particular es que la longitud total de los bordes de los microelectrodos sea suficientemente grande como para que la posible respuesta electroquímica proveniente de esta zona constituya una fracción significativa de la respuesta de todo el electrodo. Esto implica que los arreglos deben tener una muy alta densidad de microelectrodos.

Este tipo de arreglos de alta densidad se pueden fabricar empleando diversas técnicas de microfabricación, que pueden demandar el empleo de infraestructura altamente específica, como es el caso de las técnicas litográficas [1-9]. No obstante, también existe una variedad de métodos no tan específicos que se basan en la deposición ya sea secuencial (por ej. por impresión inkjet [10,11], o empleando microscopías de barrido de sondas [12,13]) o paralela (por ej. impresión por contacto [14] o técnicas asistidas por matrices o máscaras micro- o nano-estructuradas [15-17]). Cuál de estos métodos puede llegar a ser el más apropiado para una determinada aplicación depende de varios factores, como ser la resolución requerida, la simplicidad del método, las facilidades necesarias para su implementación, tamaño, naturaleza, y morfología de las microestructuras, entre otros. En tal sentido, los métodos secuenciales basados en litografía con haz de electrones (*electron-beam lithography*: EBL) permiten revelar patrones bien definidos con resolución nanométrica dibujados sobre un film de poli(metilmacrilato) (PMMA) empleando microscopios SEM (o cañones de electrones) específicamente diseñados con este fin [12,18]. Por otra parte, los métodos paralelos asistidos por máscaras tienen la ventaja de

facilitar la rápida deposición de una gran densidad de microestructuras con alto grado de repetitividad [14,15,19,20].

En este contexto, uno de los objetivos principales de este trabajo de Tesis fue desarrollar métodos de fabricación de arreglos de microelectrodos de alta densidad empleando infraestructura poco específica. Así, se desarrollaron dos métodos, uno secuencial y otro paralelo. El primero de ellos se basa en el uso de un método de electrodeposición localizada asistida por un microscopio electroquímico de barrido, y el segundo resulta de una combinación de los principios de EBL y de los métodos asistidos por máscaras. Los arreglos de microelectrodos de metal M1 fabricados sobre una superficie de metal M2 por estos dos métodos fueron empleados como electrodos de disco rotante (EDR) para analizar la reacción de oxidación de hidrógeno sobre estas superficies bimetálicas en condiciones de transporte de masa bien definidas, apuntando a detectar procesos electrocatalíticos provenientes de las juntas bimetálicas.

IV.2. Desarrollo de arreglos ordenados mediante el empleo de microscopía electroquímica de Barrido (SECM)

IV.2.a. Antecedentes

De los diferentes métodos de microfabricación existentes, los que se basan en la electrodeposición localizada de materiales tienen la ventaja de requerir instrumentación relativamente simple. Además, la resolución posible de alcanzar puede llegar a niveles nanométricos con un adecuado control del confinamiento del proceso [21,22]. Una forma muy eficiente de lograr este confinamiento es mediante el acople de métodos electroquímicos con plataformas de micro-posicionamiento [23-25], como es el caso de la microscopía electroquímica de barrido, una de las técnicas pioneras de este tipo [26]. Actualmente la técnica SECM ofrece numerosas variantes para abordar distintas situaciones de microfabricación según los requerimientos de resolución, tamaño, forma y naturaleza del material [27]. En general, la modificación morfológica de superficies (o *patterning*) mediante SECM se logra induciendo ya sea la deposición o la disolución localizada del material [27-29]. De los diferentes modos de operación que ofrece la técnica, el método conocido como *micro-writing* desarrollado por D. Mandler y colaboradores [29] es un

procedimiento simple y versátil con potencial aplicación en varios procesos. Este método se basa en la deposición química [30,31] o electroquímica [28,29,32,33] de un metal sobre la superficie del sustrato desde iones metálicos que son generados localmente por electrodisolución de un tip SECM metálico. Al coordinar la transferencia del material del tip al sustrato con el movimiento del tip sobre la superficie pueden obtenerse arreglos metálicos de discos o de bandas [27-33].

Si bien estos métodos de *micro-writing* por SECM parecerían ser potencialmente aplicables para la fabricación de arreglos de microelectrodos como los que se necesitan en este trabajo, debe remarcar que todo lo que se ha hecho hasta ahora ha sido sólo demostrativo [29-33]. De ahí que su implementación para fabricar arreglos bien definidos con alta densidad de microelectrodos todavía requiere la optimización de las puntas y de las condiciones de fabricación a emplear. Ante ello, en esta Tesis se planteó como objetivo adaptar esta tecnología de *micro-writing* por SECM para expandir su aplicación a la fabricación de arreglos de microelectrodos metálicos extensos y con alta densidad. Para ello se enfocó la atención en el desarrollo de nuevos tipos de puntas y el diseño de programas de fabricación que garanticen un adecuado control de los potenciales, tiempos y confinamiento de los procesos de disolución/deposición. Asimismo, fue necesario en primera instancia reestructurar, complementar y optimizar el diseño del equipo disponible en el laboratorio para que pueda ser utilizado en forma rutinaria como herramienta de microfabricación.

IV.2.b. Desarrollo de tips para su uso en la técnica de micro-writing por SECM

La técnica de *micro-writing* por SECM se basa en la posibilidad de transferir una sección de metal desde un microelectrodo hacia el área proyectada en el sustrato, según un mecanismo que involucra electrodisolución, transporte de masa y electrodeposición. Para que esta secuencia sea eficiente, la difusión del ion metálico hacia el seno de la solución debe ser minimizada. Esto puede lograrse confinando la transferencia en un espacio pequeño entre el microelectrodo y la superficie del sustrato, ya sea trabajando con un tip microelectrodo tradicional posicionado a muy pocos micrones de distancia (práctica actual) o usando una configuración novedosa de tip en la que el disco metálico se encuentre hundido respecto de la superficie aislante del tip. Este tipo de microelectrodo puede ser aproximado hasta que la sección aislante toque el sustrato, obteniéndose así una micro-celda

cilíndrica delimitada por las paredes de vidrio de la cavidad, donde la transferencia de iones metálicos puede llevarse a cabo en forma controlada y localizada en un entorno casi aislado. Atendiendo estos requisitos, se desarrollaron dos configuraciones de sondas con cavidades entre un microelectrodo disco y la superficie aislante externa, que fueron luego empleadas para la fabricación de arreglos ordenados de oro sobre carbón vítreo y platino.

Las dos configuraciones de sondas desarrolladas serán identificadas como RDP-A y RDP-B (donde RDP se refiere a *Recessed-disk Probe*). Ambas fueron fabricadas a partir de tips SECM de oro clásicos con geometría de disco, los cuales fueron obtenidas siguiendo el método tradicional de sellado de un alambre de Au en un capilar de vidrio mediante calentamiento, lijado y pulido de la sección transversal [34]. En ambos casos, para lograr la cavidad se efectuó la disolución electroquímica controlada del microelectrodo de oro.

Por una parte, la Figura IV.1 muestra un esquema simplificado de los tips RDP-A, así como una foto SEM (reconstrucción 3D) de un típico tip donde se aprecia la profundidad de la cavidad. Para su fabricación, filamentos de Au de 25 μm de diámetro son soldados a alambres de Cu usando una soldadora de punto y sellados a la llama de un mechero en capilares de vidrio borosilicato, en uno de sus extremos. Luego se realiza un lijado de la sección del capilar con lijas de granulometría creciente (1200, 1500, 2000, 2500) y pulido con una dispersión de alúmina 0,3 μm sobre un paño húmedo hasta exponer el disco metálico. Adicionalmente también se lija a bisel las paredes del capilar para reducir el contorno del vidrio que rodea al microelectrodo y obtener un valor de R_g pequeño (R_g = radio del tip/radio del disco). Para generar la cavidad en el tip, se procede con un pulido electroquímico en HCl 0,1 M en una celda de dos electrodos, empleando como contraelectrodo un alambre de Au situado a 1 cm del tip. Aplicando un potencial anódico (0,6 – 0,7 V) durante 2-4 min, se oxida y disuelve el Au y se obtiene una cavidad de unos 3-4 μm de profundidad (Figura IV.1-b). Finalmente, los tips RDP-A son enjuagados y sonicados por 5 min en agua ultrapura y secados con aire caliente.

La otra configuración desarrollada, denominada RDP-B, se esquematiza en la Figura IV.2. Su diseño fue específicamente pensado para generar arreglos más extensos que con las sondas RDP-A. Básicamente se trata de una micropipeta de vidrio con capacidad para renovar constantemente el catión metálico dispensado a medida que éste se consume por la deposición. Este tipo de pipeta puede fabricarse mediante calentamiento y estiramiento de

un capilar de vidrio usando instrumentos específicos conocidos como *pullers* [35], aunque en este trabajo se empleó una nueva técnica. La misma consiste en sellar en un capilar de vidrio un alambre de Au con un extremo cónico y disolverlo para obtener una cavidad cónica justo por debajo del orificio de salida del capilar. De esta manera el vidrio fundido copia la forma de la punta del alambre, que actúa de molde para la micropipeta. Para realizar esto, alambres de Au de 250 μm de diámetro son soldados a alambres de Cu usando una soldadora de punto y afinados en su extremo mediante un pulido electroquímico en HCl concentrado en forma similar al proceso de obtención de puntas para la microscopía de efecto túnel (STM) [36]. Los alambres afinados son sellados a la llama de un mechero en un capilar de vidrio borosilicato, lijados y pulidos hasta exponer el disco de Au del diámetro deseado (cerca a los 25 μm). Las paredes de vidrio que rodean el disco también son lijadas y pulidas para disminuir el R_g . Luego, el segmento de Au sellado es completamente disuelto mediante un ataque electroquímico en HCl como se describió en la fabricación de los tips RDP-A y el alambre completo es removido del capilar dejando una cavidad cónica de aproximadamente 100 μm de profundidad desde la superficie del tip. Cualquier residuo de la electrodisolución se elimina sumergiendo la micropipeta resultante en agua regia por unos minutos, se enjuaga en agua ultrapura y se seca con una corriente de aire caliente.

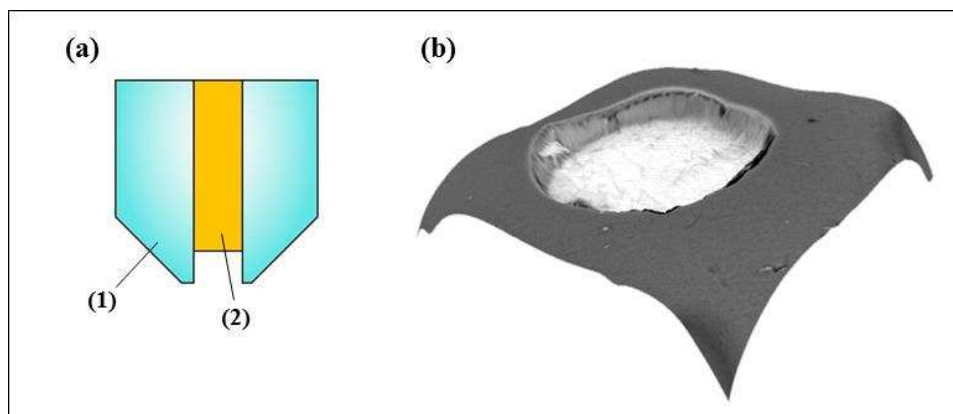


Figura IV.1. (a) Esquema del tip con geometría RDP-A: (1) capilar de vidrio, (2) alambre de Au. (b) Reconstrucción 3D de una micrografía SEM (7000 \times) de la cavidad (diámetro del disco: 25 μm , profundidad de la cavidad=3 μm).

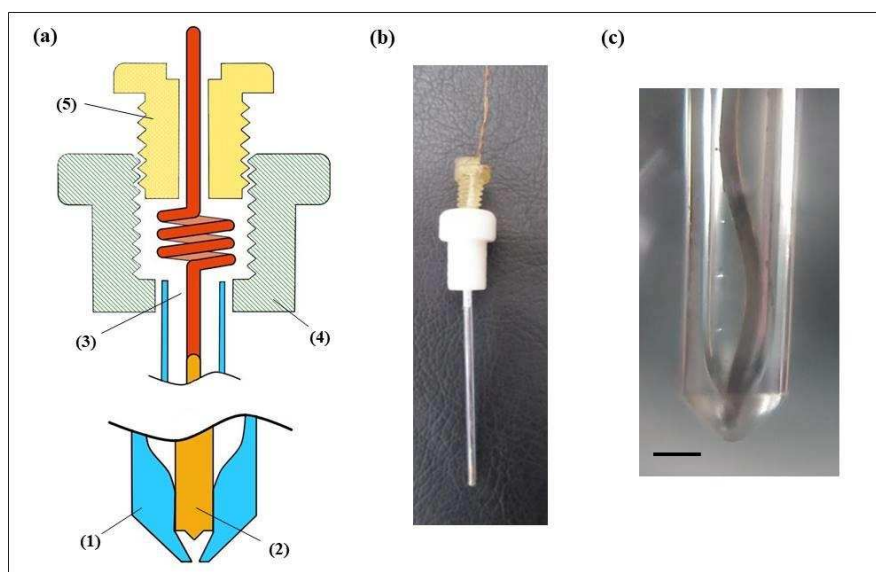


Figura IV.2. Esquema (a) y fotografía (b) del tip con geometría RDP-B: (1) capilar de vidrio, (2) alambre de Au de $250\ \mu\text{m}$, (3) alambre y resorte de Cu, (4) soporte roscado de PTFE, (5) tornillo de resina. (c) Fotografía del extremo cónico de la micropipeta con un alambre comprimido. Barra de escala: 1 mm.

Posteriormente, se coloca en el capilar un alambre de Au (diámetro: $250\ \mu\text{m}$) con el contacto de Cu, el cual presenta un resorte hecho con el mismo alambre. Como se observa en la Figura IV.2, la pipeta se asegura a un soporte de PTFE que presenta una rosca interna emparentada con un tornillo de resina con un orificio central que permite la salida del alambre de Cu y el contacto eléctrico. El resorte y el alambre de Au se mantienen comprimidos contra el extremo interior de la pipeta mediante el ajuste de este tornillo. De este modo, se habilita una renovación continua del metal a medida que se disuelve desde una distancia constante al orificio asegurándose además un buen sello del alambre de oro contra el asiento cónico del extremo del capilar (como lo muestra la Figura IV.2-c).

IV.2.c. Fabricación de arreglos de micro-discos de Au mediante la técnica de micro-writing por SECM

El proceso desarrollado para la fabricación de arreglos ordenados de micro-discos se basa en procedimientos de microfabricación por SECM [29-33] adaptados para emplear las sondas descritas anteriormente y lograr una secuencia de fabricación semiautomática. Para ello se empleó el instrumento SECM con una celda típica de cuatro electrodos detallados en

el Anexo. El control de posición del tip y de los potenciales de disolución y deposición se realizó mediante un programa escrito en lenguaje LabView[®], específicamente diseñado para comandar de manera coordinada tanto las acciones del potenciostato como las de los motores de paso del SECM. Esto permitió automatizar gran parte del proceso de fabricación. Antes de iniciar la secuencia de fabricación es necesario aproximar el tip a la superficie del sustrato. Por un lado, los tips RDP-A se aproximan en HCl 0,1M usando la corriente *feedback* negativo de reducción del oxígeno disuelto a 0 V vs. SCE [10]. Este *feedback* negativo es causado por la proximidad de la superficie y permite detectar la posición de contacto entre tip y el sustrato por un decaimiento de la corriente del tip [37]. Por otro lado, para aproximar los microelectrodos RDP-B, es necesario llenar con HCl 0,1M el reservorio cónico y acercarlos en aire, aplicando un potencial de 0,5 V entre el sustrato y el tip, detectando la corriente que se establece cuando se cierra el circuito por contacto del electrolito con el sustrato. Luego se llena la celda con la solución de HCl. De aquí en más el procedimiento para fabricar los arreglos es idéntico independientemente del tipo de sonda utilizada.

Una vez que se verifica el contacto microelectrodo-sustrato, se aleja el tip una distancia Z_w (típicamente $Z_w = 300 \mu\text{m}$), hacia la posición de inicio (x_i, y_i) , a partir de la cual se comienza la secuencia para la fabricación del ensamble. Por ejemplo, para realizar un arreglo cuadrado de filas y columnas paralelas de discos la secuencia utilizada se esquematiza en la Figura IV.3, aunque la técnica es similar para una disposición hexagonal.

Inicialmente, tanto el tip como el sustrato se mantienen a potenciales neutros donde no ocurre reacción alguna, $E_{T,n} = 0 \text{ V}$ y $E_{S,n} = 0,1 \text{ V}$ vs. SCE, respectivamente. Se mueve el tip a la posición de contacto con la superficie y se le aplica un potencial anódico $E_{T,dis}$ ($1,04 \text{ V} < E_{T,dis} < 1,1 \text{ V}$ vs. SCE) para oxidar el Au a Au(III), presente en solución como AuCl_4^- [32]. Simultáneamente se mantiene al sustrato a un potencial catódico $E_{S,dep} = -0,2 \text{ V}$ vs. SCE para electro-reducir los iones Au generados en el tip bajo control difusional. Esta consigna se mantiene por un tiempo de disolución $t_{dis} = 2 - 4 \text{ s}$ y luego el potencial del microelectrodo cambia nuevamente a $E_{T,n}$ mientras que el potencial del sustrato se mantiene a $E_{S,dep}$ hasta completar el tiempo de deposición t_{dep} , que típicamente es el doble de t_{dis} . Un valor de t_{dep} mayor asegura que todo el Au(III) disuelto en la cavidad sea electrodepositado en el sustrato antes de que el tip sea retirado a una nueva posición. En ese momento sí se

modifica el potencial del sustrato, aplicando nuevamente $E_{S,n}$. El tip es levantado una distancia Z_w , desplazado una distancia ΔX sobre el eje X y aproximado a una nueva posición.

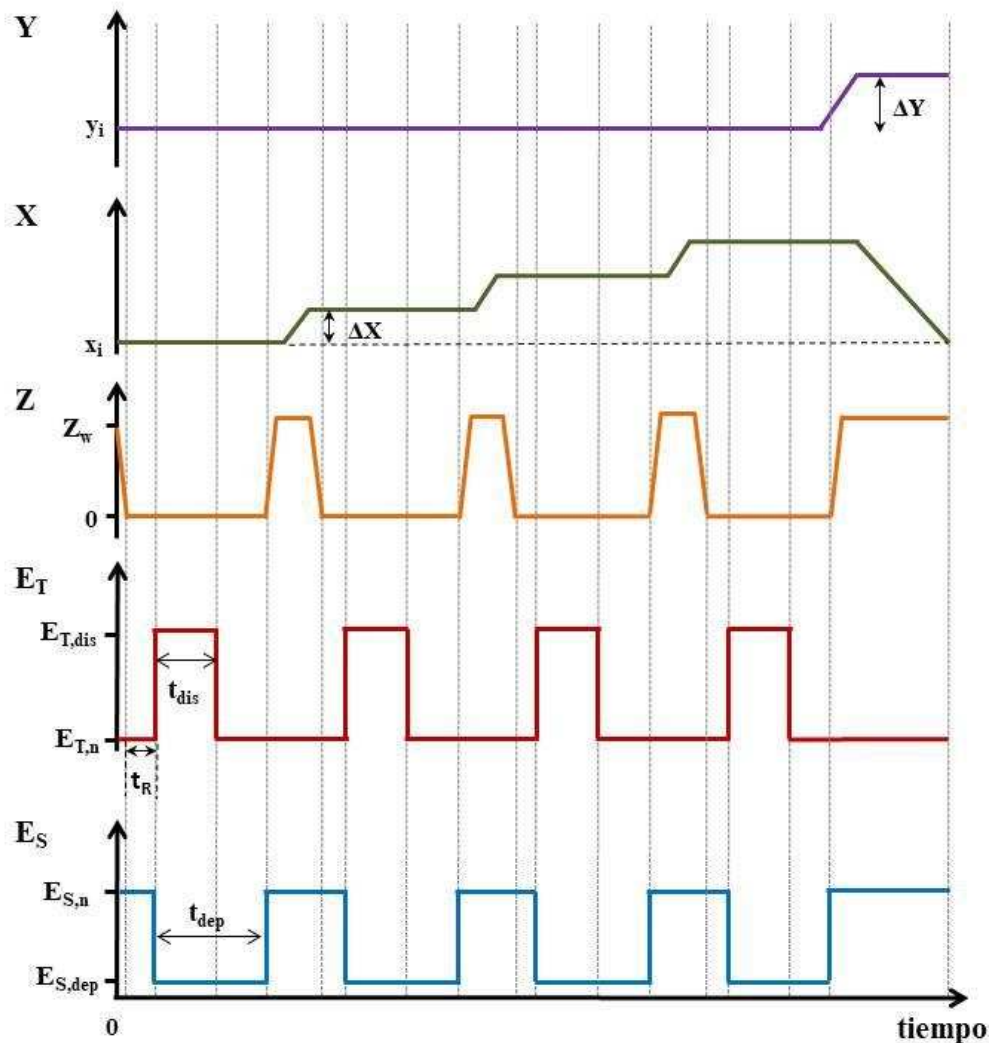


Figura IV.3. Secuencia aplicada en la fabricación de una hilera de discos mediante microfabricación asistida por SECM.

Un detalle importante en el proceso es que existe un tiempo de reposo t_R de 1 s luego de posicionar el tip sobre la superficie y antes de aplicar los potenciales de oxidación y reducción, para asegurar que la solución permanezca inmóvil durante la transferencia de metal y no haya transporte por convección. La secuencia de deposición – traslación se repite hasta que la fila sea completada. Entonces, el microelectrodo es desplazado una distancia ΔY sobre el eje Y y vuelto a la posición inicial en el eje X (X_i) para comenzar una nueva fila

siguiendo los mismos pasos. Cabe aclarar que con esta secuencia pueden fabricarse arreglos con los microelectrodos dispuestos de manera totalmente arbitraria, no necesariamente siguiendo un patrón geométrico o simétrico, sino más bien respondiendo a un patrón predefinido vía el software desarrollado.

La Figura IV.4 muestra típicos arreglos de micro-discos de oro sobre sustratos de carbón vítreo (a) y de platino (b), siguiendo un ordenamiento cuadrado y hexagonal, respectivamente. Se comprobó que utilizando los tips RDP-A y las condiciones descritas se pueden generar arreglos con hasta 400 micro-discos de Au (20x20) con una buena reproducibilidad en la forma, tamaño y confinamiento de los discos. Si se pretende obtener arreglos con más cantidad de discos, los tips RDP-A empiezan a presentar problemas asociados al crecimiento excesivo de la profundidad de la cavidad. De ahí que para obtener arreglos más extensos (con más de 500 discos) es necesario emplear los tips de configuración RDP-B, los que en realidad conducen a micro-discos con bordes no tan bien definidos.

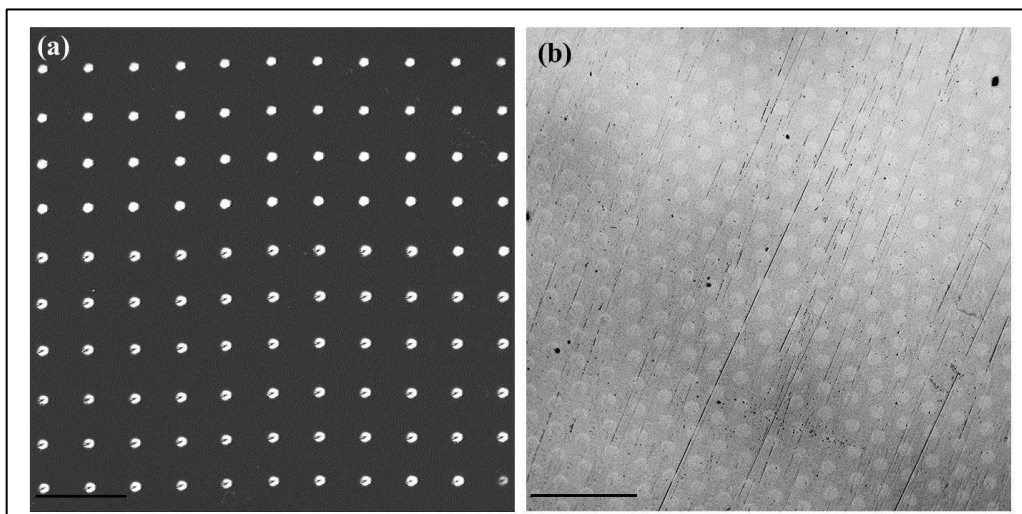


Figura IV.4. Micrografías SEM de arreglos ordenados de micro-discos de Au sobre CV (Au/CV) con geometría cuadrada (a) y sobre Pt con geometría hexagonal (Au/Pt) (b). Barra de escala: 200 μ m.

En las Figuras IV.5, IV.6, IV.7 se pueden observar los efectos de los diferentes parámetros operacionales sobre la calidad de los microelectrodos, en particular, y del arreglo en general. La influencia de los valores de t_{dep} y t_{dis} se visualiza en la Figura IV.5. Utilizar un valor de t_{dep} mayor que el de t_{dis} es particularmente importante para limitar el

área del ME depositado cuando se emplean los tips con geometría RDP-B. En este caso, el transporte de los iones Au(III) a través del interior de la pipeta requiere más tiempo y por ende un mayor tiempo de reposo para evitar la difusión de los cationes a la solución por el desplazamiento del tip. La Figura IV.6 muestra los cambios en la morfología de los depósitos a medida que se incrementa el potencial de disolución ($E_{T,dis}$). Ciertamente al utilizar mayores valores de $E_{T,dis}$ se incrementa la cantidad y la rugosidad del electrodepósito y se detectan defectos causados por burbujas. El mismo efecto presenta la concentración de HCl al ser aumentada de 0,1 M a 1 M. Se encontró que la condición óptima para obtener micro-discos lisos a bajas concentraciones (HCl 0,1M) es aplicar un $E_{T,dis}$ apenas mayor que el valor del potencial *onset* de oxidación del Au ($\sim 1,04$ V vs. SCE) para evitar evolución de gas (Cl_2) y un incremento excesivo de la concentración de AuCl_4^- . Al usar tips de $12,5 \mu\text{m}$ de radio y $t_{dis} = 2$ s, sobre carbón vítreo se obtienen depósitos granulares (más densos en el centro) como los mostrados en la Figura IV.7-a, y sobre platino se obtienen discos compactos con bordes bien definidos como los mostrados en la Figura IV.7-b. La superficie heterogénea de carbón vítreo contiene sitios de carbono funcionalizados dispersos aleatoriamente sobre una estructura gráfica menos activa, los que actúan como sitios de nucleación para la electrodeposición, conduciendo al crecimiento de partículas aisladas. Tal comportamiento ya fue explotado por D. Mandler y colaboradores para depositar ensambles de nano-cristales de oro sobre diferentes sustratos heterogéneos [30-32], demostrando una fuerte influencia de las condiciones operativas en las que se hace la electrodeposición (electrolito, pH, agentes acomplejantes) sobre la morfología resultante [30,32]. Por otra parte, la superficie de Pt policristalino tiene una reactividad más uniforme, conduciendo a depósitos compactos de oro. Bajo estas condiciones, la carga durante la electro-disolución de Au en cada *step* de disolución/deposición fue de $0,25 \pm 0,02 \mu\text{C}$, que conduce a $(8,6 \pm 0,7) \times 10^{-13}$ mol de Au^{3+} disuelto (despreciando las cargas de la doble capa y evolución de gases). La densidad de átomos de Au en una superficie de oro policristalina es de $2,1 \times 10^9 \text{ mol cm}^{-2}$ [38], de manera que un disco de $12,5 \mu\text{m}$ de radio consistente en una monocapa de Au debería contener $\sim 10^{-14}$ mol de Au. Esto significa que si todos los iones Au(III) disueltos son electrodepositados en el sustrato como un disco con estas dimensiones, entonces debería contener alrededor de 86 monocapas de Au. Con esto se puede hacer una estimación gruesa

del espesor del disco de Au depositado sobre Pt teniendo en cuenta la estructura cristalina (*fcc*) y los parámetros de red (0,408 nm) del oro metálico, que resulta en un valor de aproximadamente 18 nm.

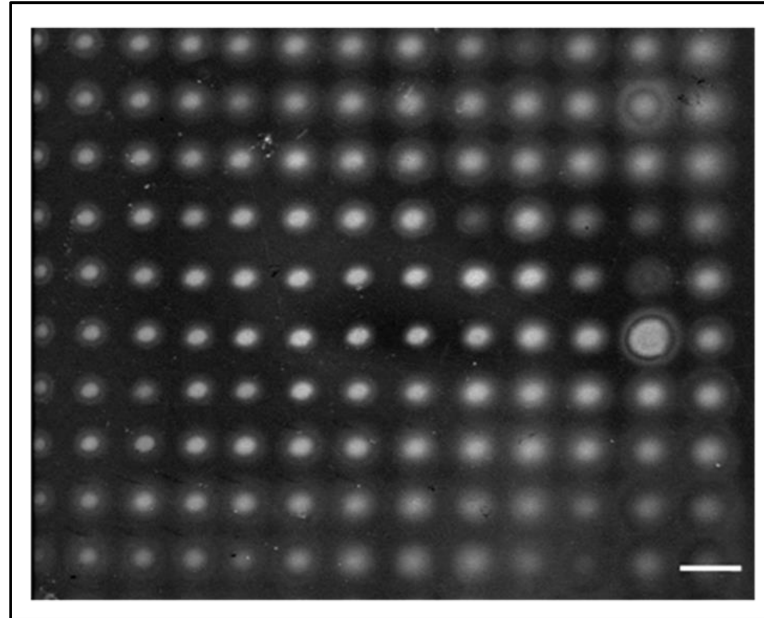


Figura IV.5. Micrografía SEM de un arreglo de micro-discos de Au sobre CV usando una sonda del tipo RDP-B y $t_{dep} = t_{dis}$. Barra de escala: 50 μm .

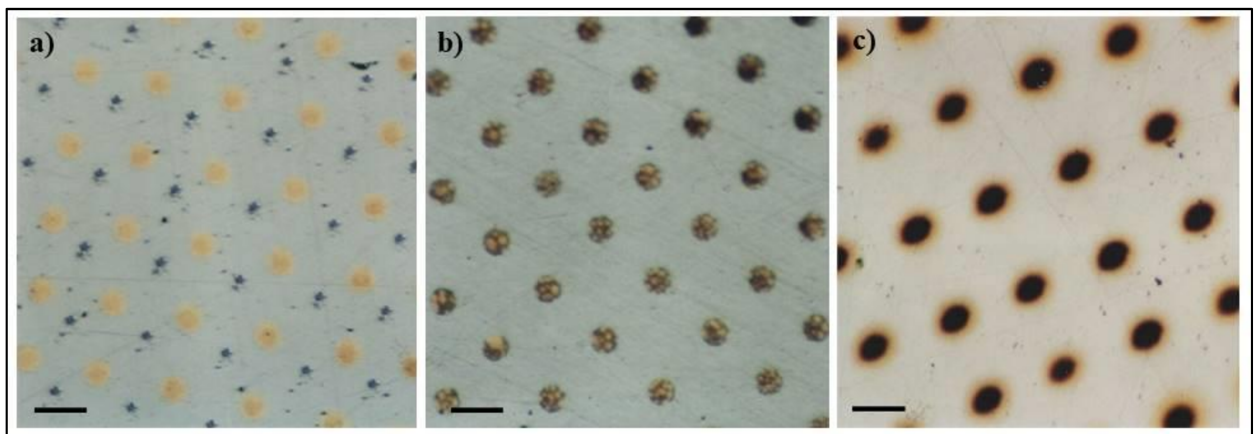


Figura IV.6. Micrografías ópticas del efecto de $E_{T,dis}$ sobre la morfología de los micro-discos de Au depositados sobre Pt. $E_{T,dis} = 1,04$ V (a), 1,08 V (b), 1,25 V (c) vs. SCE. Barras de escala: 50 μm .

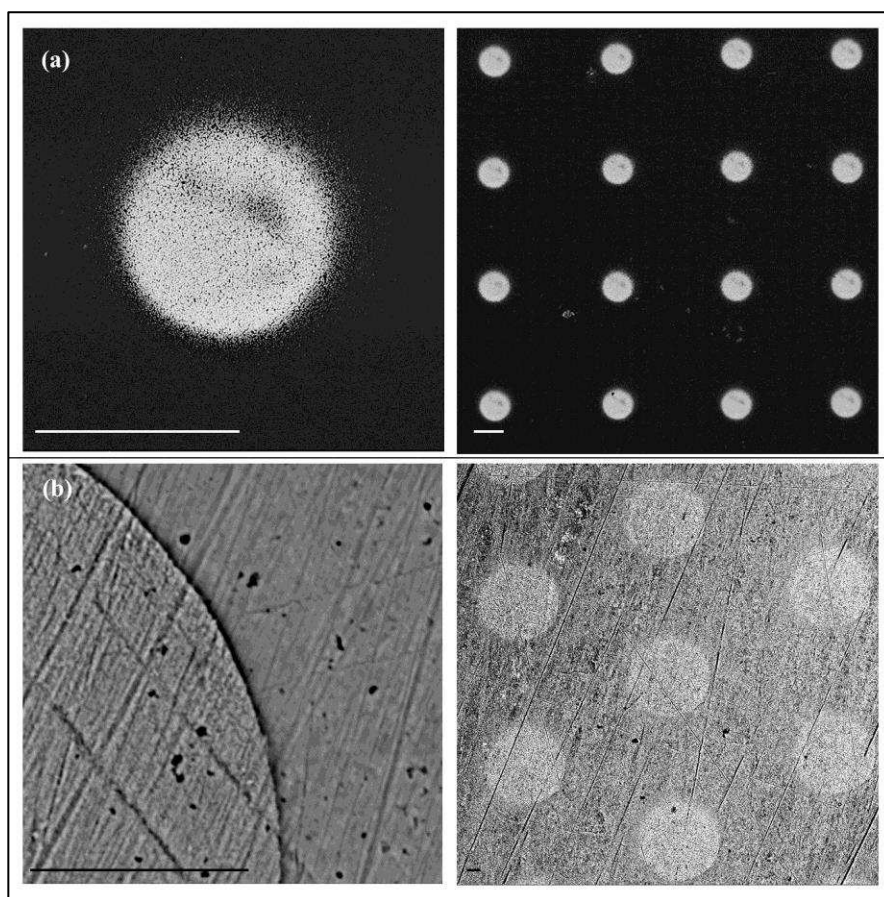


Figura IV.7. Micrografías SEM de arreglos de micro-discos de Au sobre CV (Au/CV), $t_{dis} = 2$ s (a) y Au sobre Pt (Au/Pt), $t_{dep} = 4$ s (b). $E_{T,dis} = 1,05$ V vs. SCE. Barras de escala: $25 \mu\text{m}$ (a) y $5 \mu\text{m}$ (b).

También se evaluó el grado de confinamiento de los micro-discos mediante mapeo elemental por EDS. La Figura IV.8 muestra el mapeo elemental de Au y Pt en un arreglo de ME de Au sobre Pt fabricado con una sonda RDP-A. Aun cuando las energías de rayos X característicos de Pt y Au tienen valores cercanos y los discos de Au son relativamente finos comparados a la profundidad del análisis, se comprueba que las señales de Au provienen exclusivamente de los discos electrodepositados. Se concluye así que las cantidades de Au que podrían estar depositadas por fuera del disco se encuentran en cantidades indetectables por la técnica. De este modo, se confirma que prácticamente todo el depósito de oro se encuentra confinado al área proyectada del microelectrodo de la sonda utilizada, estableciéndose una buena definición de la juntura Au/Pt (en coincidencia con lo observado en la Figura IV.7-b).

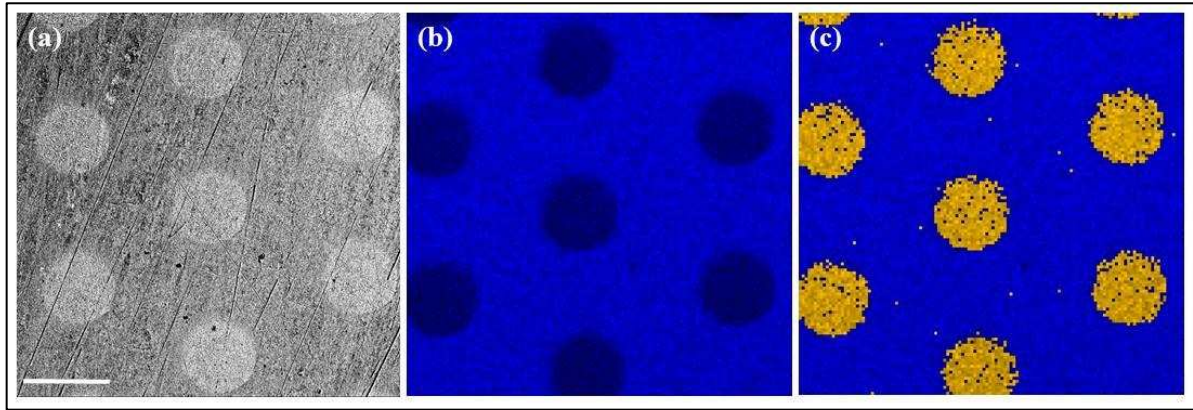


Figura IV.8. Micrografía SEM (a) y mapa elemental de Pt (azul) (b) y combinado (c) de un arreglo de micro-discos de Au sobre Pt (Au/Pt). Barra de escala: 30 μm .

Independientemente del tipo de tip empleado, los tamaños y las formas de las microestructuras de oro depositadas son prácticamente idénticas a las de los respectivos orificios de los tips. La característica clave de los tips RDP-A y RDP-B para obtener *spots* bien definidos es la cavidad generada en el extremo de los mismos. Las paredes internas direccionan las líneas de corriente y el flujo de iones en forma perpendicular a la superficie del sustrato minimizando, en consecuencia, el tamaño de microelectrodos. Sin embargo, en el caso de los tips RDP-A, a medida que avanza el proceso de fabricación la cavidad incrementa su profundidad y se requerirán mayores tiempos t_{dep} y t_{dis} para que efectivamente lleguen cationes al sustrato. Así por ejemplo, para una secuencia que emplea $t_{dis} = 2$ s y un tip de 12,5 μm de radio, se estimó previamente una velocidad de desgaste de 18 nm/disco, lo cual significa que luego de 500 discos el microelectrodo se habrá gastado alrededor de 10 μm . Además se pueden verificar procesos paralelos (oclusión de gases y partículas) que impidan la transferencia de iones desde la superficie del filamento de Au hacia el sustrato. Este es el motivo por el cual las sondas RDP-A se pueden utilizar sólo para fabricar arreglos de dimensiones pequeñas (no más de 400 *spots*). El diseño de las sondas RDP-B es más apropiado para obtener arreglos más grandes, ya que permite la renovación continua del metal dado que el sistema de compresión mantiene al alambre en la misma posición durante el avance del arreglo. No obstante, se requieren mayores tiempos de deposición para prevenir la dispersión de los cationes y mejorar el aislamiento de los depósitos de Au, lo cual incrementa notoriamente el tiempo total de fabricación.

IV.2.d. Modificación de arreglos de micro-discos de Au con otros metales

Una limitación importante de este método es su aplicabilidad sólo a metales que puedan electrodisolverse y electrodepositarse de manera fácil y rápida, como es el oro. Si bien se intentó realizar arreglos de otros metales siguiendo el mismo procedimiento, hubo inconvenientes relacionados con los procesos de electrodisolución de metales nobles como Pt y Rh, lo cual limitó la aplicabilidad del método con los fines planteados en esta Tesis exclusivamente a la combinación M1/M2 con M1 = Au. No obstante ello, la utilidad de este tipo de arreglos ordenados llega mucho más allá de los objetivos de este trabajo y por ello se exploraron posibilidades de modificación que puedan ser útiles en otras áreas de la electroquímica. Una estrategia de modificación de los micro-discos de Au que resultó muy interesante se basa en la modificación selectiva con Pt, Rh u otro metal noble, de los discos de Au depositados sobre CV mediante deposición UPD de monocapas de Cu, seguido de un desplazamiento galvánico por parte del metal noble [39]. Como primer paso se efectúa la electrodeposición UPD de submonocapas de Cu selectivamente sobre los microdiscos de Au, en CuSO_4 0,05 M + H_2SO_4 0,5 M empleando una celda clásica de tres electrodos. Para ello se mantiene el potencial del ensamble a 0,65 V vs. SCE por 20 s a fin de asegurar que la superficie se encuentre libre de átomos de Cu y luego se barre el potencial en dirección catódica a $-0,4\text{Vs}^{-1}$ hasta el potencial de deposición deseado E_{UPD} , el cual se mantiene por un cierto tiempo t_{UPD} . Sobre la base de una exploración preliminar se determinó que usando $E_{UPD} = 0,1$ V y $t_{UPD} = 120$ s se obtiene una monocapa completa de Cu. Una vez modificado con Cu, el arreglo se retira de la solución sin abrir el circuito, se desconecta y enjuaga repetidas veces con agua ultrapura. Con el fin de efectuar el reemplazo de Cu por Pt, se sumerge el arreglo en solución de H_2PtCl_4 6 mM + H_2SO_4 0,5 M por un periodo de 10 min para que se produzca el reemplazo galvánico. Esta secuencia de electrodeposición y reemplazo se repite tres veces para aumentar la cantidad de Pt sobre cada micro-disco. Para evaluar la eficiencia de la modificación con Pt se realizaron mapas elementales de Au, Pt y Cu y mapeo de la actividad electrocatalítica frente a la reacción de evolución de hidrógeno (*her*) mediante SECM en el modo SG-TC en H_2SO_4 0,5 M [40]. La Figura IV.9 muestra el mapeo elemental de uno de estos arreglos. El platino sólo se detecta sobre los microelectrodos, lo cual indica que el Cu no se deposita en el sustrato (carbón vítreo) y que

no hay deposición espontánea de Pt durante el reemplazo redox. Además no existen evidencias de trazas de Cu por lo que el desplazamiento es total.

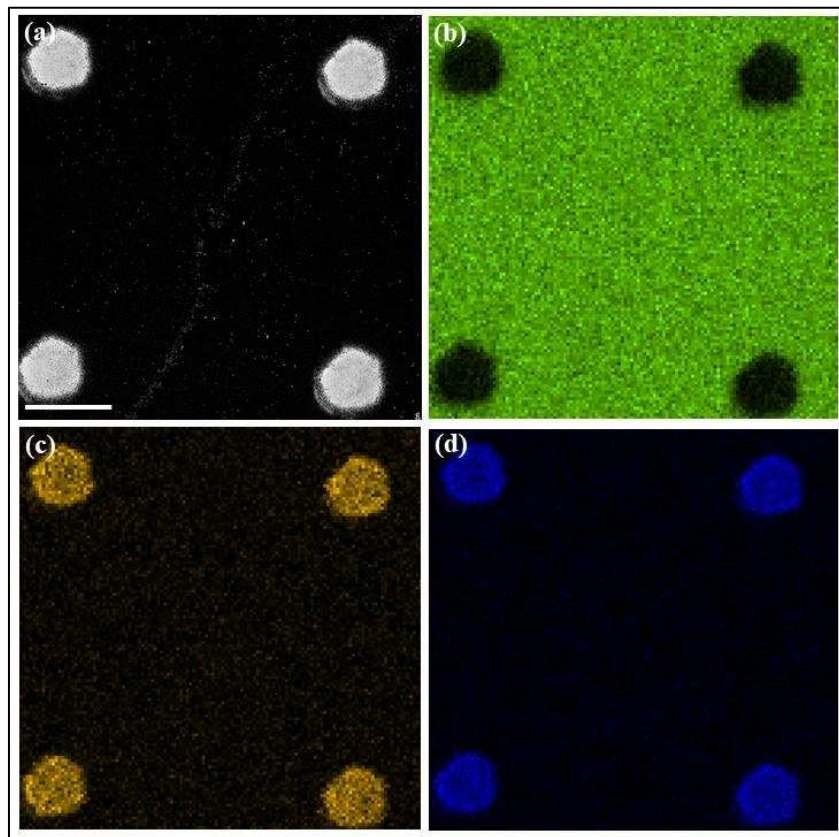


Figura IV.9. Micrografía SEM (a) y mapa elemental de C (verde) (b), Au (amarillo) (c) y Pt (azul) (d) de un arreglo de micro-discos de Au sobre CV modificado con Pt. Barra de escala: 30 μm .

Las imágenes de actividad electrocatalítica frente a la *her* medidas por SECM se muestran en la Figura IV.10. Esta permite visualizar la repetición de la misma velocidad de evolución de hidrógeno (traducida en corriente del tip para la oxidación del H_2 generado localmente) sobre cada disco, la cual debería ser proporcional al grado de cubrimiento de Pt sobre el disco de Au. Se pueden detectar pequeñas variaciones en los valores de la corriente del tip registradas en el centro de cada *spot*, en el rango entre 42 y 47 nA, lo cual indica variaciones de las concentraciones locales de $\text{H}_{2(\text{dis})}$ electrogenerado entre 1,2 y 1,4 mM (calculadas con la expresión de corriente límite de un microelectrodo disco [41]). Estas pequeñas diferencias pueden ser causadas ya sea por un leve corrimiento de la distancia tip-

sustrato debido a la inclinación del mismo o por pequeñas variaciones de la rugosidad del oro entre los discos. De todos modos la repetitividad de la actividad frente a la *her* verificada sobre cada *spot* es muy buena y resulta un indicio más del buen control logrado para modificar de manera reproducible la superficie del Au con Pt a través del método de UPD de Cu previamente descrito.

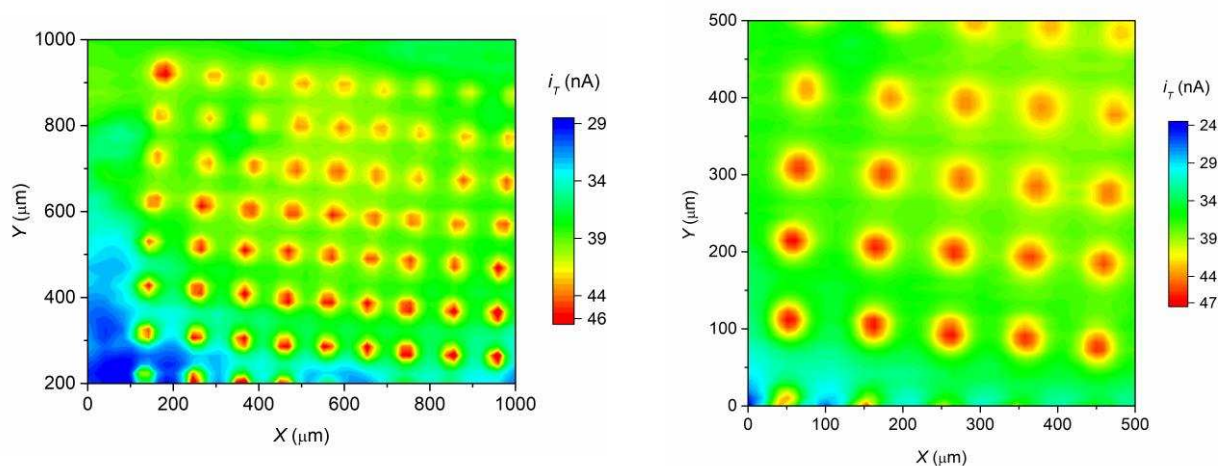


Figura IV.10. Imágenes de actividad TG-SC de un arreglo Au/CV con modificación parcial de Pt en H_2SO_4 0,5 M.

Teniendo en cuenta que el Cu puede ser reemplazado por cualquier metal noble (Rh, Pd) con la misma eficiencia, esta sencilla técnica de modificación se plantea como una alternativa viable para ampliar el espectro de usos de estos arreglos convirtiéndolos en plataformas para medir la actividad de reacciones electrocatalizadas en diferentes metales.

IV.3. Desarrollo de arreglos ordenados bimetalícos mediante litografía de electrones asistida por máscaras

IV.3.a. Fundamentos del método

La litografía con haz de electrones (EBL) permite crear pequeñas estructuras, del orden de nanómetros, al enfocar y barrer con un haz de electrones la superficie de un sustrato cubierto con un film sensible llamado *e-resist*. Esta interacción provoca cambios en la solubilidad del film permitiendo la eliminación selectiva del *e-resist* por inmersión en un solvente adecuado (revelador) [42]. La superficie expuesta del sustrato puede ser

modificada depositando otros materiales mediante diferentes metodologías como *sputtering*, CVD, electrodeposición, etc. Cuando se elimina el film polimérico remanente es posible obtener un sustrato mixto con un patrón específico. Si bien la técnica EBL es una herramienta versátil y de muy alta resolución, los equipos litográficos son extremadamente caros y la preparación de las muestras requiere condiciones de limpieza específicas. Lo óptimo sería poder aplicar esta técnica, o una variante de la misma, empleando un instrumento SEM convencional, o aún mejor, un SEM de banco. De ahí que en esta Tesis se direccionaron esfuerzos para desarrollar una técnica con estas características.

El material más empleado como *e-resist*, que fue usado en este trabajo, es el poli(metilmacrilato) (PMMA) de dos componentes, el monómero y el solvente polimerizador. El efecto de la incidencia de los electrones sobre las partículas de este polímero se ejemplifica en la Figura IV.11. Por un lado se observa la modificación de la superficie con sólo un par de minutos de exposición a los electrones durante la adquisición de imágenes SEM (cuadrado de línea punteada) y por otro lado, al irradiar el haz en un determinado lugar se “perfora” el material (círculo de línea punteada) por exceso de irradiación. Típicamente el PMMA se utiliza como *e-resist* positiva, es decir que la exposición a electrones en pequeñas dosis aumenta su solubilidad. Sin embargo, aprovechando la transformación del PMMA ante sobre-exposiciones y dada las limitaciones para controlar la dosis de electrones en un microscopio convencional, se pensó en sobre-exponer el polímero convirtiéndolo en *e-resist* negativa, disminuyendo así su solubilidad en el revelador. Combinando esta propiedad del PMMA con las múltiples variantes de análisis del SEM se desarrollaron varios métodos alternativos que no fueron empleados en esta Tesis para fabricar electrodos pero que de todos modos son descriptos en el Anexo. Asimismo, para salvar la incapacidad de efectuar un control fino de la dosis de electrones que recibe la superficie mediante un instrumento SEM convencional, se pensó en utilizar una pantalla (o máscara) microestructurada con un diseño particular para enmascarar y proteger ciertas zonas del polímero frente al haz de electrones. Precisamente, la técnica descrita en esta sección combina etapas propias de EBL [12,18] con estrategias de fabricación litográfica asistida por máscara [19,20,43] y de electrodeposición, como se esquematiza en la Figura IV.12, dando lugar al método de fabricación litográfica con haz de

electrones asistido por máscaras que llamaremos MAEBL (por *mask assisted electron beam lithography*).

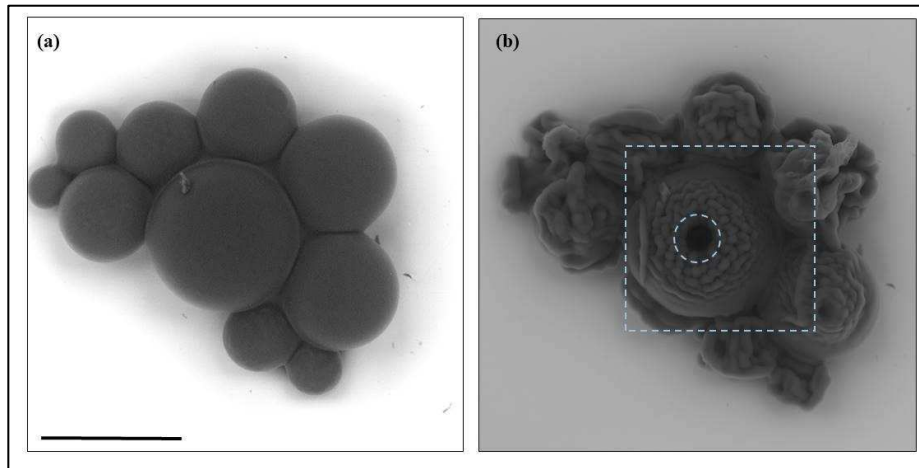


Figura IV.11. Micrografías SEM de partículas de PMMA antes (a) y después (b) de la incidencia localizada del haz de electrones. Barra de escala: 30 μm .

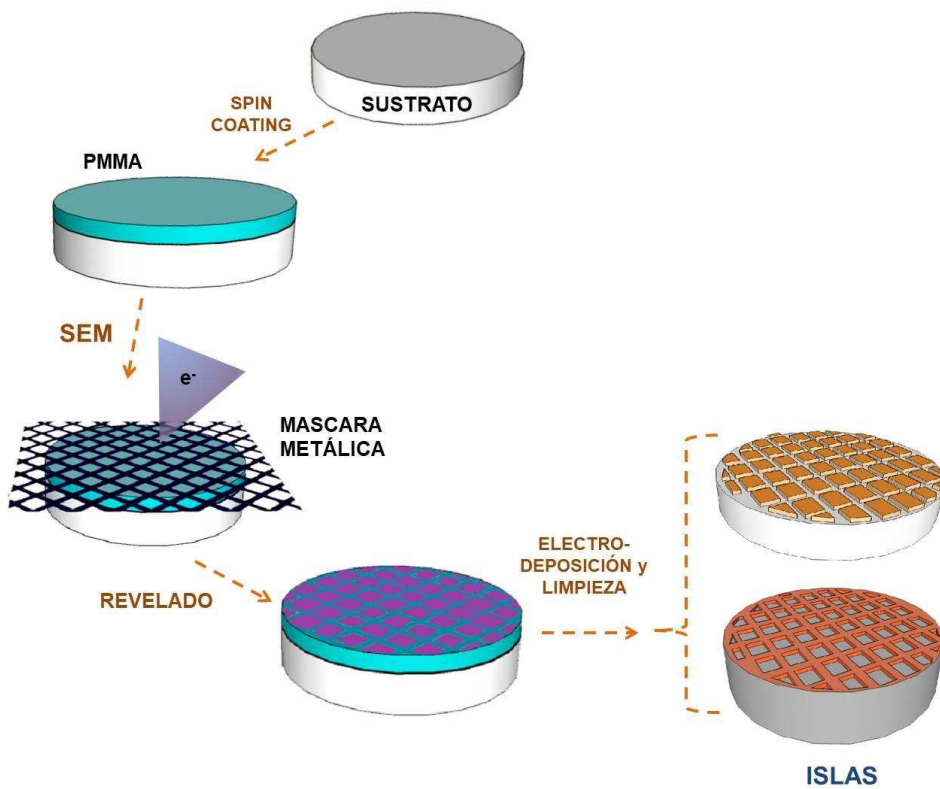


Figura IV.12. Esquema de fabricación de ensamblajes bimetálicos por litografía electrónica asistida por máscaras.

IV.3.b. Descripción del método MAEBL

Las soluciones de PMMA se prepararon con 0,05 g del monómero cada 1,5 ml del polimerizador, agitando con agitador magnético durante varias horas hasta la homogeneización total. Los sustratos (de 1 cm de diámetro) fueron recubiertos con un film delgado mediante *spin-coating*, soportando el mismo en un minitorno dispuesto en posición vertical y haciéndolo rotar a 19.000 rpm por 20 s. En este punto, el film obtenido resulta con características elásticas y pegajosas. Éste puede ser curado térmicamente o ser usado directamente tal como fue obtenido, sin tratamiento térmico. El resultado de la exposición al haz de electrones es totalmente opuesto en ambos casos, ya que el polímero sin tratamiento térmico actúa como *e-resist* negativa, mientras que luego de un tratamiento térmico el polímero afectado por el haz de electrones se disuelve en la solución de revelado (*e-resist* positiva). Según bibliografía, la transformación de *e-resist* positiva a negativa puede deberse a un proceso de *cross-linking* de las moléculas de PMMA [44-47] o a un proceso de carbonización de la muestra [48-50]. Cuando se irradia con electrones, el poli(metilmetacrilato) puede sufrir dos procesos paralelos. Si la dosis es baja, predomina un proceso de escisión de cadenas de alto peso molecular por lo que la solubilidad aumenta. Si la dosis es muy alta se produce la formación de nuevos enlaces covalentes entre las moléculas de PMMA generando una red densa de cadenas (*cross-linking*) lo cual aumenta la estabilidad del compuesto. Tradicionalmente, el polímero se seca para eliminar el agua que pudiera haber quedado ocluida y principalmente el exceso de solvente para evitar que las máscaras empleadas como pantallas del haz de electrones se adhieran al film. También puede ocurrir que a temperaturas relativamente altas de secado (> 100 °C) el PMMA comience a sufrir rupturas de cadenas aumentando la sensibilidad a los electrones [51]. Otra posibilidad es que en aquellas muestras que no recibieron tratamiento térmico en estufa, al ser expuestas al haz de electrones, se produzca un curado local que aumente la estabilidad del film frente al revelador sólo en las zonas irradiadas.

Más allá de los fundamentos, esta dualidad positiva/negativa del PMMA abre la posibilidad de preparar dos tipos de arreglos. Si se emplea la *e-resist* negativa se pueden fabricar arreglos donde el metal M1 de los microelectrodos sea del material del sustrato, mientras que M2 será el metal depositado sobre las regiones expuestas del primero. Si se emplea la *e-resist* positiva pueden obtenerse arreglos del metal M1 depositados sobre la

superficie del metal M2 del sustrato. De ahí que estas dos posibles vías son descriptas por separado.

- Películas de PMMA sin tratamiento térmico (*e-resist* negativa): Sobre el sustrato cubierto con la película de PMMA sin curado térmico se coloca la malla metálica que actúa como máscara. En este caso se empleó una malla de acero inoxidable de 200 mesh, la cual fue sujeta al sustrato desde los bordes con cinta adhesiva para evitar que se desplace durante la fabricación y asegurar que quede bien asentada sobre la superficie. Luego el sustrato enmascarado con la malla metálica es introducido en la cámara del instrumento SEM. La exposición a electrones se realiza en las condiciones de adquisición de imágenes (voltaje de aceleración: 15 KeV), enfocando la superficie del polímero en la mínima magnificación (360×), como se muestra en la Figura IV.13-a, y moviendo la muestra cada 40 s a un nuevo cuadrante hasta completar el arreglo. Este tiempo es suficiente para modificar la solubilidad del polímero haciéndolo insoluble en las soluciones de revelado. Los electrones solamente alcanzan la superficie del sustrato a través de la luz de la malla, mientras que el entramado protege al polímero de la degradación producida por los mismos. El revelado completo se realiza sumergiendo los sustratos en Metilisobutilcetona (MIBK) – Alcohol Isopropílico (IPA) 1:3 por 1 min, enjuagando primero en IPA por 1 min y luego repetidamente con agua tridestilada y finalmente secando con aire caliente. El resultado de este proceso puede verse en las micrografías SEM de electrones retrodispersados mostradas en la Figura IV.13, donde se detecta el metal del sustrato con mayor brillo por el mayor peso atómico respecto a los cuadrados todavía cubiertos con el polímero.

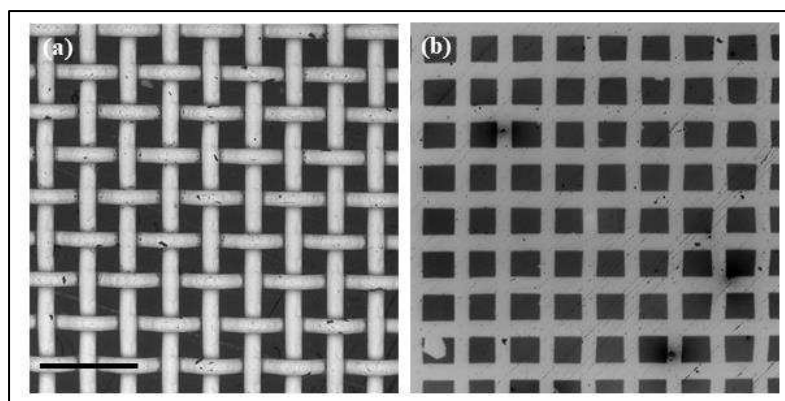


Figura IV.13. Micrografías SEM de un sustrato con PMMA y malla metálica (a) y arreglo revelado (b). Barra de escala: 300 μm .

Posteriormente, el metal M2 se electrodeposita sobre el tramado expuesto en forma potenciostática en una celda de tres electrodos. Las condiciones de electrodeposición varían para cada metal. Finalmente los cuadrados de PMMA insolubles se disuelven en MIBK pura sonicando por 30 minutos. De esta manera, habiendo usado la malla metálica indicada, se obtuvieron arreglos ordenados de micro-cuadrados de metal M1 (del soporte) de $\sim 85 \mu\text{m}$ de lado, separados por un tramado de electrodepósito de metal M2 de $\sim 45 \mu\text{m}$ de ancho. Una de las ventajas de este método es la posibilidad de fabricar arreglos de grandes dimensiones en poco tiempo. Particularmente, la Figura IV.14 muestra un arreglo M1/M2 de Au/Rh que tiene un área total de 30 mm^2 y demandó un tiempo de fabricación de 90 min (mayormente usado para la exposición a los electrones).

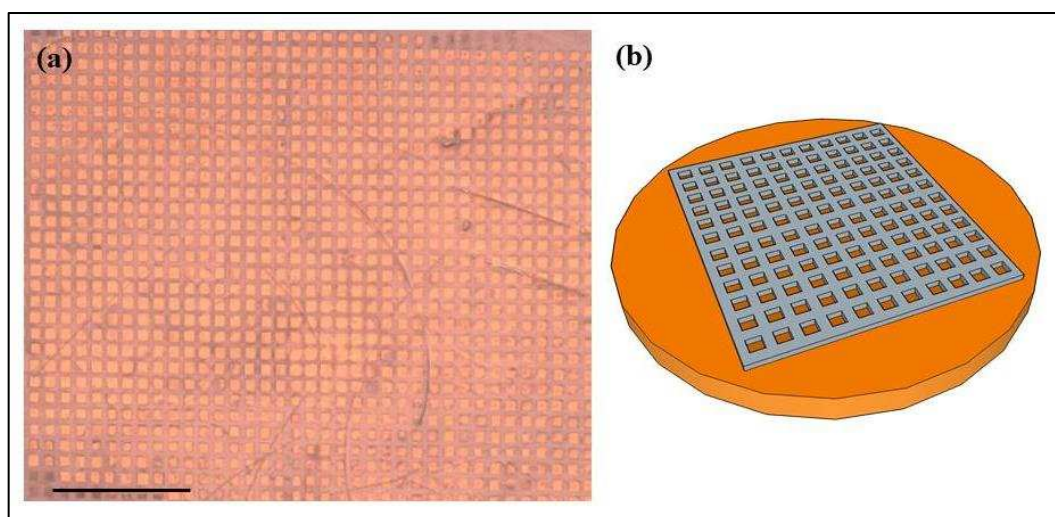


Figura IV.14. Fotografía óptica (a) y esquema (b) de un arreglo Au/Rh. Barra de escala: 1 mm.

Por otra parte, puede notarse en las Figuras IV.15 y IV.16 que la interfase entre ambos metales queda bien definida y acotada y, como muestran los espectros EDS obtenidos en cada región, no existen evidencias de deposición de Rh fuera de la zona del entramado. Cabe mencionar que los espectros EDS tomados en todos los arreglos estudiados no mostraron señales detectables de C lo cual indica la remoción total del polímero con el método de limpieza elegido.

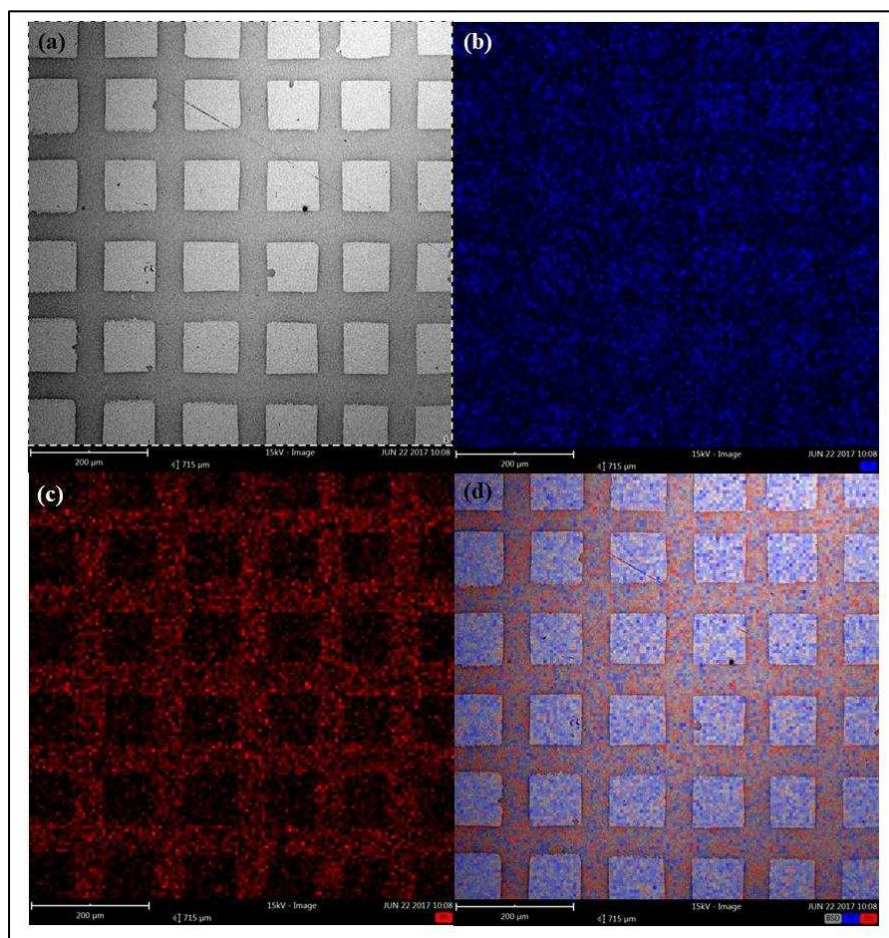


Figura IV.15. Micrografía SEM de electrones retrodispersados (a) y mapeo elemental de Pt (azul) (b) y de Rh (rojo) (c) y combinado (d) de un ensamble de Pt/Rh. Condiciones de electrodeposición de Rh: E_{dep} ; $t_{dep} = -50$ mV vs. Ag/AgCl, 120 s. Barra de escala: 200 μ m.

La calidad de la juntura y la definición de la separación que presenten ambas fases están principalmente determinadas por las condiciones de electrodeposición. En las Figuras IV.16, IV.17 y IV.18 se observan interfases de diferentes arreglos fabricados con distintos valores de E_{dep} y t_{dep} . Los potenciales y tiempos de deposición deben ser tales que produzcan un depósito liso y compacto con un factor de rugosidad bajo. En la Tabla IV-1 se detallan los valores utilizados que han resultado apropiados para tal fin.

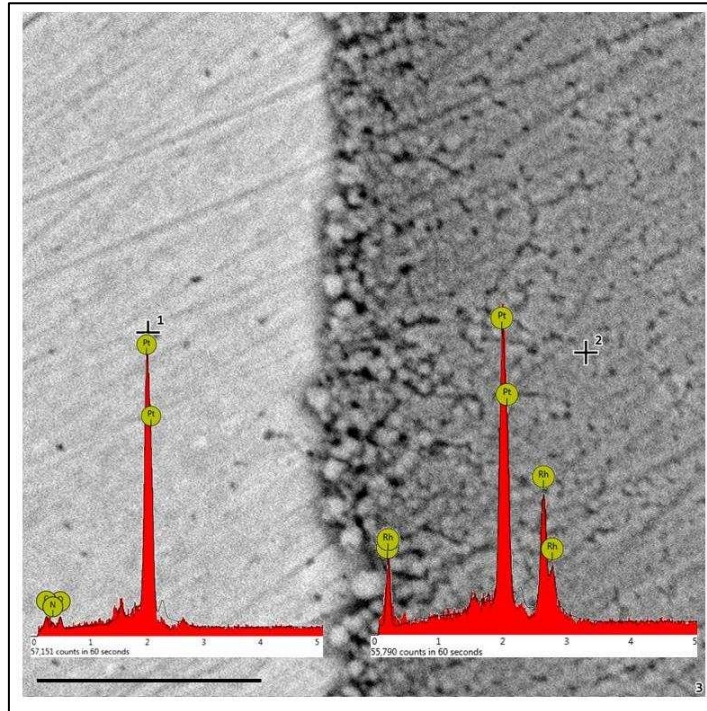


Figura IV.16. Micrografía SEM de la juntura Pt/Rh y los espectros correspondientes a cada zona.
 Condiciones de electrodeposición de Rh: E_{dep} ; $t_{dep} = -50$ mV, 120 s. Barra de escala: 3 μ m.

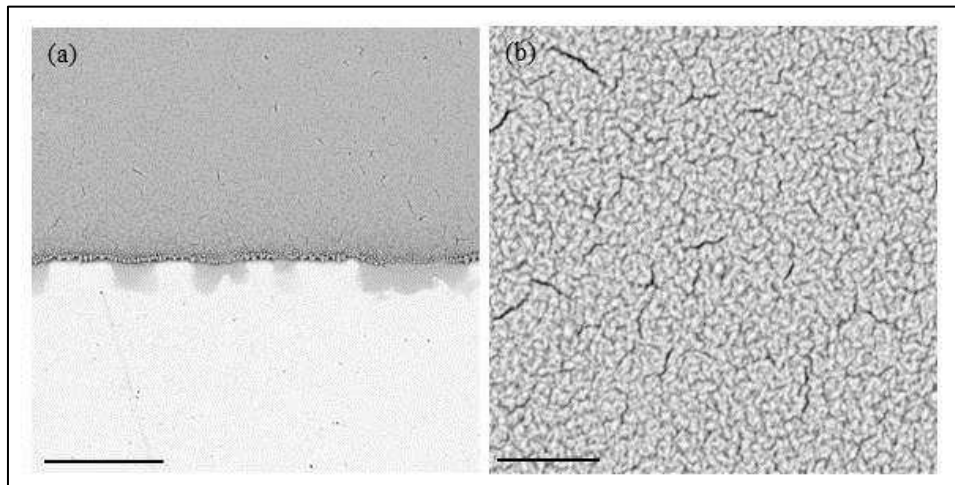


Figura IV.17. Micrografías SEM de juntura de Pt(abajo)/Rh(arriba) (a) y electrodeposición de Rh en un ensamble de Pt/Rh (b). E_{dep} ; $t_{dep} = -75$ mV vs. Ag/AgCl, 200 s. Barras de escala: (a) 20 μ m, (b) 2 μ m.

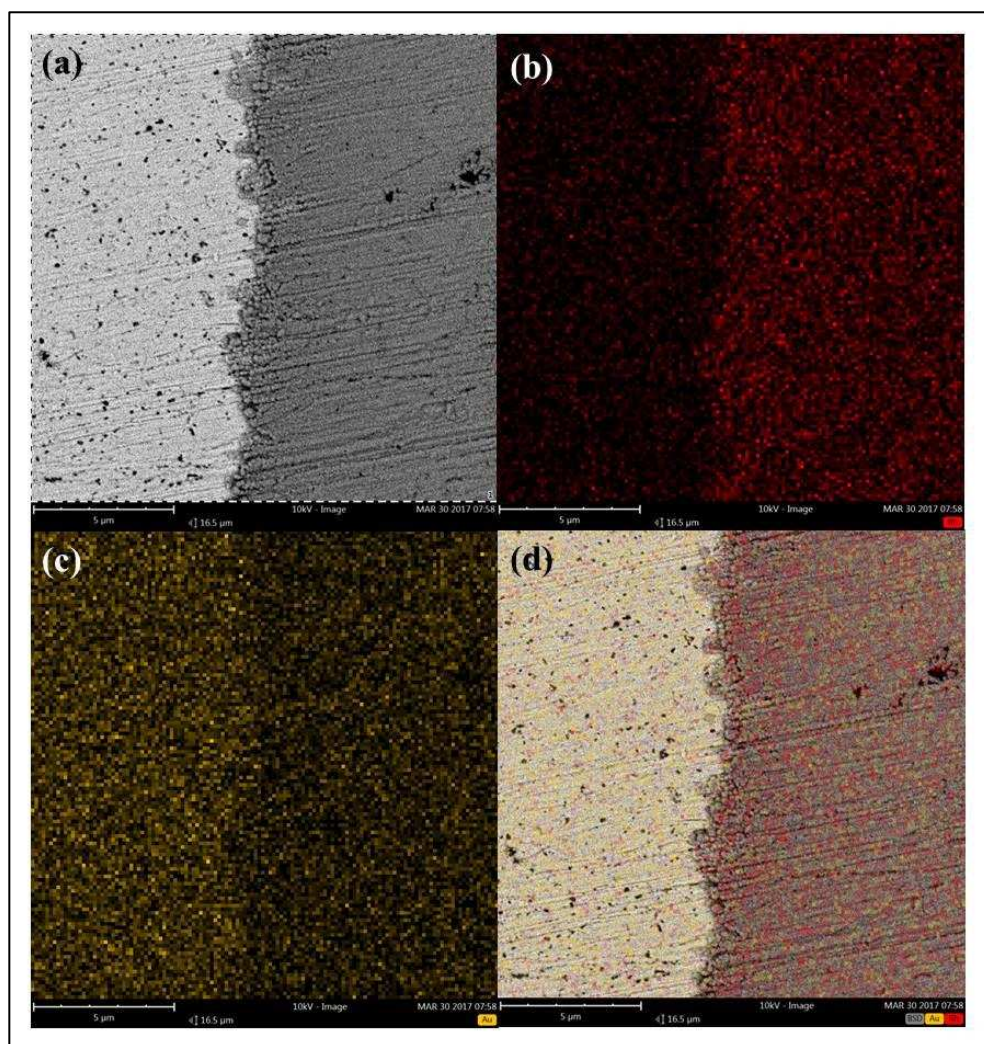


Figura IV.18. Micrografía SEM de electrones retrodispersados (a) y mapeo elemental de Rh (rojo) (b), Au (amarillo) (c) y combinado (d) de la juntura de un ensamble de Au/Rh en la configuración de islas.

Barra de escala: 5 μm .

Metal	$E_{\text{dep}}(\text{vs. Ag/AgCl})$ [V]	t_{dep} [s]	f_{R}^{Mk}
Au en Pt/Au	0,7	120	2,8-3,5
Rh en Pt/Rh y Au/Rh	-0,05	120	5,2-7,7
Pt en Au/Pt	0,35	120	2,9

Tabla IV-1. Condiciones óptimas de deposición para la obtención de depósitos lisos en la fabricación de arreglos bimetálicos por MAEBL.

Cabe destacar las múltiples ventajas que presenta esta variante en particular del método MAEBL. En primer lugar, y como se sugirió anteriormente, los tiempos de fabricación son más cortos respecto a los de otros métodos, pudiéndose realizar un arreglo de grandes de dimensiones ($\sim 0,63 \text{ cm}^2$) en menos de 80 minutos. En segundo lugar, pero no menos importante, se puede mencionar la versatilidad de la técnica en cuanto a la geometría del arreglo, la cual está determinada por las características de la malla. En el mercado existen una gran variedad de mallas metálicas para tamices con diferentes mesh y grillas para TEM con diferentes diseños y tamaño de luz.

- Películas de PMMA con tratamiento térmico (*e-resist* positiva): La aplicación de un tratamiento térmico a 120°C por 30 min produce la deshidratación del PMMA y evapora el exceso de solvente. Esto permite obtener una película de PMMA mecánicamente firme y lisa. Ante la exposición al haz de electrones la misma actúa como *e-resist* positiva. Estos dos aspectos abren la posibilidad de fabricar arreglos en los que los microelectrodos de metal M1 puedan ser depositados y evaluados frente a la reacción de interés sin exponer las juntas bimetalicas M1/M2, estando rodeados de PMMA. Esto es sumamente atractivo para los estudios que se realizan en esta Tesis ya que permite obtener la respuesta del electrodo en ausencia de efectos sinérgicos a través de las juntas, la cual puede ser contrastada con la respuesta del mismo electrodo luego de retirar la membrana de PMMA. Particularmente en el caso en que M2 sea prácticamente inactivo (como es el caso del Au frente a la *hor*), las diferencias observadas en ambas respuestas indica de manera directa la presencia de corrientes electrocatalíticas en las juntas (ya que el transporte de masa es idéntico en ambos electrodos). Ante ello, se optimizó la aplicación del método MAEBL empleando películas de PMMA tratadas térmicamente.

Como se puede apreciar en el esquema de la Figura IV.19, el procedimiento es muy similar al descrito anteriormente, aunque se incorpora un nuevo paso de curado térmico del polímero posterior al *spin-coating*. En este caso, las máscaras empleadas fueron grillas TEM, particularmente las que consisten en un arreglo de hexágonos de $19 \mu\text{m}$ de ancho (lado a lado) y $6 \mu\text{m}$ de distancia inter-hexágono, abarcando un área de $0,0314 \text{ cm}^2$. La exposición de la muestra enmascarada al haz de electrones en cada cuadrante se realiza por 10 min, llegándose a completar un arreglo sobre todo el área de la grilla en 90 min.

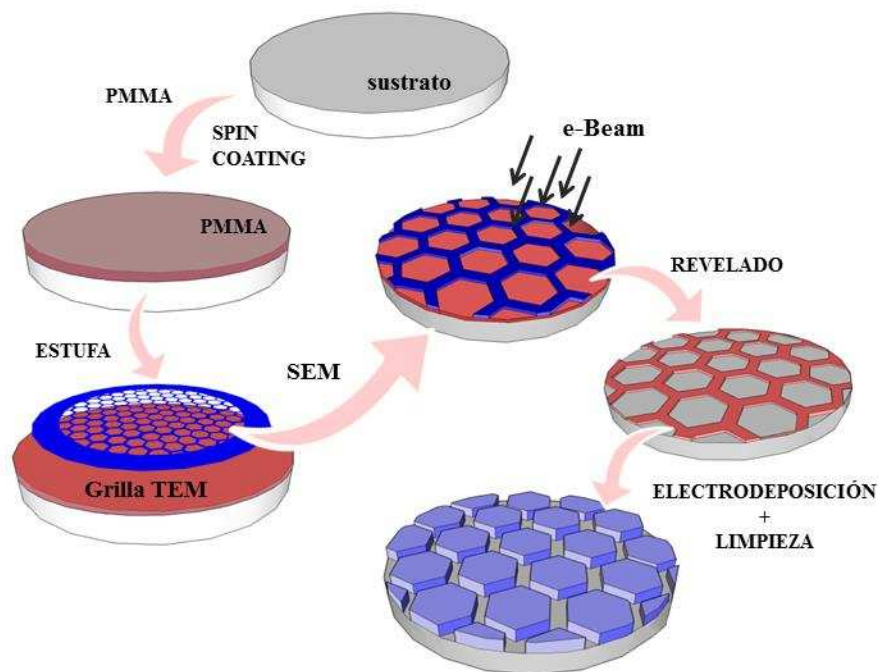


Figura IV.19. Esquema de fabricación de arreglos ordenados de micro-hexágonos.

En este caso, durante el revelado en solución de MIBK-IPA 1:3 por 1 min se remueve el polímero que fue expuesto a los electrones, es decir los hexágonos, quedando una red de PMMA similar a un panel de abejas firmemente pegada al sustrato. En este punto se obtiene un electrodo que está constituido por un arreglo de micro-hexágonos embutidos en una matriz aislante e inerte de PMMA curado, como se puede apreciar en las micrografías de la Figura IV.20. La electrodeposición de un segundo metal se realiza en las mismas condiciones descritas anteriormente, pero procede solamente en los hexágonos. Finalmente, cuando se requiere la eliminación de la red hexagonal de PMMA, esta se logra mediante sonicación en MIBK pura por 30 min.

En la Figura IV.21 se muestran dos típicos arreglos bimetálicos M1/M2 obtenidos por este método, uno de Rh/Au (a) y otro de Pt/Au (b). Estas fotografías indican una excelente fidelidad en el proceso de copia de la geometría de la grilla TEM usada. Cada arreglo completo ocupando todo el disco de 2 mm de diámetro contiene ~ 4175 micro-hexágonos, lo que conduce a una densidad de ~ 1329 hex/mm² y su área representa el 58 % de la superficie ($f_G^{MI} = 0,58$). La longitud aparente de la junta bimetálica (l_j) resulta $l_j \cong 38$ cm, de manera que su vez su relación con el perímetro total del disco ($P = \pi \times 0,2$ cm = 0,63 cm) resulta $l_j/P \cong 60$.

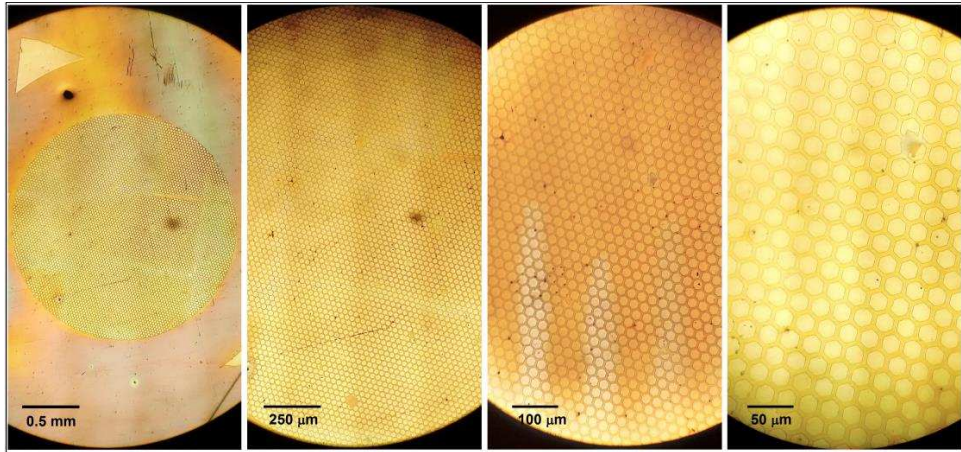


Figura IV.20. Micrografías ópticas de la red hexagonal de PMMA sobre un sustrato de Au.

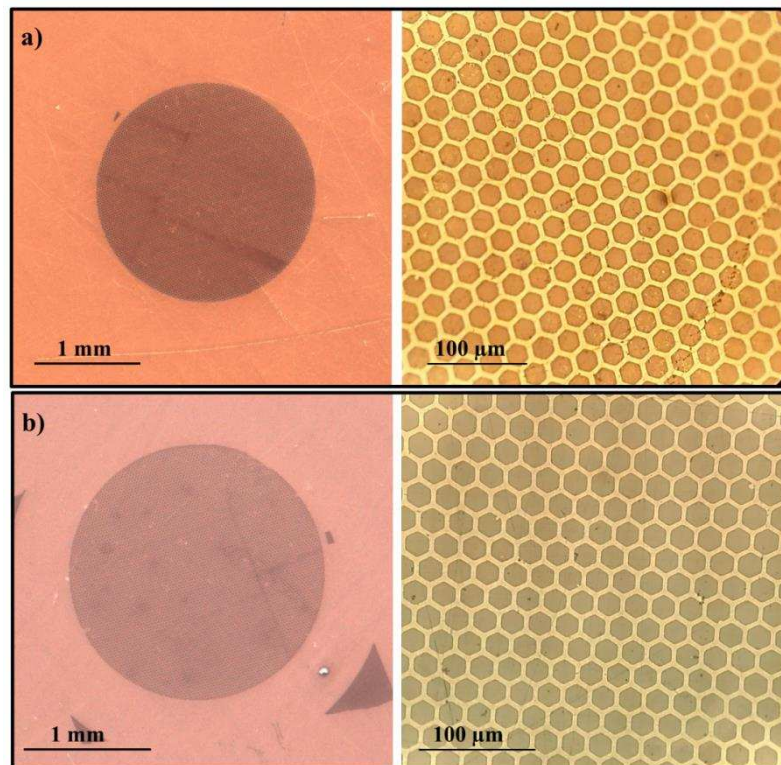


Figura IV.21. Micrografías ópticas de arreglos de micro-hexagonos de Rh/Au (a) y Pt/Au (b) realizados por EBL.

Asimismo, las imágenes SEM tales como las que se muestran en la Figura IV.21 indican una muy buena definición de las juntas, con una morfología similar a la de todo el depósito (a diferencia de los arreglos anteriores). Esto sugiere la ausencia de una mayor densidad de corriente en los bordes, lo cual probablemente esté asociada a la disposición

geométrica de los micro-hexágonos. Más aun, los mapeos elementales de las Figuras IV.23 y IV.24 muestran el excelente confinamiento de los metales electrodepositados y la estabilidad de la red polimérica durante estas electrodeposiciones.

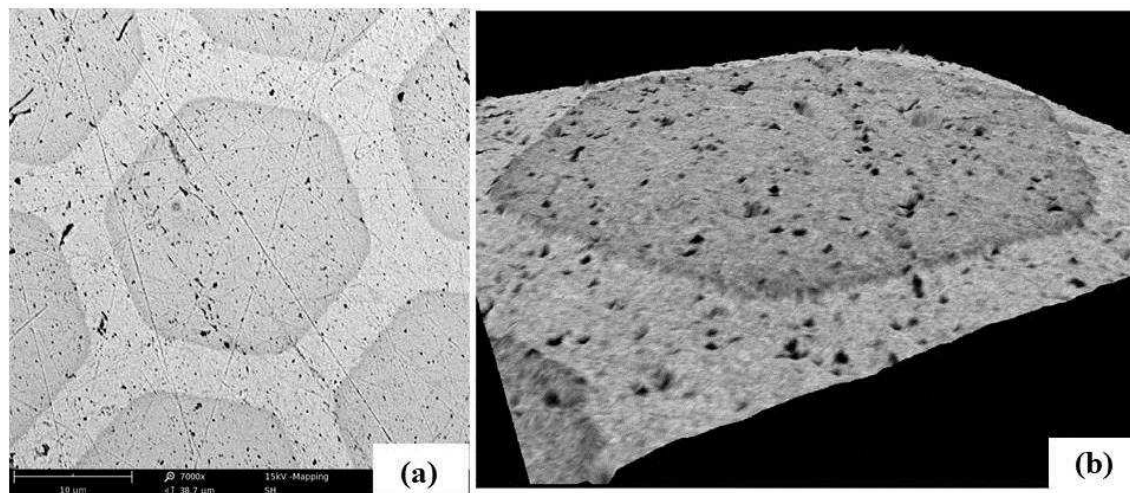


Figura IV.22. Imagen SEM (a) y reconstrucción 3D de una imagen SEM (b) de micro-hexágonos de Rh electrodepositados sobre una superficie de Au mediante el método MAEBL. Barra de escala en (a): 10 μm.

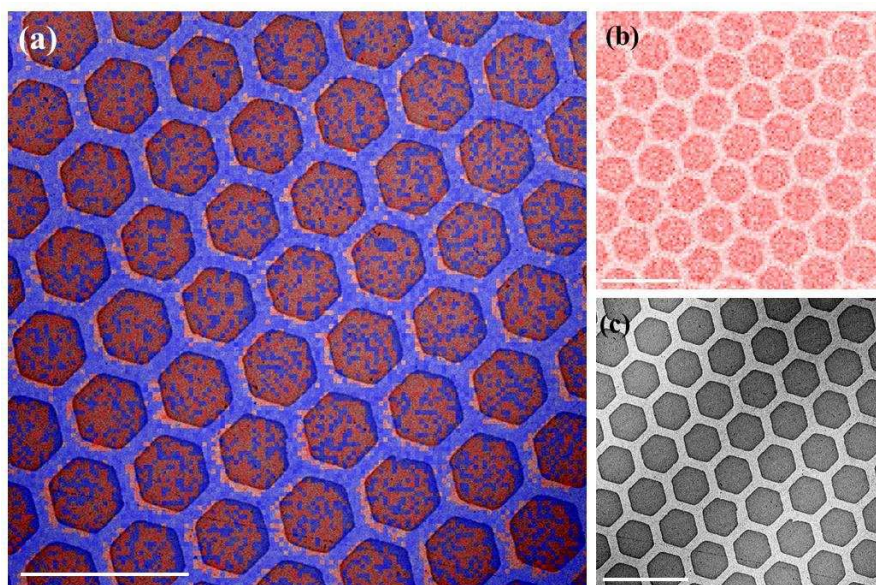


Figura IV.23. Mapeo elemental de un ensamble de micro-hexágonos de Rh/Pt: (a) Combinado, (b) Rh (rojo), (c) micrografía SEM. Barra de escala: 50 μm.

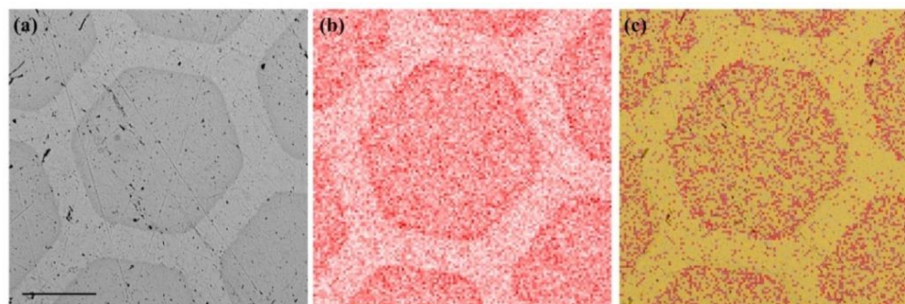


Figura IV.24. Micrografía SEM (a) y mapeo elemental de Rh (rojo) (b) y combinado (amarillo = oro) (c) de un ensamble de micro-hexágonos de Rh/Au. Barra de escala: 10 μm .

Un aspecto que recibió especial atención fue el estudio de la conducta electroquímica limitada por transporte de masa de estos electrodos micro-estructurados, a través del análisis de la dependencia de la corriente límite para la electro-oxidación de FcMeOH con la velocidad de rotación registradas en un EDR. Esta dependencia fue medida en el arreglo hexagonal de Pt o Rh antes ($i_{L,arreglo}$) y después ($i_{L,disco}$) de remover la película micro-estructurada de PMMA. Así, la Figura IV.25 muestra las dependencias corriente-potencial completas medidas sobre un EDR de Rh/Au con (a) y sin (b) la película de PMMA, mientras que la Figura IV.26 indica con símbolos las dependencias $i_L(\omega)$ obtenidas de éstas.

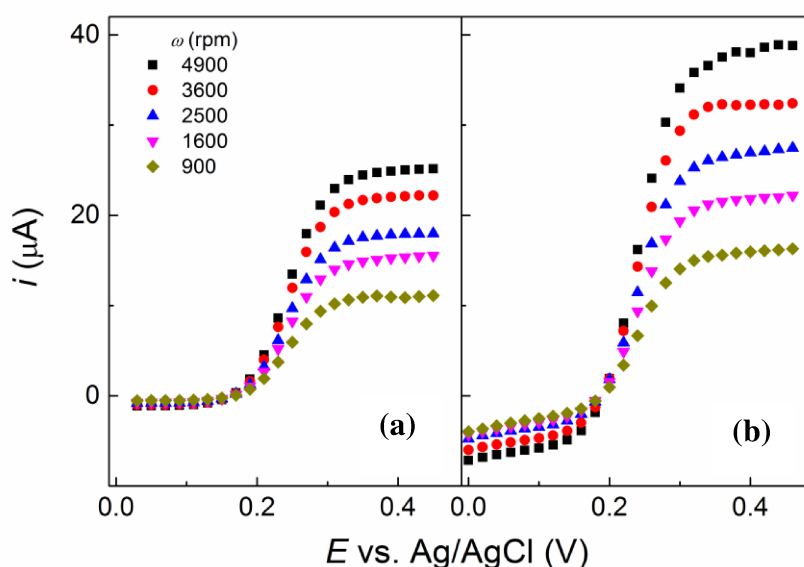


Figura IV.25. Curvas de polarización corriente (i) vs. potencial (E) para la oxidación de FcMeOH medida en un EDR (diámetro: 2 mm) de Rh/PMMA (a) y de Rh/Au (b) a diferentes velocidades de rotación (ω) en solución de FcMeOH 1 mM – Na_2SO_4 0,1 M.

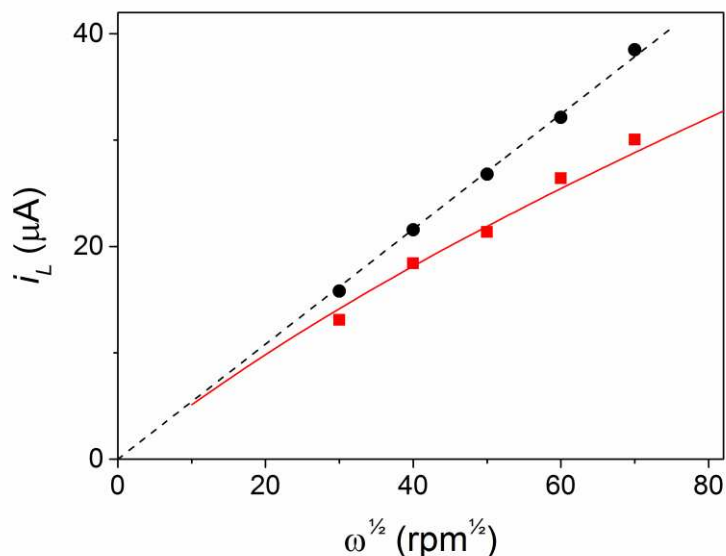


Figura IV.26. Dependencias de la corriente límite para la oxidación de FcMeOH con ω en el EDR arreglo de Rh/Au testado en la Figura IV.24 antes (cuadrados: $i_{L,arreglo}$) y después (círculos: $i_{L,disco}$) de remover la película micro-estructurada de PMMA. Línea punteada: Ajuste de la dependencia $i_{L,disco}(\omega)$ con la ec. de Levich (pendiente: $0,54 \mu\text{A rpm}^{-1/2}$). Línea continua: Ajuste de la dependencia $i_{L,arreglo}(\omega)$ con la ec. de Tabla II-3- caso (1) ($r_D = 8,9 \mu\text{m}$ y $f_G^{MI} = 0,49$).

Dado que la cinética de oxidación de FcMeOH sobre la mayoría de los materiales conductores es rápida, la conductas de los EDRs arreglos de Pt/Au y de Rh/Au son similares a las de un EDR conductor continuo donde se cumple la ec. de Levich ($i_{L,disco}/A_G = B\omega^{1/2}$) [52]. Esto se verificó mediante el ajuste de los datos $i_{L,disco}(\omega)$ con esta ecuación (línea punteada), resultando una pendiente de $5,4 \times 10^{-7} \text{ A rpm}^{-1/2}$, la cual conduce a un valor $B = 1,72 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, muy cercano al valor esperado $B \cong 1,6 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ que se calcula con los parámetros de la solución de FcMeOH 1 mM [53]. Por otra parte, como la película de PMMA es aislante, la respuesta del EDR de Rh/PMMA es sensible al valor de f_G^{MI} , y tendría que responder a la ecuación $i_{L,arreglo}(\omega)$ desarrollada para este tipo de configuración de EDR. Así, al ajustar esta dependencia experimental con la ecuación propuesta por N.S. Georgescu y D.A Scherson [54] indicada en la Tabla II-3- caso (1) empleando el valor de B obtenido sobre el mismo electrodo sin PMMA, se obtiene la línea continua, correspondiente a valores de $R_{ND} = 8,9 \mu\text{m}$ y $f_G^{MI} = 0,49$ (que implica una distancia centro a centro entre micro-hexágonos de $25,5 \mu\text{m}$). La calidad del ajuste es

aceptable, teniendo en cuenta que el modelo fue desarrollado para micro-discos [54] y los parámetros geométricos obtenidos son sólo ligeramente diferentes a los determinados de las micrografías ópticas y SEM (apotema $\cong 9,5 \mu\text{m}$, $f_G^{MI} \cong 0,58$). Estas pequeñas diferencias pueden ser causadas por varios factores, tales como desviaciones del arreglo ideal causadas por defectos, leves cambios de las dimensiones de la película micro-estructurada de PMMA en solución, diferencias previamente indicadas entre el modelo y el sistema real, entre otras. A pesar de ello, la descripción de los datos experimentales alcanzada con esta ecuación es más que satisfactoria y demuestra la potencialidad de uso de estos electrodos para los estudios encarados en esta Tesis.

IV.4. Estudios de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) sobre arreglos ordenados bimetalicos

IV.4.a. Consideraciones generales

Los arreglos ordenados bimetalicos M1/M2 (donde M1 o M2: Pt, Rh, Au) fabricados por los dos métodos descritos en las secciones anteriores fueron evaluados como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*), tanto en medio ácido como en medio alcalino. Para ello los mismos fueron montados en una configuración de electrodo de disco rotante (EDR) tal como se describe en el Anexo, y la *hor* fue analizada sobre los mismos mediante curvas de polarización *corriente (i) vs. sobrepotencial (η)* medidas a diferentes velocidades de rotación (ω). La interpretación de estas curvas de polarización en el marco del mecanismo cinético de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) aplicada a la rama anódica se realizó empleando las ecuaciones descritas en el Cap. II (Sección 3), según el caso. Este análisis apuntó a detectar cambios en las respuestas $i(\eta)$ ante la presencia de extensiones significativas de las juntas intermetálicas, las cuales podrían afectar la misma ya sea por causar modificaciones de la actividad electrocatalítica de uno o de ambos componentes o por generar una nueva región de reacción en la que el mecanismo procede a través de rutas diferentes a las de los metales puros. En este contexto, la hipótesis principal sobre la que se basa este análisis es que, de existir modificaciones cinéticas de los metales puros inducidas por las juntas, deberían detectarse mediante ajuste de las curvas experimentales $i(\eta)$ variaciones de los parámetros cinéticos y de

adsorción de la HER en los metales involucrados. No obstante, si los cambios de las respuestas $i(\eta)$ se producen por la aparición de una nueva región activa (la junta y sus alrededores), al no estar ésta incluida en el modelo cinético usado para los ajustes deberían surgir indicadores que manifiesten la incapacidad del modelo para describir estas respuestas. De verificarse esta última situación, la herramienta más apropiada para detectar de una manera directa la contribución de la junta bimetalica a la respuesta global es mediante el formalismo de la corriente de exceso [55], calculada empíricamente por sustracción de las corrientes verificadas sobre los metales puros a la corriente del electrodo bimetalico.

Cualquiera sea la causa de los potenciales cambios en las respuestas experimentales $i(\eta)$, es importante conocer las respuestas frente a la HER (particularmente frente a la *hor*) de los metales puros (Pt, Rh, Au) en las mismas condiciones experimentales bajo las cuales se estudian los electrodos bimetalicos. De ahí que como primer paso se describirá y analizará el comportamiento de estos electrodos metálicos puros, para luego avanzar con el análisis sobre los electrodos bi-componentes.

IV.4.b. La *hor* sobre electrodos metálicos puros de Pt, Rh y Au

-Electrodo de Platino:

Probablemente el metal más estudiado frente a la HER es el Pt. Particularmente ya se han reportado los parámetros cinéticos del mecanismo completo de la HER en distintos medios ácidos [56,57], aunque no hay reportes similares de estudios completos en medio alcalino. A pesar de ello aun existen leves discrepancias en los valores reportados de algunos parámetros (por ejemplo los de la etapa de Heyrovsky) [58,59], que pueden ser causadas por la sensibilidad de la configuración de electrodo empleada en cada estudio.

En primer lugar, la Figura IV.27-a muestra los voltogramas en medio ácido (I) y básico (II) de los electrodos de Pt analizados en este trabajo. Los mismos presentan las características propias del platino, con la región de adsorción y desorción de H entre 0,05 y 0,4 V (que permite la estimación del área real), comienzo de la formación del óxido a *ca.* 0,8 V (*ca.* 0,6 V en medio básico) y de reducción del mismo a alrededor de 0,78 V en el barrido catódico. Las características geométricas de estos electrodos se indican en la Tabla IV-2.

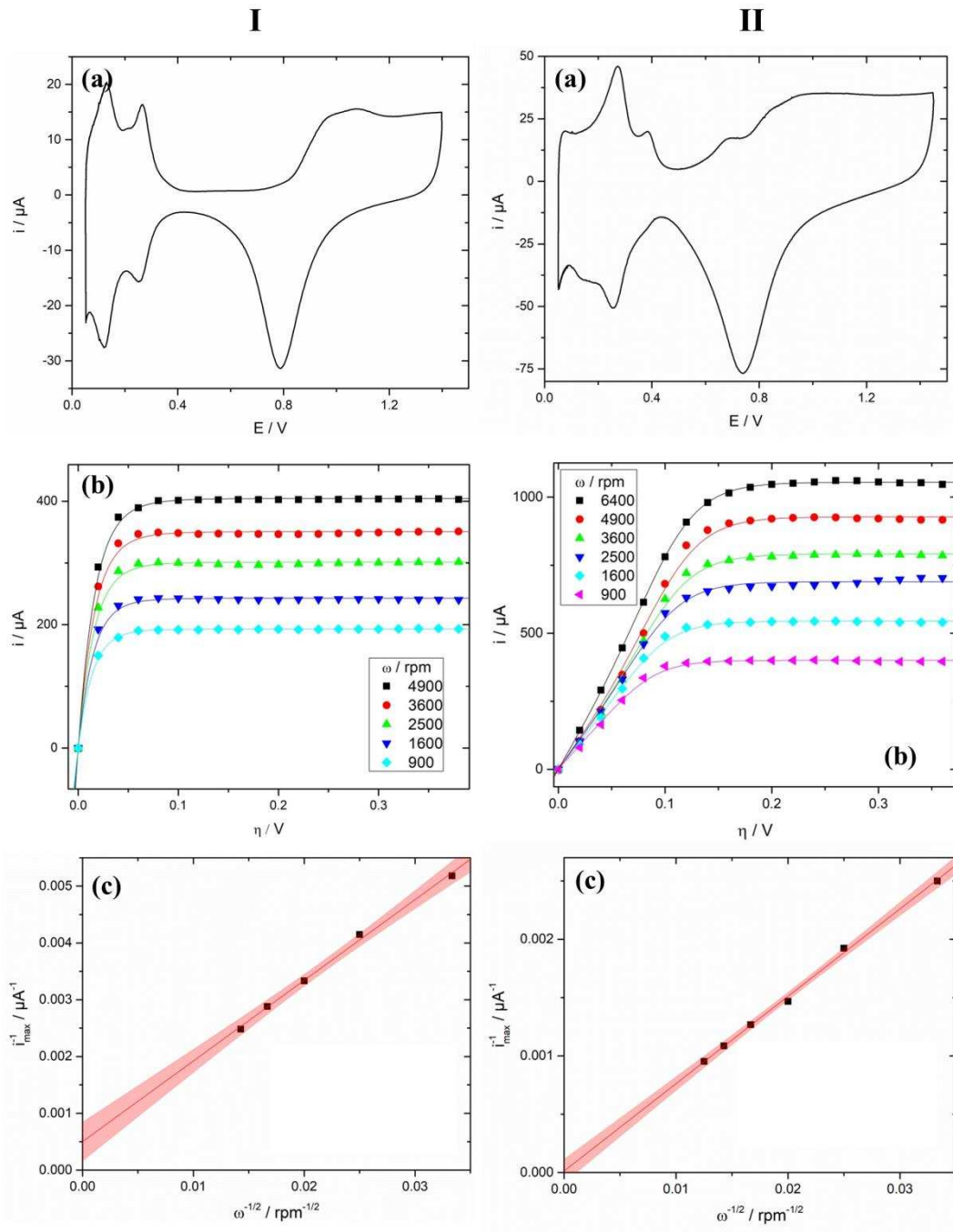


Figura IV.27. Resultados de la evaluación de EDRs de Pt en medio de H_2SO_4 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N_2 ; $v=0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

<i>EDR de Pt en H₂SO₄ 0,5 M saturado con H₂ (1 atm)</i>						
<i>$j_k = i_k/A_G = 0,0582 \text{ A cm}^{-2}$; $B = 8,83 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$</i>						
<i>Parámetros geométricos</i>	ω (rpm)	v^e_V	v^e_H	v^e_T	θ	u/RT
<i>$r_{EDR} = 1,5 \text{ mm}$ $A_G = 0,07 \text{ cm}^2$ $f_R = 2,25$</i>	4900	$2,77 \times 10^{-5}$	ins.	$1,70 \times 10^{-7}$	0,251	0,3
	3600	$1,92 \times 10^{-5}$	ins.	$1,73 \times 10^{-7}$	0,246	0,3
	2500	$2,11 \times 10^{-5}$	ins.	$1,49 \times 10^{-7}$	0,298	0,3
	1600	$2,32 \times 10^{-5}$	ins.	$1,60 \times 10^{-7}$	0,272	0,3
	900	$0,69 \times 10^{-5}$	ins.	$1,86 \times 10^{-7}$	0,215	0,3
	Valor	$1,96 \pm 0,69$ $\times 10^{-5}$	--	$1,68 \pm 0,12$ $\times 10^{-7}$	0,256 $\pm 0,03$	0,3
<i>EDR de Pt en NaOH 0,1 M saturado con H₂ (1 atm)</i>						
<i>$j_k = i_k/A_G = 0,333 \text{ A cm}^{-2}$; $B = 8,53 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$</i>						
<i>Parámetros geométricos</i>	ω (rpm)	v^e_V	v^e_H	v^e_T	θ	u/RT
<i>$r_{EDR} = 2,2 \text{ mm}$ $A_G = 0,15 \text{ cm}^2$ $f_R = 2,52$</i>	6400	$5,02 \times 10^{-9}$	ins.	$10,5 \times 10^{-7}$	0,220	0,3
	4900	$4,08 \times 10^{-9}$	ins.	$10,4 \times 10^{-7}$	0,225	0,3
	3600	$3,95 \times 10^{-9}$	ins.	$9,68 \times 10^{-7}$	0,251	0,3
	2500	$3,87 \times 10^{-9}$	ins.	$10,1 \times 10^{-7}$	0,234	0,3
	1600	$3,69 \times 10^{-9}$	ins.	$8,67 \times 10^{-7}$	0,291	0,3
	900	$3,46 \times 10^{-9}$	ins.	$9,25 \times 10^{-7}$	0,268	0,3
Valor	$4,01 \pm 0,49$ $\times 10^{-9}$	--	$9,77 \pm 0,53$ $\times 10^{-7}$	0,248 $\pm 0,02$	0,3	

Tabla IV-2. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs de Pt. $\alpha = \lambda = 0,5$; v^e_i en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. (ins. = insensible)

La Figura IV.27-b muestra las curvas de polarización $i(\eta)$ experimentales (símbolos) para la *hor* medidas sobre EDRs de Pt. Se observa que, tanto en medio ácido como básico, para $\eta > 0,1$ V la corriente alcanza un valor límite constante (i_{max}) que depende de la velocidad de rotación (ω). Cabe remarcar que el valor de i_{max} sería idéntico al valor de corriente límite difusional ($i_{L,a} = BA_G\omega^{1/2}$, donde B es la constante de Levich [60]) sólo en el caso en que la ruta de Volmer-Heyrovsky proceda a una velocidad significativa ya a bajos sobrepotenciales [61]. Si esto no ocurre (como en el caso de Pt y Rh), la dependencia i_{max} vs. ω responde a la ec. (II.7). Por lo tanto, de la regresión lineal de las dependencias i_{max}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ mostradas en la Figura IV.27-c es posible por una parte verificar la existencia y determinar el valor de una ordenada al origen finita (i_k^{-1}) y, por otra parte, calcular el valor de B a partir de la pendiente de la recta. Los valores de estos parámetros obtenidos de la regresión lineal se indican en la Tabla IV-2, resultando comparables a los reportados en estudios previos realizados en condiciones similares [56,57]. Las dependencias $i(\eta)$ fueron ajustadas con la ec. (II.6) aplicada a un EDR continuo considerando los valores de i_k previamente calculados y su relación con los parámetros cinéticos vía la ec. (II.7). Las curvas teóricas que resultaron de estos ajustes se muestran en líneas continuas en la Figura IV.27-b, y los respectivos parámetros cinéticos obtenidos se detallan en la Tabla IV-2. Es importante remarcar que los ajustes realizados a las distintas velocidades de rotación condujeron a valores de parámetros cinéticos muy similares, pudiéndose calcular un promedio de cada uno de ellos. En el análisis realizado en medio ácido estos parámetros resultaron del orden de los valores previamente reportados para Pt [56,57], aunque en este caso los ajustes fueron insensibles a v^e_H . Esto es entendible teniendo en cuenta que para detectar la ruta de Heyrovsky sobre Pt se requiere trabajar en condiciones de muy altas velocidades de transporte de masa [58]. Por otra parte, en el análisis en medio básico se comprobó un notable descenso del valor de v^e_V (no así de v^e_T), tal como es esperable según la dependencia de este parámetro con el pH [59].

-Electrodo de Rodio:

La *hor* fue recientemente estudiada sobre películas nanoestructuradas de Rh obtenidas por *sputtering* tanto en medio ácido [62] como alcalino [63], determinándose el conjunto completo de parámetros cinéticos de la HER. No obstante, en este trabajo se

efectuó un análisis de la *hor* sobre EDRs de Rh electrodepositado, también en medios ácido y básico, similar al realizado sobre Pt. En este caso cada electrodo utilizado consistió en un disco de Au con un electrodepósito compacto de Rh. Primeramente, se realizó un proceso de limpieza del soporte de Au pulido, mediante voltametría cíclica desde 0 V a 1,75 V vs. ERH en H₂SO₄ 0,5 M hasta obtener un voltagrama reproducible y característico del Au. La deposición de Rh se realizó en RhCl₃ 0,003 M + H₂SO₄ 0,5M aplicando -25 mV vs. Ag/AgCl por 2 min. Los voltagramas de estos electrodos, tanto en medio ácido y básico, se muestran en la Figura IV.28-a. Los mismos presentan las picos característicos de reducción del óxido a *ca.* 0,4 V y de adsorción de H descritos en la literatura [64,65], los cuales fueron empleados para estimar el área real. Los parámetros geométricos de estos electrodos se indican en la primera columna de la Tabla IV-3, donde puede verificarse la mayor rugosidad de estos electrodos (respecto a los de Pt previamente analizados), por tratarse de electrodepósitos.

La Figura IV.28-b muestra las curvas de polarización $i(\eta)$ experimentales (símbolos) para la *hor* medidas sobre EDRs de Rh en ambos medios a distintas velocidades de rotación. De manera similar al EDR de Pt, se observa que, tanto en medio ácido como básico, para $\eta > 0,1$ V la corriente alcanza un valor de i_{max} dependiente de ω . No obstante, en medio ácido se verifica un leve aumento de la corriente a valores de η más altos (salvo en la curva a 3600 rpm), que podría estar asociado a la ocurrencia de la ruta de Volmer-Heyrovsky. De la regresión lineal de las dependencias i_{max}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ mostradas en la Figura IV.28-c se verificó la existencia de valores de i_k^{-1} claramente medibles, y se determinaron los valores de B en ambos medios. Los valores de estos parámetros obtenidos de la regresión lineal se indican en la Tabla IV-3. Si bien estos valores resultaron comparables a los reportados en medio alcalino [63], difieren ligeramente a los reportados en medio ácido [62], particularmente en lo que respecta al valor de B . Tal como se hizo con el EDR de Pt, las dependencias $i(\eta)$ medidas en Rh fueron ajustadas con la ec. (II.6) considerando los valores de i_k previamente calculados. Las curvas teóricas que resultaron de estos ajustes se muestran como líneas continuas en la Figura IV.28-b, y los respectivos parámetros cinéticos obtenidos se listan en la Tabla IV-3. En ambos casos los parámetros cinéticos son del orden de los reportados, pero nuevamente hay una discrepancia con los valores de v_H^e , ya que de estos ajustes surgen valores menores (medio ácido) o directamente hay insensibilidad al valor (medio alcalino).

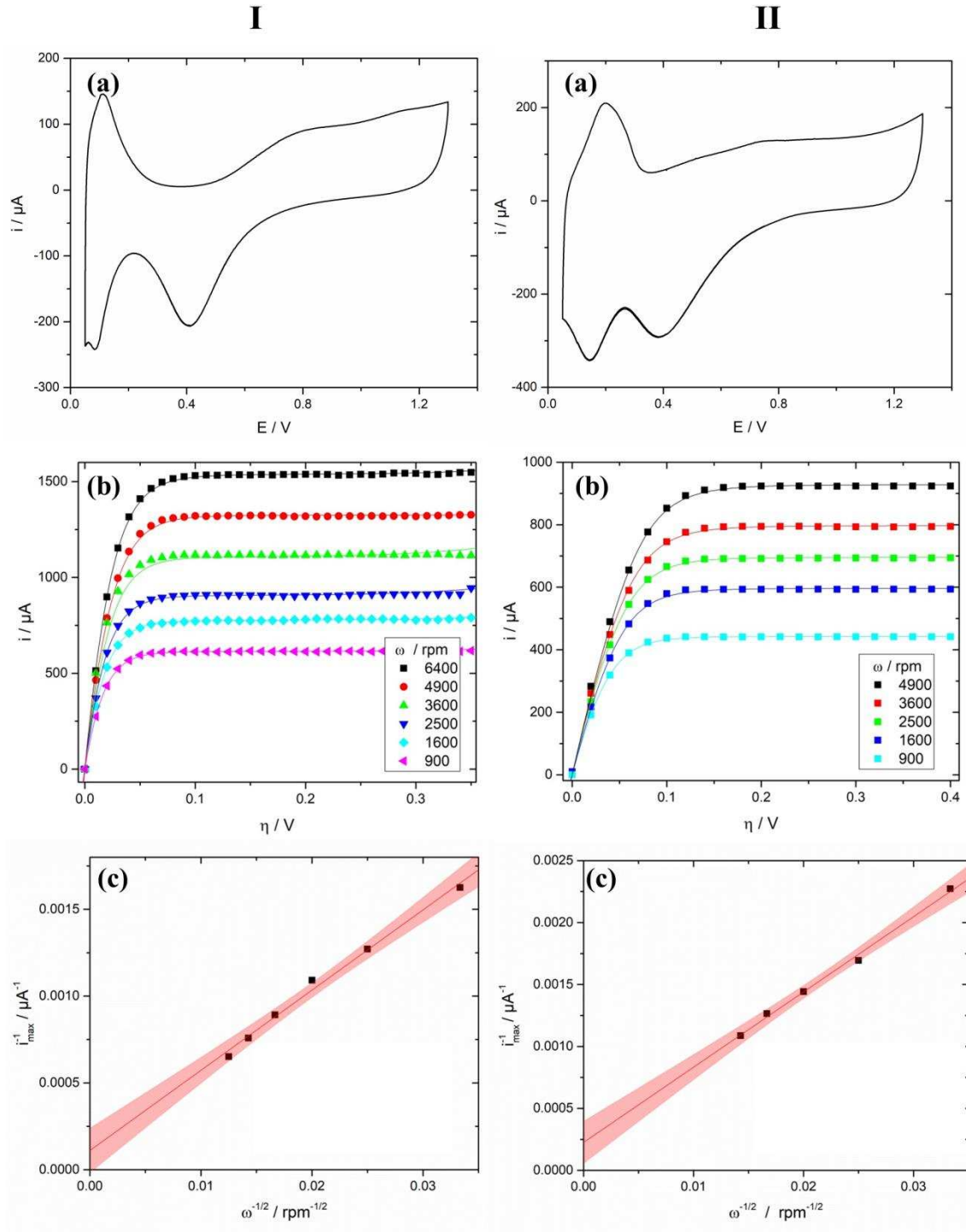


Figura IV.28. Resultados de la evaluación de EDRs de Rh en medio de H_2SO_4 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N_2 ; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

<i>EDR de Rh en H₂SO₄ 0,5 M saturado con H₂ (1 atm)</i>						
<i>$j_k = i_k/A_G = 0,0127 \text{ A cm}^{-2}$; $B = 1,27 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$</i>						
<i>Parámetros geométricos</i>	ω (rpm)	v^e_V	v^e_H	v^e_T	θ	u/RT
<i>$r_{EDR} = 2,2 \text{ mm}$ $A_G = 0,15 \text{ cm}^2$ $f_R = 7,71$</i>	6400	$3,87 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-11}$	$0,4 \times 10^{-8}$	0,479	0,56
	4900	$3,22 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-8}$	0,476	0,62
	3600	$3,23 \times 10^{-8}$	ins.	$1,5 \times 10^{-8}$	0,492	0,08
	2500	$3,84 \times 10^{-8}$	$2,16 \times 10^{-11}$	$4,5 \times 10^{-8}$	0,432	0,1
	1600	$4,13 \times 10^{-8}$	$5,06 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-8}$	0,465	0,65
	900	$4,01 \times 10^{-8}$	$3,52 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-8}$	0,464	0,4
	Valor	$3,72 \pm 0,36$ $\times 10^{-8}$	$2,44 \pm 1,63$ $\times 10^{-11}$	$1,62 \pm 1,09$ $\times 10^{-8}$	0,468 \pm 0,016	0,40 \pm 0,19
<i>EDR de Rh en NaOH 0,1 M saturado con H₂ (1 atm)</i>						
<i>$j_k = i_k/A_G = 0,00285 \text{ A cm}^{-2}$; $B = 1,04 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$</i>						
<i>Parámetros geométricos</i>	ω (rpm)	v^e_V	v^e_H	v^e_T	θ	u/RT
<i>$r_{EDR} = 2,2 \text{ mm}$ $A_G = 0,15 \text{ cm}^2$ $f_R = 9,85$</i>	4900	$2,81 \times 10^{-9}$	ins.	$7,63 \times 10^{-9}$	0,281	0,001
	3600	$2,90 \times 10^{-9}$	ins.	$7,46 \times 10^{-9}$	0,289	0,001
	2500	$2,87 \times 10^{-9}$	ins.	$9,14 \times 10^{-9}$	0,213	0,001
	1600	$2,57 \times 10^{-9}$	ins.	$7,29 \times 10^{-9}$	0,297	0,001
	900	$2,84 \times 10^{-9}$	ins.	$8,39 \times 10^{-9}$	0,246	0,001
	Valor	$2,80 \pm 0,11$ $\times 10^{-9}$	--	$7,98 \pm$ $0,66 \times 10^{-9}$	0,265 \pm 0,03	0,001

Tabla IV-3. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs de Rh. $\alpha = \lambda = 0,5$; v^e_i en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. (ins.=insensible).

-Electrodo de Oro:

Si bien la inactividad del Au para la *hor* en medio ácido es bien conocida, se verificó el comportamiento electrocatalítico de este metal en ambos medios midiendo las dependencias $i(\eta)$ a distintas velocidades de rotación, empleando un EDR de Au pulido ($r_{EDR} = 2,2$ mm; $f_R^{Au} = 2,3$). La Figura IV.29 muestra los voltagramas y curvas de polarización a las diferentes velocidades de rotación realizados en medio ácido y básico, respectivamente. En ambos casos, los valores de corriente medidos en el rango de η en el que opera la *hor* resultan muy bajos comparados con aquellos verificados en los electrodos de Pt y Rh, lo que demuestra la casi imperceptible actividad del oro en el rango de η analizado ($0,5 \text{ V} > \eta > -0,05 \text{ V}$).

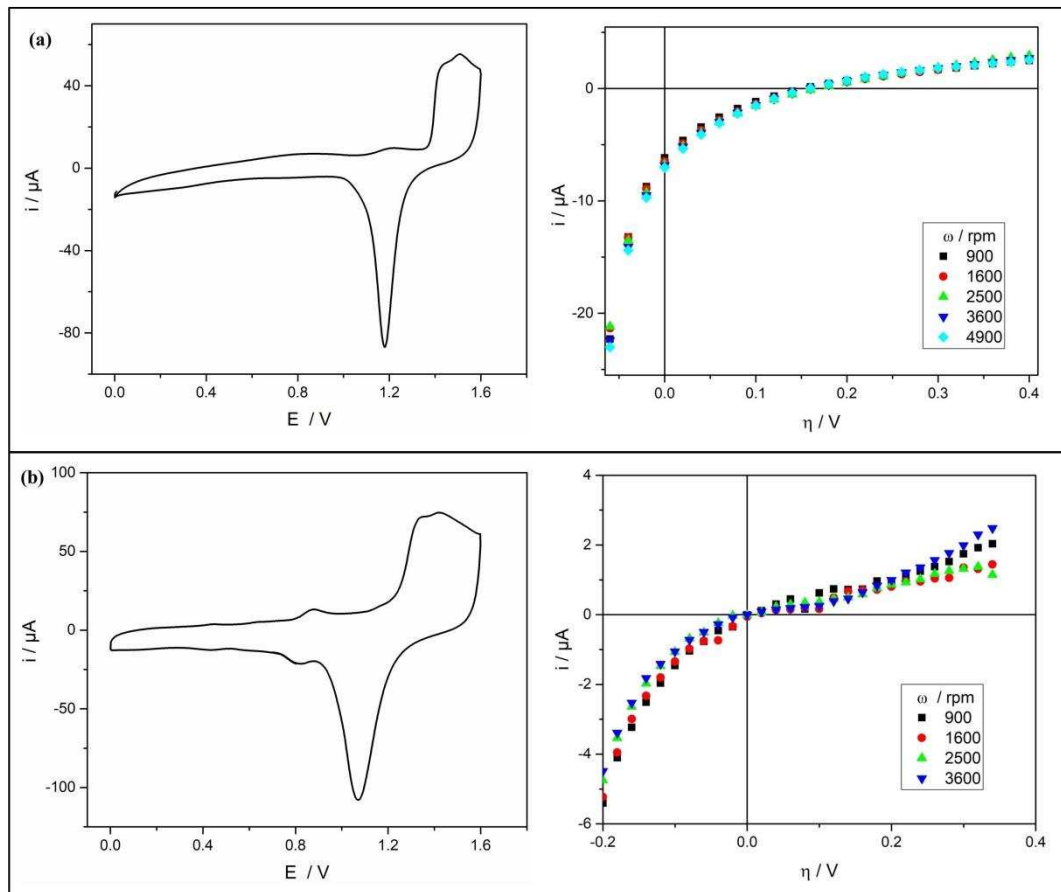


Figura IV.29. Voltagramas ($v=0,1 \text{ Vs}^{-1}$) de un EDR de Au (izquierda) y curvas $i(\eta)$ (derecha) en soluciones de H_2SO_4 0,5 M (a) y NaOH 0,1 M (b) saturadas con N_2 (izquierda) y con H_2 (derecha).

IV.4.c. Combinaciones Au-Pt: Arreglos fabricados por SECM

Se evaluaron arreglos de micro-discos de Au electrodeposados sobre sustrato de Pt (Pt/Au) mediante la técnica SECM tal como fue descrito en la Sección IV.1. No obstante, las dificultades para obtener arreglos con un gran número de discos provocaron que los electrodos fabricados por este método no resultaran muy convenientes respecto a los obtenidos por el método MAEBL, por lo cual no se profundizó el análisis de este tipo de arreglos. Sin embargo, es importante remarcar que los resultados obtenidos sobre los pocos electrodos de este tipo evaluados fueron similares a los obtenidos con arreglos preparados por el método MAEBL que se mostrarán en detalle en la siguiente sección. De todos modos, se consideró importante presentar en esta sección los resultados de un tipo de electrodo cuya conducta peculiar frente a la *hor* llamó la atención, ya que evidencia un fuerte efecto cooperativo, similar al observado en el estudio de μ -ENPs de Pt/Au. Este tipo particular de electrodo es el que se ilustra en la Figura IV.6-c (discos de $\sim 30 \mu\text{m}$ de diámetro separados $80 \mu\text{m}$), que presenta una pobre definición de la junta Au-Pt, la cual está conformada más bien por una franja de partículas de Au dispersas. Para evaluar estos arreglos frente a la *hor* en configuración de EDR los mismos fueron enmascarados con cinta autoadhesiva de PTFE con un orificio de 1 mm de diámetro para exponer sólo una fracción del arreglo. La fracción de área geométrica cubierta por los micro-discos de Au es $f_G^{MI} \cong 0,11$. Las áreas reales de los metales fueron determinadas midiendo la carga voltamétrica empleando los voltagramas del arreglo en medio ácido mostrados en la Figura IV.30-a resultando valores de factores de rugosidad $f_R^{Pt} = 1,12$ y $f_R^{Au} = 2,4$. Las curvas de polarización $i(\eta)$ medidas a distintas velocidades de rotación en medio ácido se muestran en la Figura IV.30-b (símbolos). A diferencia de lo observado en las respuestas del EDR de Pt puro, en este caso no se define el valor de i_{max} a bajos valores de η , sino que esta conducta límite parece alcanzarse recién a $\eta > 0,3$ V. Más aun, se observa un hombro en la respuesta $i(\eta)$, el cual en un electrodo homogéneo puede ser indicio de una transición de rutas [58]. El ajuste lineal de la dependencia $(i_{max})^{-1}$ vs $\omega^{-1/2}$ mostrada en la Figura IV.30-c, define una ordenada al origen casi nula (ligeramente negativa) dando un indicio claro que $i_{max} = i_{La}$, y con una pendiente que conduce a un valor $B = 8,3 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ (cercano al medido empleando un EDR de Pt puro).

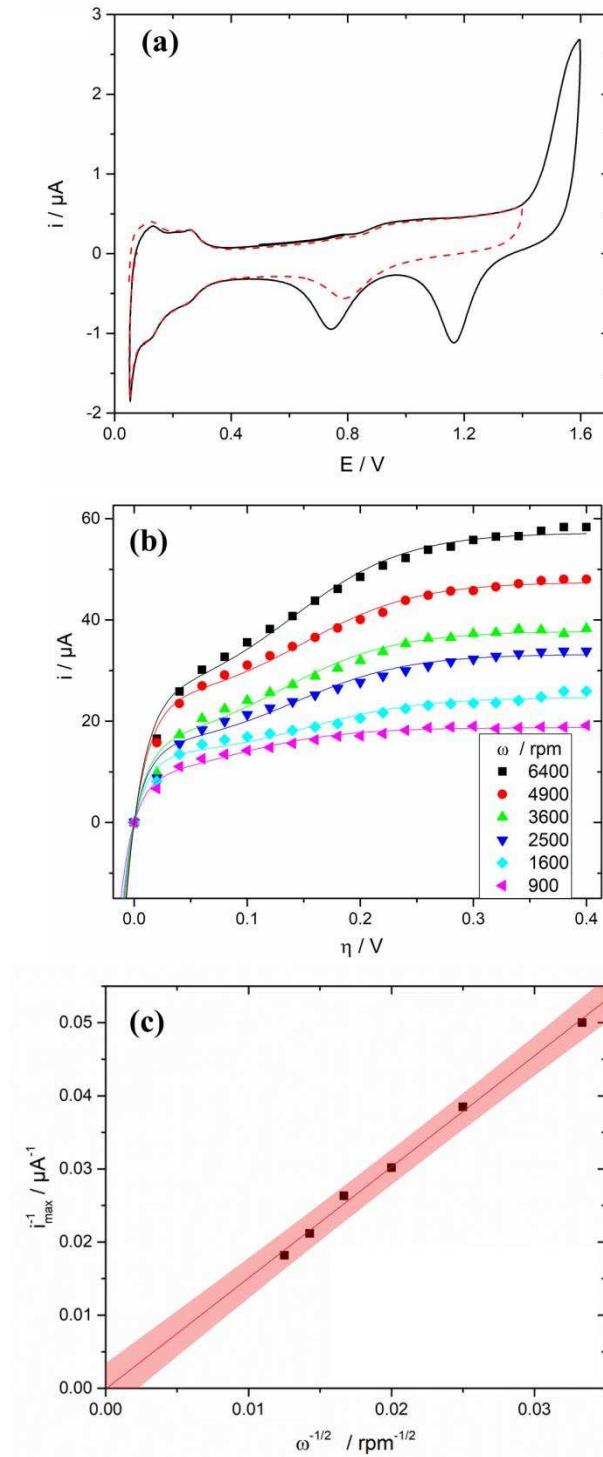


Figura IV.30. (a) Voltagrama de un EDR arreglo de Pt/Au fabricado por SECM, en H_2SO_4 0,5 M, $v=0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) para la hor medidas en H_2SO_4 0,5 M saturado con H_2 , y líneas teóricas simuladas con la ec. (II.6) (líneas) y los parámetros listados en Tabla IV-4. (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (línea). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

El ajuste de estas curvas con la ec. (II.6) asumiendo que los discos de Au son inactivos para la *hor* conduce a las curvas mostradas en líneas continuas en la Figura IV.30-b y a los parámetros listados en la Tabla IV-4. Teniendo en cuenta que la calidad de los ajustes es adecuada, lo más llamativo de los parámetros resultantes es el valor de v_H^e , notablemente mayor al medido en Pt puro. Este resultado es muy similar al obtenido al analizar la *hor* en H₂SO₄ 0,5 M sobre μ -ENPs de Pt sobre Au, resumidos en la Figura III.11-b y en la Tabla III-3-b. De ahí que se fortalece la hipótesis de que una fina dispersión de partículas de un metal (Pt u Au) sobre el otro produciría un incremento aparente de este parámetro cinético. No obstante, debe remarcarse que esto también puede ser causado por una modificación de las propiedades electrocatalíticas del Au (considerado inactivo en el modelo).

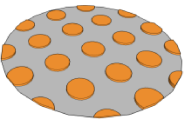
<i>Au/Pt (SECM)</i>						
<i>Parámetros geométricos</i>	ω (rpm)	v_v^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
$r_{EDR} = 0,5$ mm $A_G = 0,785$ mm ² M1: Au; M2: Pt $f_G^{M1} \cong 0,11$ $f_R^{M2} = 1,12$ 	6400	$2,48 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-9}$	$2,21 \times 10^{-8}$	0,112	0,3
	4900	$2,13 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-9}$	$2,75 \times 10^{-8}$	0,097	0,3
	3600	$6,79 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-9}$	$1,66 \times 10^{-8}$	0,079	0,3
	2500	$5,73 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-9}$	$1,62 \times 10^{-8}$	0,123	0,3
	1600	$6,15 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-9}$	$2,01 \times 10^{-8}$	0,089	0,3
	900	$6,22 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-9}$	$1,02 \times 10^{-8}$	0,096	0,3
	Valor		$4,92 \pm 1,54$ $\times 10^{-7}$	$2,92 \pm$ $0,07 \times 10^{-9}$	$1,88 \pm 0,04$ $\times 10^{-8}$	0,099 \pm 0,012

Tabla IV-4. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la *hor* medidas en EDRs arreglos de Au/Pt fabricados por SECM. $\alpha = \lambda = 0,5$; v_i^e en mol s⁻¹ cm⁻². La primera columna indica los parámetros geométricos y un esquema del arreglo analizado. Medio: H₂SO₄ 0,5 M saturado con H₂.

IV.4.d. Combinaciones Au-Pt: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL

Se presentan a continuación los resultados del estudio de los arreglos de Au-Pt fabricados por el método MAEBL descrito en las Sección IV.2, en las distintas variantes geométricas analizadas. Se estudiaron arreglos cuadrados fabricados empleando como máscaras mallas de acero inoxidable y arreglos hexagonales fabricados empleando grillas TEM, tal como se indicó en la Sección IV.2. Las características geométricas de los arreglos estudiados se indican en la Tabla IV-5 y se identifican según la nomenclatura M2/M1-c (arreglos de cuadrados de metal M1) y M2/M1-h (arreglos de hexágonos de metal M1).

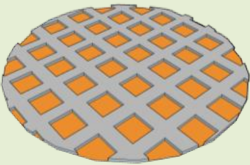
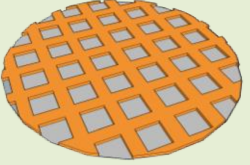
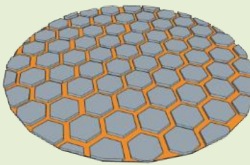
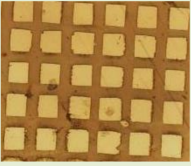
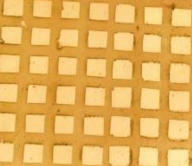

<i>Pt/Au-c</i>	<i>Au/Pt-c</i>	<i>Au/Pt-h</i>
		
		
$r_{EDR} = 2,25 \text{ mm}$	$r_{EDR} = 2,25 \text{ mm}$	$r_{EDR} = 1,0 \text{ mm}$
$A_G = 0,159 \text{ cm}^2$	$A_G = 0,159 \text{ cm}^2$	$A_G = 0,031 \text{ cm}^2$
M1: Au; M2: Pt	M1: Pt; M2: Au	M1: Pt; M2: Au
$f_G^{M1} \cong 0,46$	$f_G^{M1} \cong 0,46$	$f_G^{M1} \cong 0,58$
$f_R^{M2} = 4,94$	$f_R^{M1} = 2,27$	$f_R^{M1} = 1,87$

Tabla IV-5. Esquemas y parámetros geométricos de los arreglos de Au-Pt fabricados mediante MAEBL y analizados como electrocatalizadores frente a la hor en configuración de EDR.

El arreglo Pt/Au-c está conformado por un arreglo discreto de cuadrados de Au en una matriz de Pt electrodepositado, habiendo usado la película de PMMA como *e-resist* negativa. El Pt se depositó desde una solución de HPtCl_6 0,005 M + H_2SO_4 0,5M aplicando 0,35 V vs. Ag/AgCl por 4 min. Recordando de la sección IV.2 estos arreglos tienen una densidad de cuadrados de 64 mm^{-2} , cada uno de éstos tiene 85 μm aproximadamente de lado y están separados por unos 45 μm . Al colocar estos sustratos en los portaelectrodos de

trabajo para el EDR y cubrirlo con PTFE autoadhesivo dejando libre un orificio de 4,5 mm de diámetro, se dejan expuestos unos 954 cuadrados, los cuales representan un área geométrica de $0,0735 \text{ cm}^2$. La longitud total aparente de la interfase M1/M2 (l_j) resultante es de 32,4 cm con una relación de perímetros entre los microelectrodos y el arreglo global (P) $l_j/P = 45,8$. El área real de Pt estimada por voltametría cíclica resultó de $0,424 \text{ cm}^2$.

El arreglo Au/Pt-c consiste en un tramado de Au electrodepositado sobre un sustrato de Pt, cuyas dimensiones son similares al anterior ya que también fue preparado con la misma máscara y usando la película de PMMA como *e-resist* negativa. La electrodeposición de Au se llevó a cabo sobre el Pt expuesto (luego de disolver los canales de PMMA) en HAuCl_4 0,09 M en forma potencioestática aplicando 0,75 V vs. Ag/AgCl por 2 min. Las condiciones de montaje en el EDR fueron similares al arreglo cuadrado anterior. El área real de Pt estimada por voltametría en medio ácido resultó de $0,166 \text{ cm}^2$.

El arreglo Au/Pt-h está conformado por un arreglo discreto de hexágonos de Pt electrodepositado en un sustrato de Au pulido, habiendo usado la película de PMMA como *e-resist* positiva y como máscara una grilla TEM hexagonal. La electrodeposición de Pt se realizó en similares condiciones al primer caso. Al colocar este arreglo en el portaelectrodo del EDR se lo cubre con PTFE autoadhesivo dejando libre un orificio de 2 mm de diámetro que expone el total del arreglo de hexágonos (unos 4175). Así, el área geométrica total es cercana a $0,031 \text{ cm}^2$. Dada las dimensiones de los hexágonos ($19 \mu\text{m}$ de ancho y $6 \mu\text{m}$ de distancia inter-hexágono), la fracción de área geométrica ocupada por Pt es de $\sim 0,58$. La longitud total de la interfase M1/M2 (l_j) resultante es de ~ 38 cm con una relación $l_j/P \cong 60$. En este caso el área real de Pt estimada por voltametría en medio ácido fue de $0,035 \text{ cm}^2$.

El análisis de la *hor* sobre cada uno de estos electrodos se efectuó tanto en medio ácido (H_2SO_4 0,5 M) como en medio alcalino (NaOH 0,1 M), siguiendo procedimientos similares a los empleados en los electrodos puros. Se evaluó la respuesta voltamétrica en medio saturado con N_2 a fin de determinar las áreas reales electroactivas de ambos metales, se midieron las curvas de polarización $i(\eta)$ estacionarias para la *hor* en medios saturados con H_2 y se evaluó la conducta de la corriente máxima para la *hor* en función de la velocidad de rotación para determinar el valor de B y la corriente cinética. Estos resultados se muestran en las Figuras IV.31 (para Pt/Au-c), IV.32 (para Au/Pt-c) y IV.33 (para Au/Pt-h).

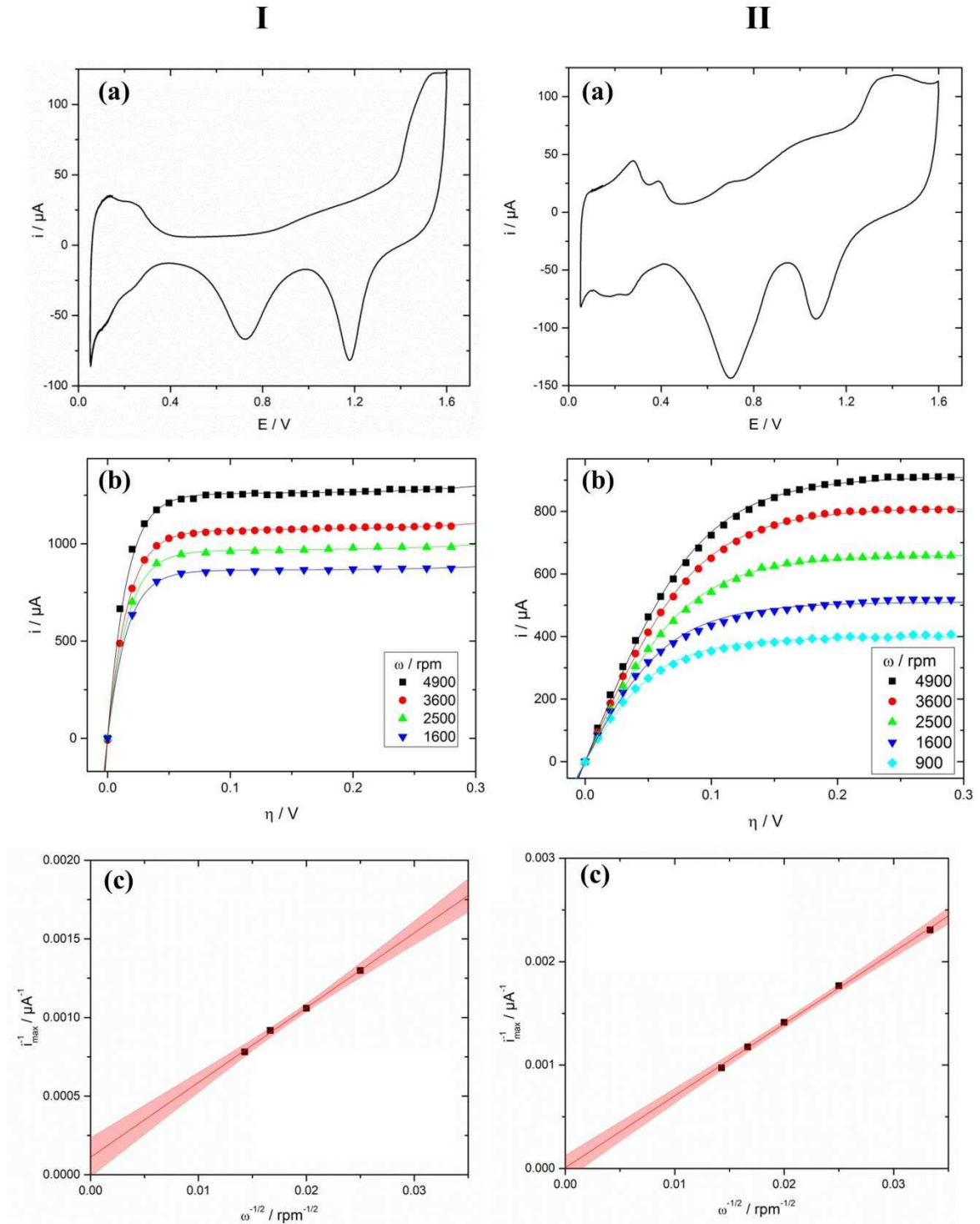


Figura IV.31. Resultados de la evaluación de un EDR de Pt/Au-c en medio de H₂SO₄ 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N₂; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H₂ (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

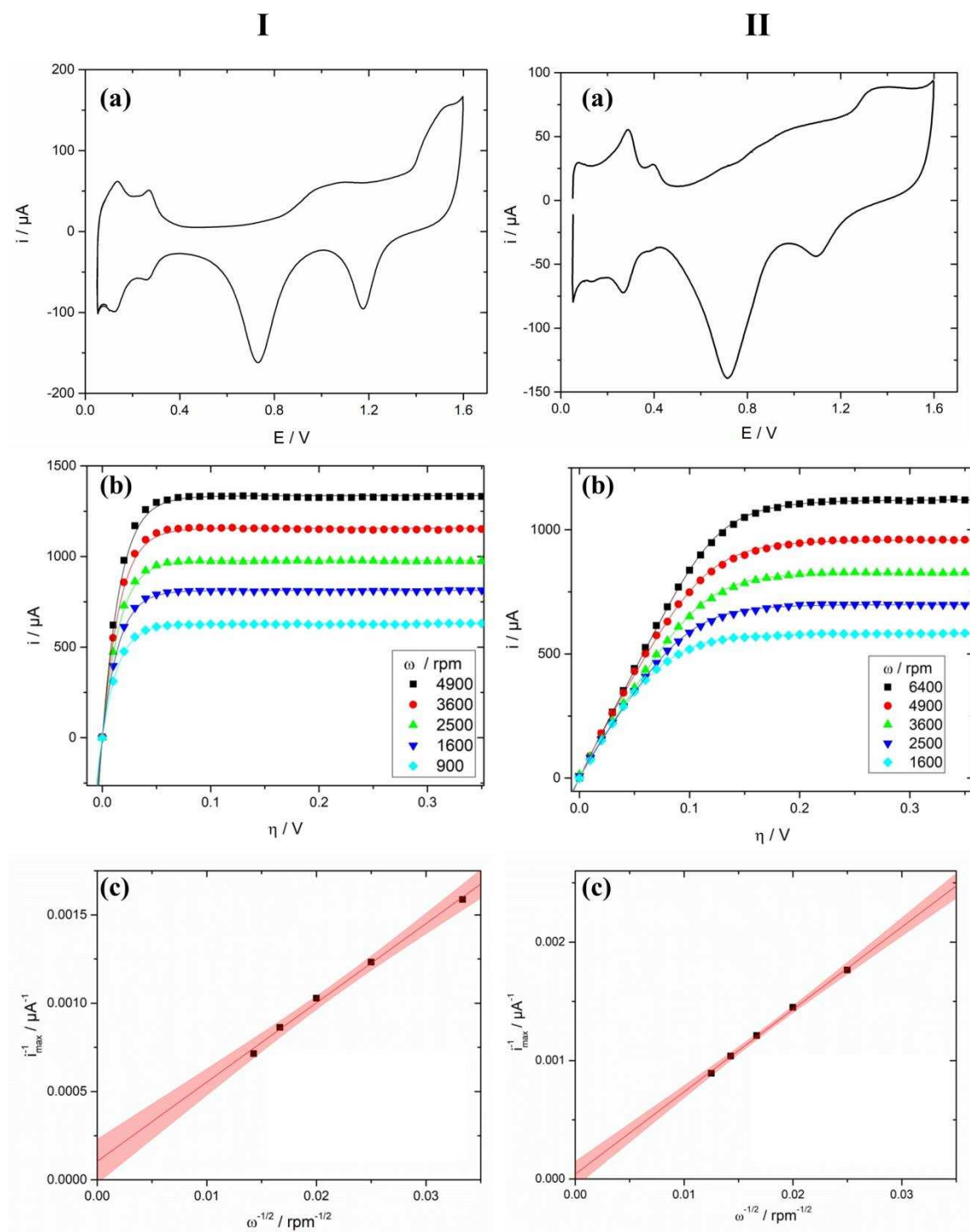


Figura IV.32. Resultados de la evaluación de un EDR de Au/Pt-c en medio de H₂SO₄ 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N₂; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H₂ (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

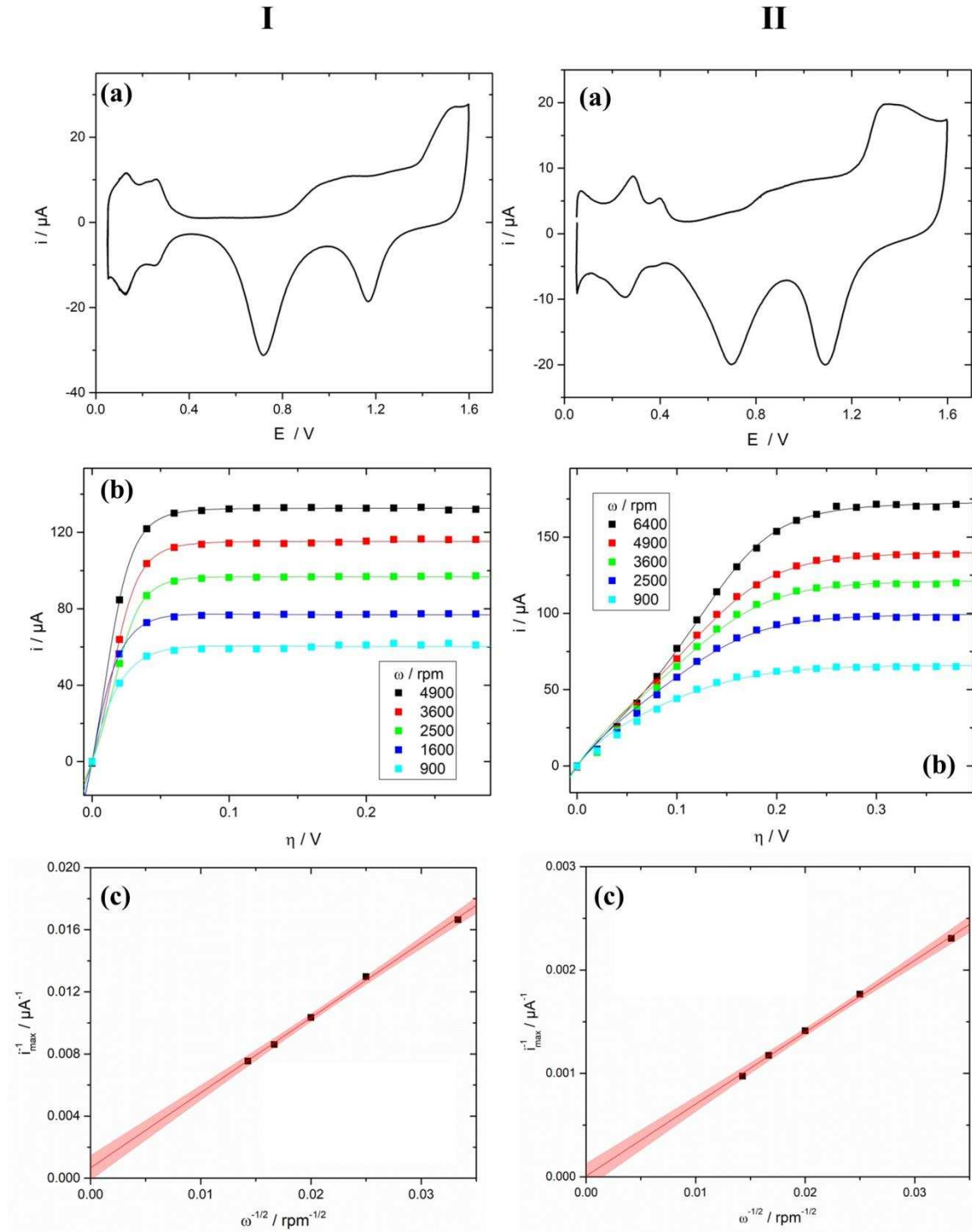


Figura IV.33. Resultados de la evaluación de un EDR de Au/Pt-h en medio de H₂SO₄ 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N₂; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H₂ (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

Las curvas de polarización experimentales mostradas como símbolos en el panel (b) de cada una de estas figuras fueron analizadas a fin de detectar posibles variaciones mecanísticas producidas por la significativa longitud de la junta bimetálica. Para ello se emplearon dos formalismos, que llamaremos **Análisis vía correlaciones mecanísticas** y **Análisis vía la corriente de exceso**, respectivamente, los cuales se desarrollan a continuación.

-Análisis vía correlaciones mecanísticas:

Este formalismo, que por cierto ya fue usado en el tratamiento de los resultados obtenidos mediante SECM y con μ -ENPs, parte de la hipótesis que uno de los metales (en este caso el Au) sigue siendo inactivo frente a la *hor*, con lo cual se debería poder ajustar las curvas de polarización con la ec. (II.6) y empleando el caso (1) o el caso (2) de la Tabla II-3. Si existiese algún efecto cooperativo a través de las juntas, éste debería manifestarse en el ajuste a través de la variación de uno o más parámetros cinéticos.

Al efectuar este análisis sobre las curvas de polarización medidas en los arreglos de Au-Pt mostradas previamente, teniendo en cuenta los parámetros geométricos de cada uno de ellos indicados en la Tabla IV-5, se obtienen las correlaciones indicadas con líneas en las Figuras IV.31-b, IV.32-b y IV.33-b. Los parámetros cinéticos que surgen de estas correlaciones se listan en las Tablas IV-6 (medio ácido) y IV-7 (medio alcalino). Se observa que los ajustes efectuados en medio ácido condujeron a parámetros promedio similares, del mismo orden, en los tres electrodos, salvo en alguna situación puntual (Au/Pt-h) donde θ resultó bastante más baja que en los otros dos electrodos. Llamativamente en un par de estos electrodos fue posible extraer un valor ajustado de v_H^e , pero aun así estos tienen gran incertidumbre ya que las condiciones de transporte de masa no son las óptimas para determinar este parámetro. De ahí que con estos resultados no es posible aseverar que este parámetro haya sido afectado por la presencia de Au, como sí se verificó con el uso de μ -ENPs y SECM. En medio básico los parámetros obtenidos también son repetitivos (del mismo orden) en los tres electrodos analizados y en todos se verificó una total insensibilidad al parámetro de Heyrovsky.

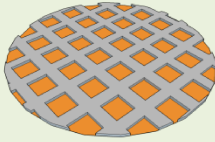
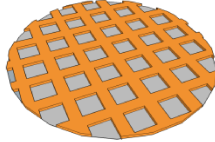
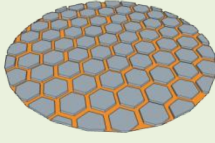
<i>Electrodo</i>	ω (rpm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
Pt/Au-c  $j_k = 0,0413$ $B = 1,35 \times 10^{-4}$	4900	$5,90 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-10}$	$1,43 \times 10^{-7}$	0,147	0,3
	3600	$4,52 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-10}$	$0,97 \times 10^{-7}$	0,269	0,3
	2500	$3,11 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-7}$	0,232	0,3
	1600	$3,02 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-7}$	0,238	0,3
	Valor	$4,14 \pm 1,39$ $\times 10^{-7}$	$1,37 \pm 0,58$ $\times 10^{-10}$	$1,15 \pm 0,20$ $\times 10^{-7}$	0,222 \pm 0,053	0,3
Au/Pt-c  $j_k = 0,026$ $B = 1,38 \times 10^{-4}$	4900	$2,19 \times 10^{-7}$	ins.	$8,77 \times 10^{-8}$	0,155	0,3
	3600	$2,29 \times 10^{-7}$	ins.	$8,18 \times 10^{-8}$	0,178	0,3
	2500	$2,31 \times 10^{-7}$	ins.	$8,16 \times 10^{-8}$	0,179	0,3
	1600	$2,24 \times 10^{-7}$	ins.	$7,58 \times 10^{-8}$	0,203	0,3
	900	$2,13 \times 10^{-7}$	ins.	$6,59 \times 10^{-8}$	0,247	0,3
Valor	$2,23 \pm 0,02$ $\times 10^{-7}$	--	$7,86 \pm 0,07$ $\times 10^{-8}$	0,192 \pm 0,029	0,3	
Au/Pt-h  $j_k = 0,0168$ $B = 7,39 \times 10^{-5}$	4900	$1,31 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-12}$	$7,62 \times 10^{-8}$	0,059	0,1
	3600	$1,16 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-12}$	$7,14 \times 10^{-8}$	0,086	0,1
	2500	$0,92 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-12}$	$8,53 \times 10^{-8}$	0,009	0,1
	1600	$1,90 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$8,61 \times 10^{-8}$	0,005	0,1
	900	$0,85 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-11}$	$8,61 \times 10^{-8}$	0,005	0,1
Valor	$1,23 \pm 0,40$ $\times 10^{-7}$	$1,15 \pm 0,64$ $\times 10^{-11}$	$8,10 \pm 0,65$ $\times 10^{-8}$	0,033 \pm 0,036	0,1	

Tabla IV-6. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs arreglos de Au/Pt fabricados por MAEBL. $\alpha = \lambda = 0,5$; v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$; j_k en A cm^{-2} ; B en $\text{A cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$. Medio: H_2SO_4 0,5 M saturado con H_2 . (ins.=insensible).

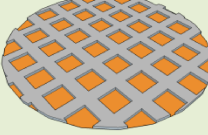
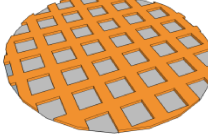
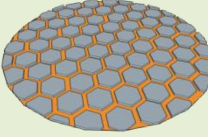
<i>Electrodo</i>	ω (rpm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
Pt/Au-c  j_k indetectable $B = 1,62 \times 10^{-4}$	4900	$10,2 \times 10^{-9}$	ins.	$5,15 \times 10^{-8}$	0,492	0,3
	3600	$9,20 \times 10^{-9}$	ins.	$4,77 \times 10^{-8}$	0,492	0,3
	2500	$8,55 \times 10^{-9}$	ins.	$4,18 \times 10^{-8}$	0,470	0,3
	1600	$9,11 \times 10^{-9}$	ins.	$3,50 \times 10^{-8}$	0,440	0,3
	900	$8,74 \times 10^{-9}$	ins.	$3,05 \times 10^{-8}$	0,422	0,3
	Valor	$9,16 \pm 0,55$ $\times 10^{-9}$	--	$4,13 \pm 0,74$ $\times 10^{-8}$	$0,463$ \pm $0,027$	0,3
Au/Pt-c  $j_k = 0,0751$ $B = 9,08 \times 10^{-5}$	6400	$8,62 \times 10^{-9}$	ins.	$0,81 \times 10^{-7}$	0,473	0,3
	4900	$9,03 \times 10^{-9}$	ins.	$1,06 \times 10^{-7}$	0,411	0,3
	3600	$7,69 \times 10^{-9}$	ins.	$1,11 \times 10^{-7}$	0,399	0,3
	2500	$7,68 \times 10^{-9}$	ins.	$1,12 \times 10^{-7}$	0,397	0,3
	1600	$8,20 \times 10^{-9}$	ins.	$1,29 \times 10^{-7}$	0,359	0,3
	Valor	$8,24 \pm 0,50$ $\times 10^{-9}$	--	$1,08 \pm 0,15$ $\times 10^{-7}$	$0,408$ \pm $0,035$	0,3
Au/Pt-h  $j_k = 0,0369$ $B = 7,20 \times 10^{-5}$	6400	$6,16 \times 10^{-9}$	ins.	$4,42 \times 10^{-8}$	0,450	0,3
	4900	$7,98 \times 10^{-9}$	ins.	$4,80 \times 10^{-8}$	0,430	0,3
	3600	$8,34 \times 10^{-9}$	ins.	$4,70 \times 10^{-8}$	0,435	0,3
	2500	$8,09 \times 10^{-9}$	ins.	$4,03 \times 10^{-8}$	0,471	0,3
	900	$7,55 \times 10^{-9}$	ins.	$4,10 \times 10^{-8}$	0,467	0,3
	Valor	$7,62 \pm 0,74$ $\times 10^{-9}$	--	$4,41 \pm 0,03$ $\times 10^{-8}$	$0,451$ \pm $0,016$	0,3

Tabla IV-7. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs arreglos de Au-Pt fabricados por MAEBL. $\alpha = \lambda = 0,5$; v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$; j_k en A cm^{-2} ; B en $\text{A cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$. Medio: NaOH 0,1 M saturado con H_2 . (ins. = insensible).

Al realizar la comparación de estos parámetros con los respectivos valores obtenidos sobre el EDR de Pt puro, la situación cambia notablemente de medio ácido a medio alcalino. Por un lado, en medio ácido el valor de velocidad de equilibrio de la etapa de Volmer de los electrodos bimetalicos ($\sim 10^{-7}$ mol cm⁻²s⁻¹) resultó casi dos órdenes de magnitud menor a la correspondiente al Pt puro ($\sim 10^{-5}$ mol cm⁻²s⁻¹). Es importante notar que esta disminución también fue observada en este medio empleando μ -ENPs de Pt sobre Au (Tabla III-4.-b), aunque el hecho no es tan apreciable por ser una disminución no tan acentuada. De ahí que, aparentemente, la presencia de Au desfavorecería la electroadsorción/desorción de H desde H⁺ (etapa de Volmer). Por otra parte, en medio alcalino no ocurren cambios de parámetros de la etapa de Volmer pero sí se verifican una leve disminución de la velocidad de equilibrio de Tafel y un marcado incremento del cubrimiento de equilibrio. Recordando que este último se relaciona con la constante de equilibrio de la etapa de Tafel, esta evidencia indicaría que en medio alcalino la presencia de Au provocaría variaciones de la capacidad del Pt para quimisorber H desde H₂.

-Análisis vía la corriente de exceso:

Una estrategia para separar la contribución de la juntura intermetálica a la respuesta total medida de la del resto de la respuesta del electrodo, se basa en la evaluación de la dependencia de la *corriente de exceso* con η . Como se enfatizó anteriormente, los electrodos que se estudiaron en este trabajo de Tesis presentan tres regiones de interés: zonas extensas del metal M₁ puro, zonas extensas del metal M₂ puro y la línea de contacto entre ambos metales. El dominio de reacción originado en la discontinuidad química, propia de la juntura intermetálica, estaría confinado a unas cuantas filas de átomos hacia ambos lados, lo que le confiere cierta heterogeneidad intrínseca y lo convierte en una zona muy particular y diferente para la adsorción, donde la corriente, en este caso, será proporcional a la longitud de contacto. Rau *et. al.* desarrollaron recientemente el concepto de *corriente de exceso* aplicado a la reacción de electro-oxidación de CO sobre electrodo de Pt/Ru [55]. Allí se define la corriente de exceso (i_{exc}) medida a un dado η , como la diferencia entre la corriente drenada por el electrodo bimetalico ($i^{bim}=i^{(M1+M2)}$), que dependería también de la longitud de la juntura (l_j) y la suma de las corrientes (i^{Mi}) drenadas por cada uno de los electrodos puros de área A^{Mi} , esto es:

$$i_{exc}(\eta, l_j) = i^{(M_1+M_2)}[\eta, A^{M_1}, A^{M_2}, l_j] - i^{M_1}[\eta, A^{M_1}] - i^{M_2}[\eta, A^{M_2}] \quad (IV.1)$$

En el caso de la *hor*, la corriente tiene contribuciones no sólo cinéticas sino también del transporte de masa dependientes de la configuración geométrica del electrodo. En general, el transporte de masa hacia cada metal en el arreglo mixto será distinto al de los metales puros, aunque como se desarrolló en el Cap. II podría aproximarse a este en condiciones de valores de f_G cercanas a 0,5, condición que cumplen los electrodos estudiados. No obstante, la medición de i^{M_1} e i^{M_2} individualmente sin la presencia del segundo componente y en la misma disposición geométrica es casi imposible de lograr. Ante ello, se planteó la posibilidad de calcular estos valores con la ec. (II.6) según el caso que corresponda de los indicados en la Tabla II-3, empleando los parámetros cinéticos de los metales puros y sus parámetros geométricos (es decir f_G, f_R) en el arreglo.

Al aplicar este formalismo a uno de los EDRs arreglos de Pt-Au previamente analizados, se obtienen las dependencias mostradas en la Figura IV.34. Se hace notar que sólo se simuló la respuesta del Pt, ya que según lo observado en el análisis de la *hor* sobre Au puro en ambos medios, puede considerarse que este metal es inactivo ($i^{Au} \cong 0$). En estas gráficas se pueden apreciar más claramente las diferencias, cuando existen, entre la respuesta experimental del electrodo mixto y la respuesta que se esperaría para un arreglo de Pt con la misma configuración sobre un sustrato inerte. Estos resultados muestran cualitativamente la misma evidencia que las obtenidas del análisis mediante correlaciones mecanísticas. Por una parte, se observa un efecto antagónico del Au en medio ácido manifestado en este caso como una leve corriente de exceso negativa. En general, el electrodo libre de Au provee mayor corriente a bajos valores de η y establece una corriente máxima ligeramente mayor a la del mixto (por ello i_{exc} se mantiene constante a altos η). Un efecto negativo de estas características sólo podría explicarse asumiendo que una región significativa de Pt (presumiblemente cercana a las juntas bimetálicas) sufrió una modificación de su actividad electrocatalítica en detrimento de su capacidad para quimisorber y electroadsorber hidrógeno atómico desde hidrógeno molecular y protón, respectivamente. Por otra parte, en medio alcalino se verifica una mayor actividad electrocatalítica promovida por la presencia de Au, evidente como una corriente de exceso positiva a bajos sobrepotenciales. Un incremento de este tipo podría tener varios orígenes:

podría estar causado por una modificación de la capacidad de adsorción de H de las superficies de Pt y/o de Au aledañas a las juntas o por existencia de procesos de *spillover* de H adsorbido entre Pt y Au.

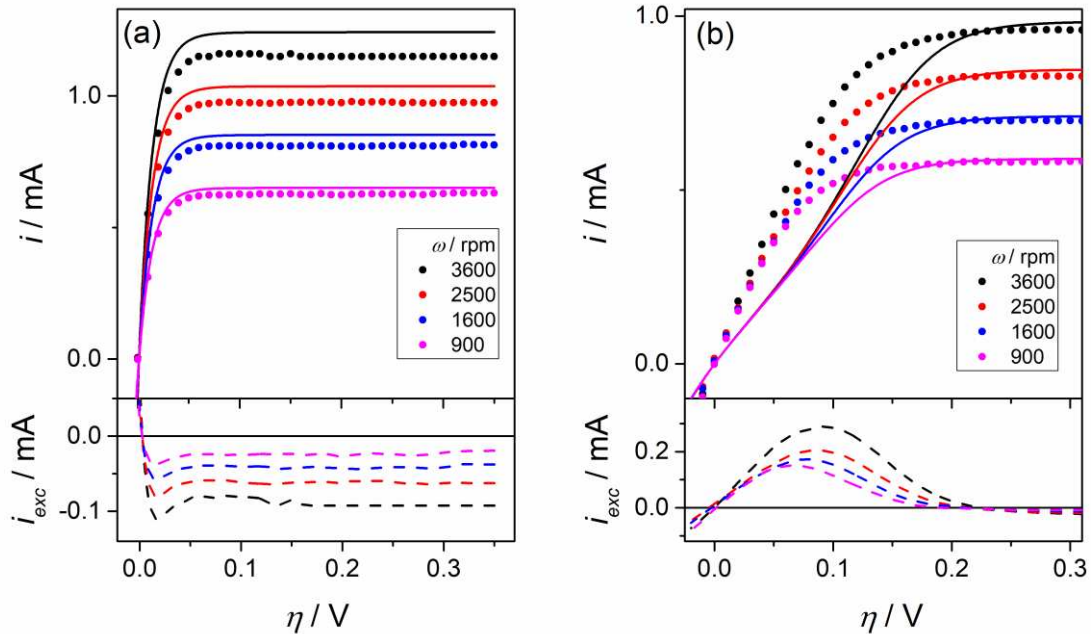


Figura IV.34. Comparación entre las corrientes experimentales (símbolos) de un EDR de Au/Pt-c en H_2SO_4 0,5 M (a) y en NaOH 0,1 M (b) con las corrientes simuladas usando los parámetros de Pt puro (líneas continuas) y las corrientes de exceso resultantes (líneas cortadas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm).

IV.4.e. Combinaciones Au-Rh: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL

Las combinaciones de Au-Rh se analizaron de la misma manera que se estudiaron los arreglos de Au-Pt. En sus distintas variantes geométricas fueron fabricados por el método MAEBL descrito en las Sección IV.2 y analizados frente a la hor mediante curvas de polarización estacionarias, aplicando los formalismos de correlación mecanística y de la corriente de exceso. Las características geométricas de los arreglos Au-Rh estudiados se indican en la Tabla IV-8 y se identifican siguiendo la misma nomenclatura previamente empleada para los arreglos de Au-Pt. Cabe aclarar que en este caso los electrodos estudiados en medio ácido no necesariamente fueron los mismos que los analizados en medio básico (por eso se aclaran las dimensiones para cada caso en la tabla).

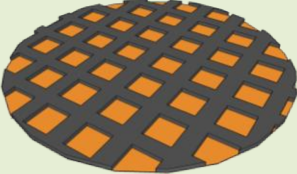
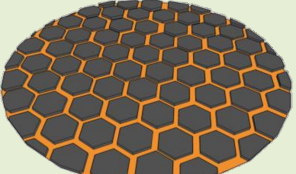


<i>Rh/Au-c</i>		<i>Au/Rh-h</i>
		
		
M1: Au; M2: Rh		
$f_G^{M1} \cong 0,46$		
medio ácido	medio básico	
$r_{EDR} = 1,3 \text{ mm}$	$r_{EDR} = 2,25 \text{ mm}$	$r_{EDR} = 1,0 \text{ mm}$
$A_G = 0,053 \text{ cm}^2$	$A_G = 0,159 \text{ cm}^2$	$A_G = 0,031 \text{ cm}^2$
		M1: Rh; M2: Au
		$f_G^{M1} \cong 0,58$
		$f_R^{M1} = 5,6$
$f_R^{M2} = 14,3$	$f_R^{M2} = 2,72$	

Tabla IV-8. Esquemas y parámetros geométricos de los arreglos de Au-Rh fabricados mediante MAEBL y analizados como electrocatalizadores frente a la *hor* en configuración de EDR.

Se prepararon dos arreglos Rh/Au-c conformados por un arreglo discreto de cuadrados de Au (de dimensiones similares a los arreglos de Pt/Au-c) en una matriz de Rh electrodepositado, habiendo usado la película de PMMA como *e-resist* negativa. En uno de ellos la deposición de Rh se efectuó en forma potencioestática desde una solución de RhCl_3 0,003 M + H_2SO_4 0,5 M aplicando -0,01 V vs. Ag/AgCl por 2 min, sobre un sustrato de Au pulido. El área geométrica expuesta luego de su montaje en el EDR fue de $0,0531 \text{ cm}^2$. El otro electrodo, usado para el análisis de la *hor* en medio básico, fue preparado en la misma solución aplicando -0,005 V vs. Ag/AgCl por 2 min sobre un sustrato de Au pulido, exponiendo un área geométrica $0,159 \text{ cm}^2$. Cabe notar que las áreas electroactivas estimadas mediante la carga voltamétrica de electroadsorción de H resultaron muy diferentes al variar ligeramente el potencial de electrodeposición, por lo cual el electrodo evaluado en medio ácido fue significativamente más rugoso.

El electrodo de Au/Rh-h está conformado por un arreglo discreto de hexágonos de Rh electrodepositado en un sustrato de Au pulido, habiendo usado la película de PMMA como *e-resist* positiva y como máscara una grilla TEM hexagonal. La electrodeposición de Rh se realizó en similares condiciones al segundo caso anterior, lo que condujo a un depósito de no muy alta rugosidad ($f_R \cong 5,6$ estimado por voltametría en medio ácido). Al montar este arreglo en el EDR se expuso un área geométrica total cercana a $0,031 \text{ cm}^2$.

Las Figuras IV.35-a y IV.36-a muestran los voltagramas de estos electrodos en los medios estudiados. A través de los picos de adsorción de H en medio ácido se determinaron las áreas reales de cada metal permitiendo calcular los valores de f_R que se indican en la Tabla IV-8. Por otra parte, las dependencias $i(\eta)$ medidas en estos electrodos a distintas velocidades de rotación en medios ácido y básico se muestran en las Figuras IV.35-b y IV.36-b (en símbolos). Como se puede apreciar, existe una marcada diferencia en la cinética de la *hor* a bajos sobrepotenciales en los diferentes medios, en concordancia con lo visto anteriormente en el Rh puro. De cada conjunto de medidas se obtuvieron las dependencias i_{max}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ graficadas en las Figuras IV.35-c y IV.36-c, cuyos ajustes lineales permitieron estimar los valores de $j_k = i_k/A^{Rh}$ y de B , los cuales se indican en las Tablas IV-9 y IV-10. Las curvas de polarización experimentales mostradas como símbolos en el panel (b) de cada una de estas figuras fueron analizadas en el marco de ambos formalismos previamente descritos.

-Análisis vía correlaciones mecanísticas:

Al efectuar este análisis sobre las curvas de polarización medidas en los arreglos de Au-Rh, teniendo en cuenta los parámetros geométricos de cada uno de ellos indicados en la Tabla IV-8, se obtienen las correlaciones mostradas con líneas en las Figuras IV.35-b y IV.36-b. Los parámetros cinéticos que surgen de estas correlaciones se listan en las Tablas IV-9 (medio ácido) y IV-10 (medio alcalino). Los ajustes efectuados en general condujeron a parámetros similares a las distintas velocidades de rotación, salvo por el caso puntual del arreglo Au/Rh-h en medio ácido donde se detectó una mayor dispersión en los parámetros θ y u . Llamativamente en este electrodo fue posible extraer un valor ajustado de v_H^e , aunque con gran incertidumbre.

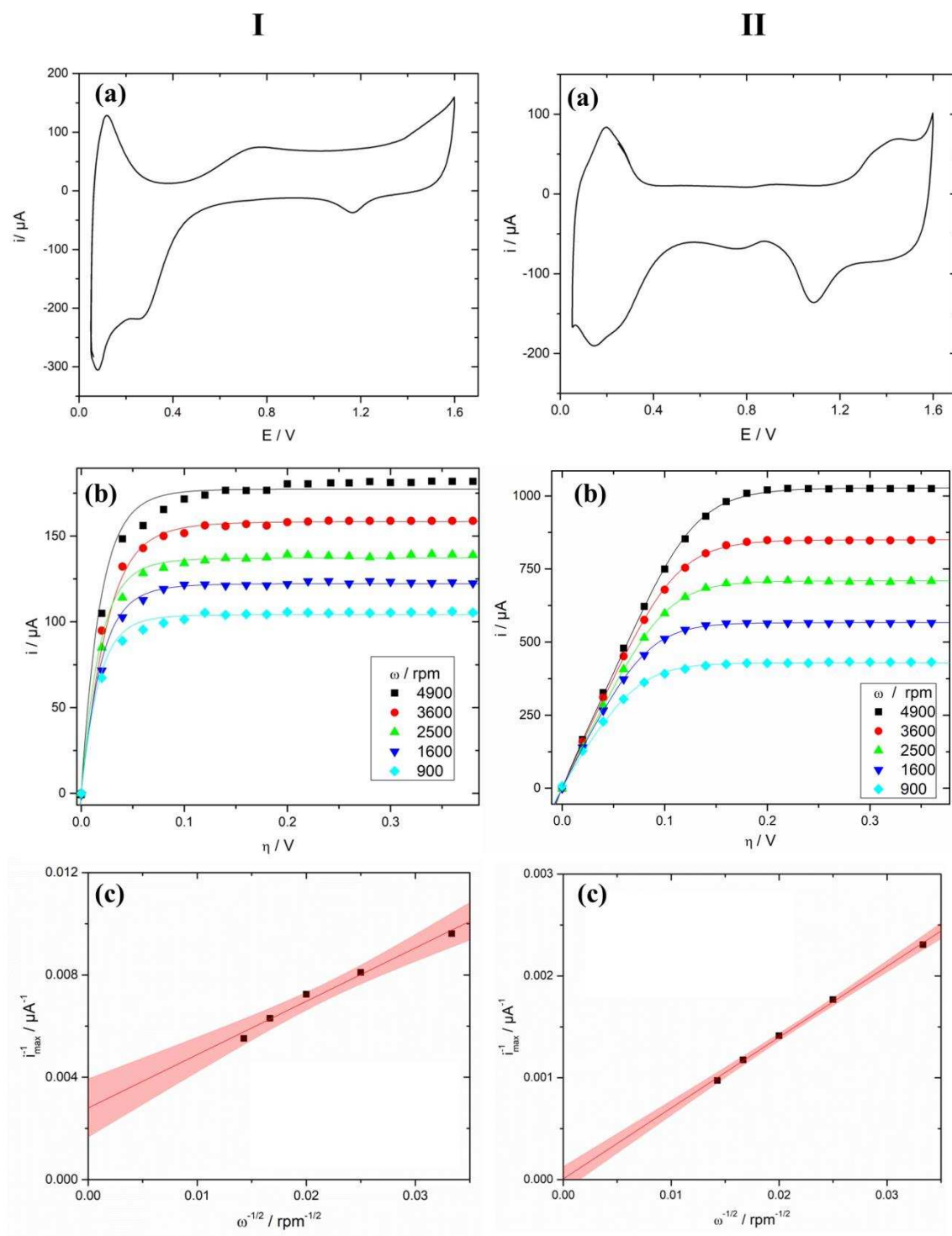


Figura IV.35. Resultados de la evaluación de un EDR de **Rh/Au-c** en medio de H_2SO_4 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N_2 ; $v= 0,1 V s^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

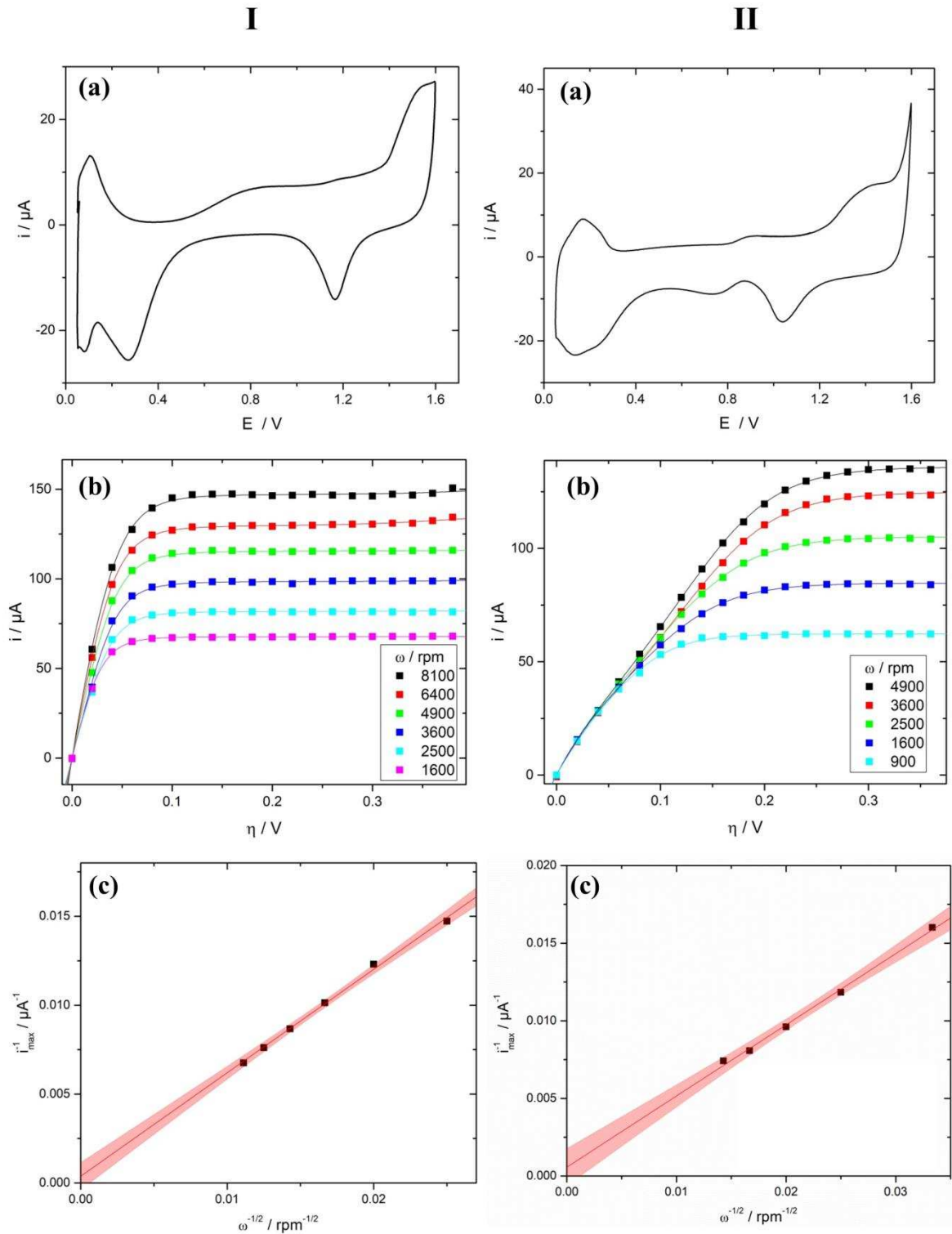


Figura IV.36. Resultados de la evaluación de un EDR de Au/Rh-h en medio de H_2SO_4 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N_2 ; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales (símbolos) y teóricas (líneas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

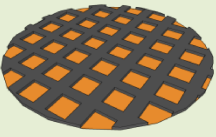
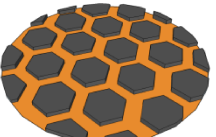
<i>Electrodo</i>	ω (rpm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
Rh/Au-c  $j_k = 8,14 \times 10^{-4}$ $B = 9,07 \times 10^{-5}$	4900	$4,77 \times 10^{-8}$	ins.	$1,97 \times 10^{-9}$	0,279	0,19
	3600	$0,80 \times 10^{-8}$	ins.	$2,55 \times 10^{-9}$	0,193	0,19
	2500	$5,15 \times 10^{-8}$	ins.	$2,04 \times 10^{-9}$	0,263	0,19
	1600	$4,17 \times 10^{-8}$	ins.	$1,64 \times 10^{-9}$	0,335	0,19
	900	$2,53 \times 10^{-8}$	ins.	$2,23 \times 10^{-9}$	0,239	0,19
	Valor	$3,48 \pm 1,72$	--	$2,09 \pm 0,03$	0,262	0,19
		$\times 10^{-8}$		$\times 10^{-9}$	$\pm 0,05$	
Au/Rh-h  $j_k = 0,0251$ $B = 5,46 \times 10^{-5}$	8100	$1,29 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$3,17 \times 10^{-8}$	0,499	0,03
	6400	$1,25 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-11}$	$1,98 \times 10^{-8}$	0,603	0,03
	4900	$1,10 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-8}$	0,595	0,56
	3600	$1,09 \times 10^{-8}$	$0,9 \times 10^{-11}$	$0,61 \times 10^{-8}$	0,776	0,04
	2500	$0,93 \times 10^{-8}$	$0,8 \times 10^{-11}$	$1,86 \times 10^{-8}$	0,711	-0,38
	1600	$1,21 \times 10^{-8}$	ins.	$2,36 \times 10^{-8}$	0,665	-0,36
	Valor	$1,15 \pm 0,11$	$1,5 \pm 0,83$	$1,84 \pm$	0,642	-0,11
	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-11}$	$0,75 \times 10^{-8}$	$\pm 0,08$	$\pm 0,27$	

Tabla IV-9. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs arreglos de Au-Rh fabricados por MAEBL. $\alpha = \lambda = 0,5$; v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$; j_k en A cm^{-2} ; B en $\text{A cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$. Medio: H_2SO_4 0,5 M saturado con H_2 . (ins.=insensible).

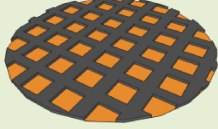
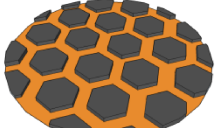
<i>Electrodo</i>	ω (rpm)	v_V^e	v_H^e	v_T^e	θ	u/RT
Rh/Au-c  j_k indetectable $B = 8,90 \times 10^{-5}$	4900	$10,2 \times 10^{-9}$	ins.	$2,87 \times 10^{-7}$	0,290	0
	3600	$10,2 \times 10^{-9}$	ins.	$2,97 \times 10^{-7}$	0,291	0
	2500	$9,70 \times 10^{-9}$	ins.	$7,39 \times 10^{-7}$	0,285	0
	1600	$9,60 \times 10^{-9}$	ins.	$6,20 \times 10^{-7}$	0,287	0
	900	$8,56 \times 10^{-9}$	ins.	$3,74 \times 10^{-7}$	0,293	0
	Valor	$9,65 \pm 0,64$ $\times 10^{-9}$	--	$4,63 \pm 1,94$ $\times 10^{-7}$	$0,284$ \pm $0,003$	0
Au/Rh-h  $j_k = 0,0317$ $B = 6,78 \times 10^{-5}$	4900	$2,63 \times 10^{-9}$	ins.	$1,06 \times 10^{-7}$	0,189	0,05
	3600	$2,36 \times 10^{-9}$	ins.	$1,06 \times 10^{-7}$	0,188	0,05
	2500	$2,53 \times 10^{-9}$	ins.	$1,05 \times 10^{-7}$	0,193	0,05
	1600	$2,58 \times 10^{-9}$	ins.	$1,07 \times 10^{-7}$	0,185	0,05
	900	$2,49 \times 10^{-9}$	ins.	$1,05 \times 10^{-7}$	0,191	0,05
	Valor	$2,52 \pm 0,98$ $\times 10^{-9}$	--	$1,06 \pm 0,01$ $\times 10^{-7}$	$0,189$ \pm $0,003$	0,05

Tabla IV-10. Parámetros cinéticos de la HER calculados mediante ajustes de las curvas $i(\eta)$ para la hor medidas en EDRs arreglos de Au-Rh fabricados por MAEBL. $\alpha = \lambda = 0,5$; v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$; j_k en A cm^{-2} ; B en $\text{A cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$. Medio: NaOH 0,1 M saturado con H_2 . (ins. = insensible).

La comparación de los parámetros obtenidos en medio ácido con los correspondientes a Rh puro no muestra cambios significativos que induzcan a pensar en algún efecto antagónico o sinérgico sobre alguna etapa elemental en particular. El cubrimiento de equilibrio parece verse afectado, aunque hay una gran variación entre los sistemas y cierta incertidumbre en su valor, en especial por la indefinición del parámetro u en el sistema Au/Rh-h. Sin embargo en medio alcalino se detectó en ambos electrodos

analizados un marcado incremento, de casi dos órdenes de magnitud, de la velocidad de equilibrio de la etapa de Tafel (sin variación significativa de θ°). A modo totalmente especulativo, esta situación podría explicarse con la existencia de procesos de *spillover* de H a través de las juntas que causarían una aparente mejora de esta etapa.

-Análisis vía la corriente de exceso:

Al aplicar este formalismo a los EDRs arreglos de Rh-Au previamente analizados, se obtienen las dependencias mostradas en la Figura IV.37. Como en el caso anterior, sólo se simuló la respuesta del Rh considerando al Au totalmente inactivo ($i^{Au} \cong 0$).

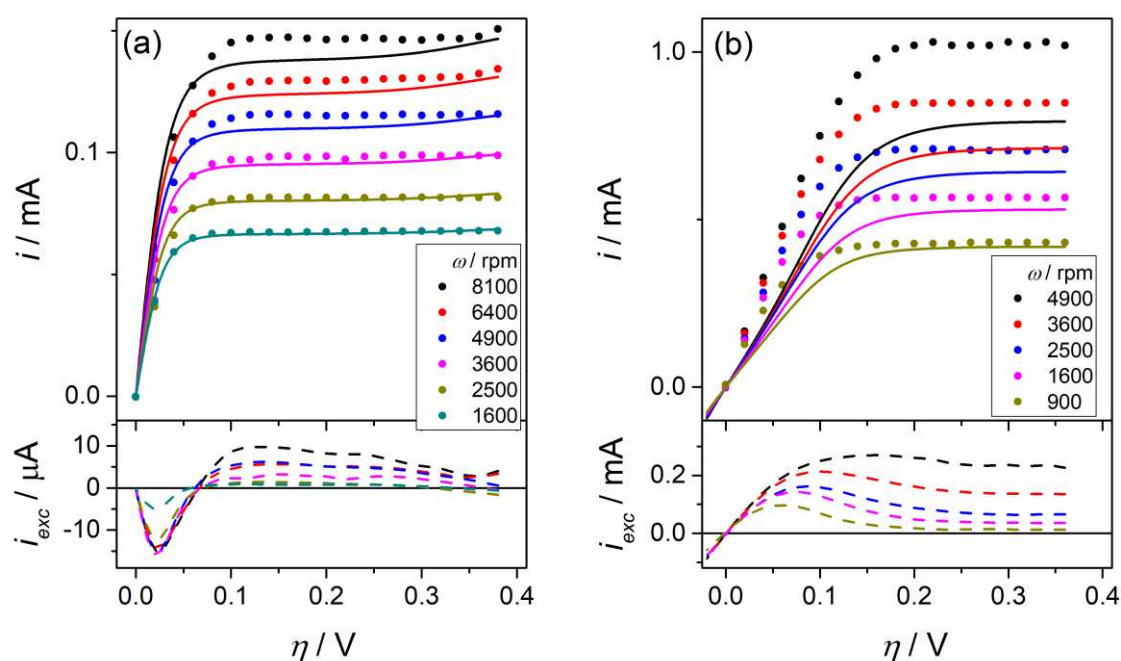


Figura IV.37. Comparación entre las corrientes experimentales (símbolos) de un EDR de Rh/Au-c en H_2SO_4 0,5 M (a) y de un EDR de Au/Rh-h en NaOH 0,1 M (b) con las corrientes simuladas usando los parámetros de Rh puro (líneas continuas) y las corrientes de exceso resultantes (líneas cortadas) para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm).

En medio ácido se detecta corriente de exceso negativa a bajos sobrepotenciales que al crecer η se hace positiva debido al establecimiento de una corriente máxima mayor en el electrodo mixto, diferencia que se hace mayor al incrementar la velocidad de rotación. Esto indicaría que si bien es posible que haya un efecto perjudicial del Au sobre la actividad del

Rh similar al observado sobre Pt, las capacidades de quimisorción de H del electrodo mixto de Au-Rh parecen verse favorecidas, lo que se manifiesta en una mayor corriente máxima. Esto se hace mucho más evidente al analizar los resultados obtenidos en medio alcalino, donde se verifica una corriente de exceso positiva significativa en todo el rango de η . Esta evidencia, junto con la obtenida del formalismo previo, señala que existiría una sinergia para la *hor* en medio alcalino entre Rh y Au, visualizada como un incremento aparente de la velocidad de quimisorción de H probablemente causada por procesos de *spillover* de H adsorbido a través de las juntas bimetálicas y/o de regiones cercanas a las mismas.

IV.4.f. Combinaciones Pt-Rh: Arreglos bimetálicos fabricados por MAEBL

Los arreglos de Pt-Rh fabricados por el método MAEBL fueron analizados frente a la *hor* siguiendo exclusivamente el formalismo de la corriente de exceso. Se comprobó que el ajuste de las curvas con dos sets de parámetros cinéticos (uno para cada metal), si bien arroja resultados, no tiene los grados de libertad suficientes para proveer valores confiables. En particular, se empleó un arreglo del tipo Rh/Pt-c, en el que Rh fue electrodepositado sobre un soporte pulido de Pt empleando la máscara de PMMA como *e-resist* negativa ($f_G^{Pt} \cong 0,46$). La deposición de Rh se efectuó en forma potencioestática desde una solución de RhCl_3 0,003 M + H_2SO_4 0,5 M aplicando -0,05 V vs. Ag/AgCl por 2 min, sobre un sustrato de Au pulido. El área geométrica del arreglo expuesta luego de su montaje en el EDR fue de $0,159 \text{ cm}^2$. Los voltagramas cíclicos de este electrodo en medios ácido y básico se muestran en la Figura IV.38-a. La estimación del área electroactiva de cada metal no fue directa como en los casos anteriores, ya que ambos presentan los picos voltamétricos de electroadsorción de H en la misma región de potenciales. De ahí que en primer lugar se evaluó el área electroactiva de todo el sustrato de Pt pulido y se calculó su factor de rugosidad. Luego, una vez preparado el arreglo de Rh-Pt se midió la carga voltamétrica total de electroadsorción de H. A ésta se le extrajo la carga que teóricamente provendría del Pt en base al área geométrica y al factor de rugosidad previamente medido. De esta manera se estimó la carga proveniente exclusivamente del Rh, la que se usó para el cálculo del área electroactiva de este metal. Los valores resultantes fueron de $0,229 \text{ cm}^2$ para Pt ($f_R^{Pt} \cong 3,12$) y de $0,448 \text{ cm}^2$ para Rh ($f_R^{Rh} \cong 5,24$).

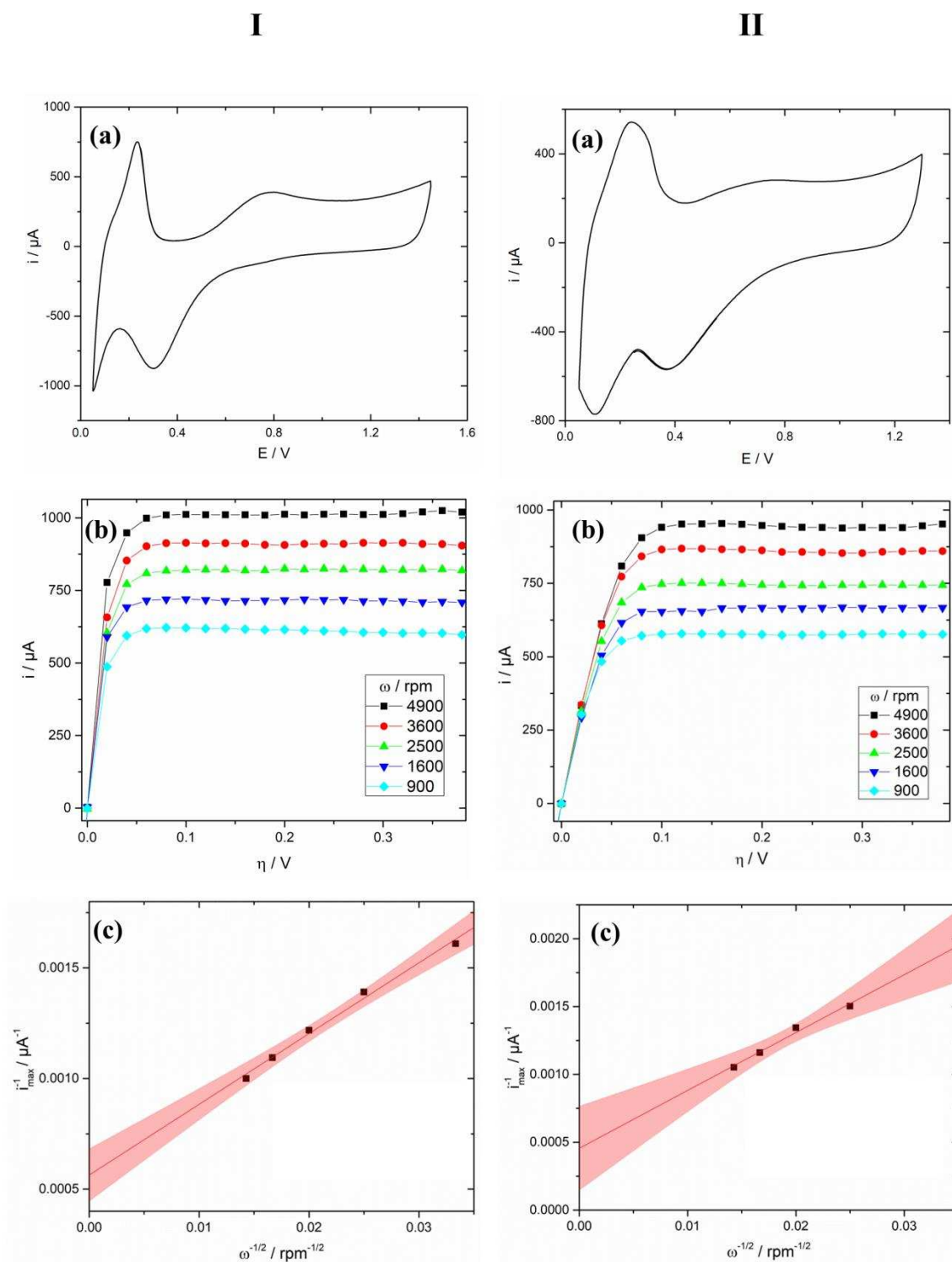


Figura IV.38. Resultados de la evaluación de un EDR de **Rh/Pt-c** en medio de H_2SO_4 0,5 M (I) y de NaOH 0,1 M (II). (a) Voltagramas cíclicos en soluciones saturadas con N_2 ; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Curvas $i(\eta)$ experimentales para la hor en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). (c) Dependencias i_{max}^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ obtenidas de (b) (símbolos) y ajuste por regresión lineal (líneas). La región sombreada indica la banda de 95 % de confianza.

Las curvas de polarización estacionarias para la *hor* medidas a diferentes velocidades de rotación en medio ácido y básico se muestran en la Figura IV.38-b. De éstas se extrajeron los valores de i_{max} y las dependencias i_{max}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ resultantes se grafican en la Figura IV.38-c. Las regresiones lineales hechas sobre estas dependencias condujeron a ordenadas al origen llamativamente altas, indicando que los valores de j_k en estos electrodos mixtos serían menores que los de los metales puros. Asimismo, de las pendientes se determinaron valores de B de $1,97 \times 10^{-4}$ A cm⁻²rpm^{-1/2} en medio ácido y de $1,63 \times 10^{-4}$ A cm⁻²rpm^{-1/2} en medio básico.

Al aplicar el análisis de la corriente de exceso sobre las curvas de polarización previas, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura IV.39. A diferencia de los casos anteriores, aquí se simularon las respuestas tanto del Pt como del Rh considerando los parámetros cinéticos medidos previamente sobre estos metales puros y los parámetros geométricos de cada metal en el arreglo.

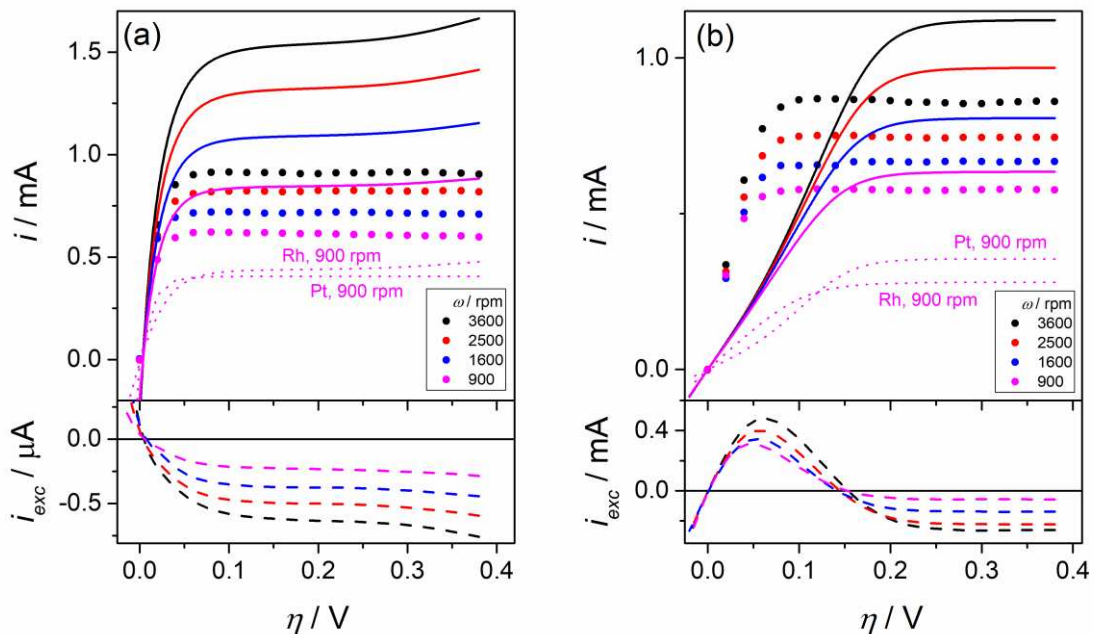


Figura IV.39. Comparación entre las corrientes experimentales (símbolos) de un EDR de Rh/Pt-c en (a) H_2SO_4 0,5 M y (b) $NaOH$ 0,1 M con las corrientes simuladas usando los parámetros de Pt y Rh puro (líneas continuas) y las corrientes de exceso resultantes (líneas cortadas) para la *hor* en soluciones saturadas con H_2 (1 atm). A modo ilustrativo se indican las contribuciones de cada metal a la corriente total simulada a 900 rpm (líneas punteadas).

En primer lugar, en medio ácido se verifica una corriente de exceso negativa significativa en todo el rango de potencial, lo cual señala un efecto antagónico entre ambos metales para la *hor*. Los bajos valores de i_{max} del arreglo respecto al esperable a partir de la conducta de los puros son indicativos de la existencia de procesos mixtos que actuarían en detrimento de la quimisorción de H desde hidrógeno molecular. Por otra parte, en medio alcalino también se verifica este decrecimiento de las corrientes máximas establecidas en el electrodo mixto, lo que conduce a corrientes de exceso negativas significativas a altos sobrepotenciales, lo cual indica que se da el mismo proceso adverso observado en medio ácido. Sin embargo en este caso se calculan corrientes de exceso positivas significativas a bajos sobrepotenciales, evidenciándose así un claro efecto sinérgico entre ambos metales en estas condiciones.

Cabe mencionar que en estos casos donde ambos metales son catalizadores activos de la reacción, la necesidad de simular las conductas de los metales puros en los electrodos bi-componentes debido a la imposibilidad de conocer su comportamiento en las mismas exactas condiciones (como transporte de masa), conlleva una cierta incertidumbre en los resultados y conclusiones acerca del exceso. Ciertamente es necesario avanzar en este sentido y desarrollar metodologías que permitan determinar el aporte de ambos metales a la respuesta global en una forma más precisa.

IV.4.g. Empleo de SECM para la evaluación local de la *hor* sobre las juntas bimetálicas

Complementariamente a los estudios mostrados previamente, se realizó una exploración preliminar de la posible utilización de la microscopía electroquímica de barrido para evaluar localmente la *hor* en las distintas regiones de los arreglos bimetálicos, incluyendo las juntas y zonas aledañas. En tal sentido, se analizó un arreglo de Pt/Au-c, realizando en primer lugar imágenes de actividad para la *hor* empleando el modo *feedback* y la cupla H^+/H_2 como mediador. En este modo el tip genera $H_{2(dis)}$ desde H^+ operando a potenciales suficientemente catódicos y detecta una mayor actividad para la *hor* en el sustrato como un aumento local de la corriente debido al *feedback* del H^+ electrogenerado en el sustrato por oxidación del $H_{2(dis)}$ proveniente del tip (ver Sección II.4 para mayores detalles). En la Figura IV.40 se muestran un par de estas imágenes de actividad obtenidas en medio ligeramente ácido. Se verifica un aumento de la corriente *feedback* sobre el Pt, pero

no es posible a simple vista detectar si la junta tiene un comportamiento diferente. Para ello probablemente sea necesario emplear tips de mucho menor tamaño que tengan la posibilidad de enfocar el análisis de la *hor* sobre una franja de unos pocos nanómetros. No obstante, sobre la imagen de la Figura IV.40-b se realizaron curvas $I_T(E_S, L)$ en sitios aledaños a la interfase con el objeto de identificar cambios en el comportamiento de la superficie como consecuencia de la cercanía de ambos metales.

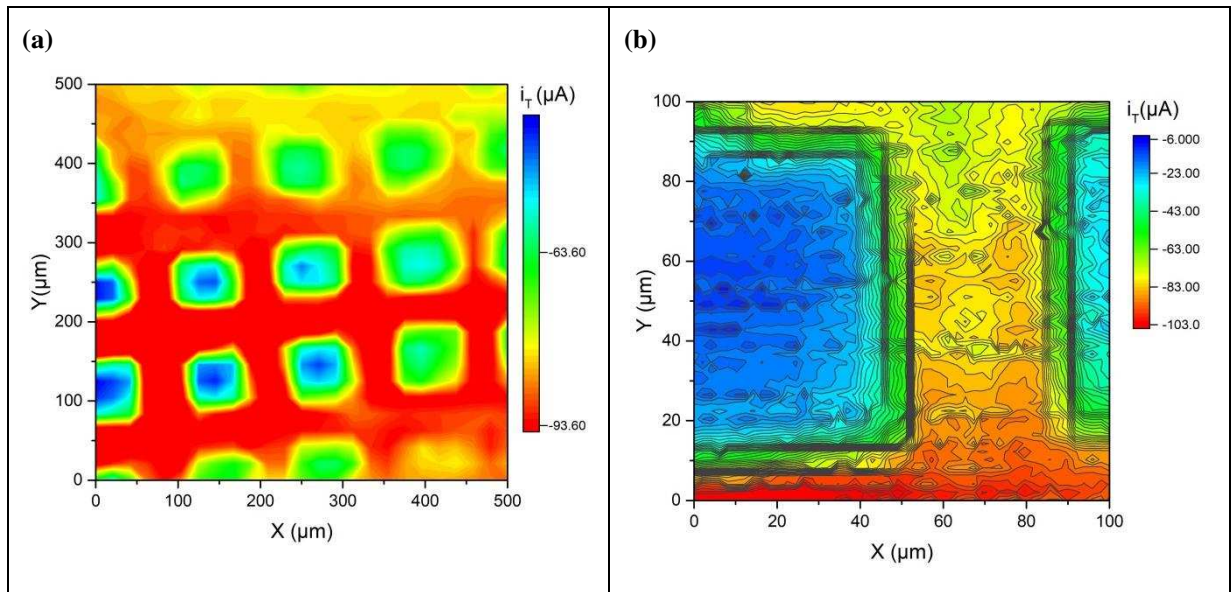


Figura IV.40. (a) y (b) Imágenes de actividad para la *hor* de un arreglo de Pt/Au ($E_T = -1$ V, $E_S = 0,2$ V vs. Ag/AgCl, en HClO_4 5 mM + LiClO_4 0,2 M, $a = 2,9$ μm).

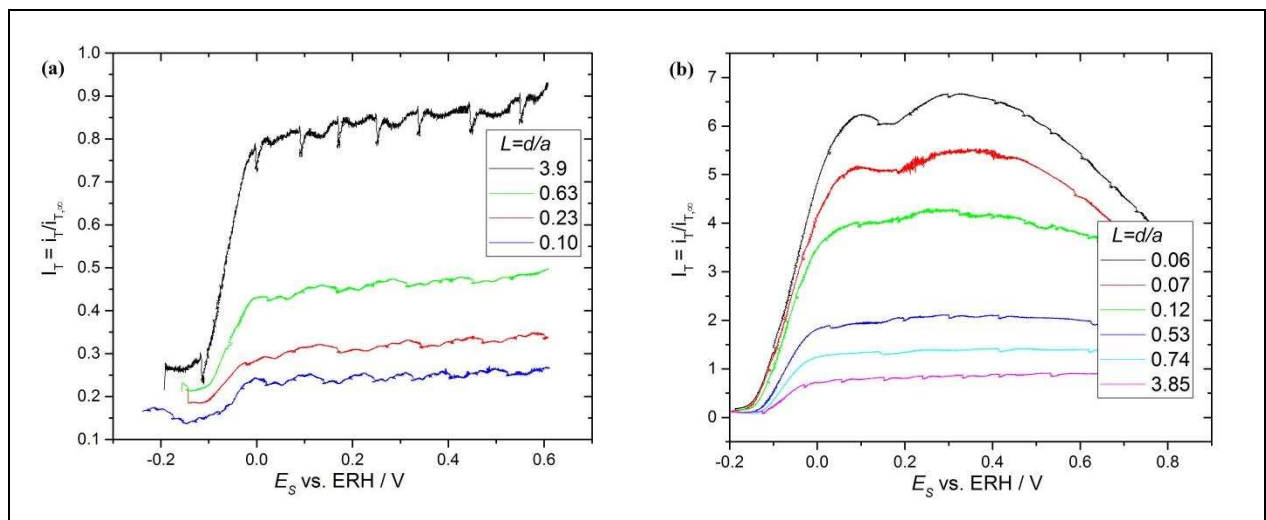


Figura IV.41. Curvas $I_T(E_S, L)$ sobre (a) micro-cuadrado de Au y (b) tramado de Pt en un arreglo Pt/Au-c.

En primer lugar, las curvas que se muestran en la Figura IV.41, corresponden a los sitios que pueden ser identificados como zona Pt (centro de la banda del tramado) y zona Au (centro del cuadrado). Por otra parte, la Figura IV.42 muestra curvas $I_T(E_S, L)$ realizadas en la zona de la junta, donde se observa una actividad intermedia bien marcada. Aquí se analizó detalladamente la zona de la interfase Pt-Au realizando curvas $I_T(E_S, L)$ a intervalos de $5 \mu\text{m}$ a lo ancho de la junta. Además de observarse una transición desde el comportamiento inactivo del oro (*feedback* negativo) al comportamiento activo del Pt (*feedback* positivo con presencia de picos de difusión superficial), el análisis de los distintos puntos de la junta muestran la aparición del hombro característico de la transición desde la ruta de Vomer-Tafel a la ruta de Volmer-Heyrovsky a potenciales mucho menores a los usuales, indicando nuevamente un marcado incremento de la velocidad de la etapa de Heyrovsky en esta región.

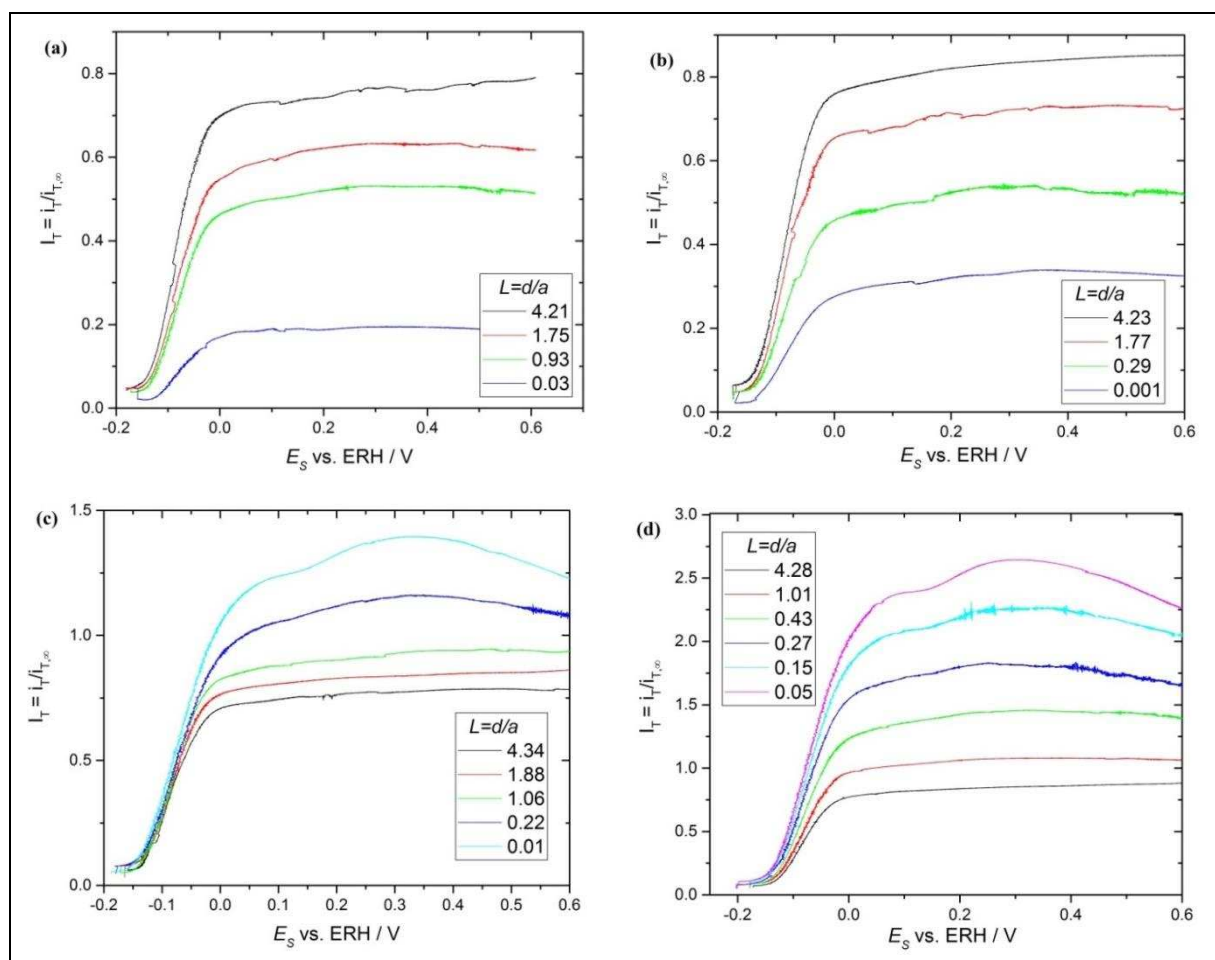


Figura IV.42. Curvas $I_T(E_S, L)$ sobre junta Pt/Au. Posición según Figura IV.40-b: $y=40\mu\text{m}$; (a) $x=40\mu\text{m}$, (b) $x=45\mu\text{m}$, (c) $x=50\mu\text{m}$, (d) $x=55\mu\text{m}$.

IV.5. Conclusiones parciales respecto a la actividad electrocatalítica de arreglos bimetalicos ordenados frente a la *hor*

En general, los resultados de este capítulo demuestran una marcada diferencia en el comportamiento de los metales componentes del electrodo bimetalico respecto de la respuesta en estado puro. Estas diferencias se manifiestan en los valores de ciertos parámetros cinéticos. En particular, la combinación Pt-Au en medio ácido muestra una marcada disminución de la v^e_V respecto a la de platino puro, que puede estar indicando la influencia negativa del Au sobre la capacidad del Pt electro-adsorción/desorción del H. Sin embargo, en medio básico se observa un llamativo incremento del cubrimiento de equilibrio, pudiéndose inferir una mejora de la capacidad de quimisorción del Pt. Por otro lado, la combinación Rh-Au revela un aumento de v^e_T manteniendo θ^e similares al Rh puro que puede ser explicado a través de un proceso de *spillover* en la interfase. Estos cambios se corresponden también con el análisis de exceso en donde se pudieron detectar corrientes de exceso negativas y positivas en diferentes rangos de sobrepotencial.

IV.6. Referencias del Capítulo IV

- [1] Microfabricated ultramicroelectrode arrays: Developments, advances, and applications in environmental analysis, R. Feeney, S.P. Kounaves, *Electroanalysis* **12** (2000) 677.
- [2] A new embedded biosensor platform based on micro-electrodes array (MEA) technology, V. Scognamiglio, I. Pezzotti, G. Pezzotti, J. Cano, I. Manfredonia, K. Buonasera, G. Rodio, M.T. Giardi, *Sens. Actuators B* **176** (2013) 275.
- [3] Microelectrode array fabrication by micro-WEDM, Y.K. Wang, Z.L. Wang, M.S. Li, W.L. Zeng, M.H. Weng, *Adv. Mater. Res.* **69-70** (2009) 79.
- [4] Fabrication of 3D hexagonal bottle-like Si-SnO₂ core-shell nanorod arrays as anode material in on chip micro-lithium-ion-batteries, C. Yue, Y. Yu, J. Yin, T. Wong, Y. Zang, J. Li, J. Kang, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 7896.
- [5] Addressable microelectrode arrays: characterization by imaging with scanning electrochemical microscopy, C.G. Zoski, N. Simjee, O. Guenat, M. Koudelka-Hep, *Anal. Chem.* **76** (2004) 62.
- [6] Novel fabrication process for sub-micron interdigitated electrode arrays for highly sensitive electrochemical detection, S. Partel, S. Kasemann, P. Choleva, C. Dincer, J. Kieninger, G.A. Urban, *Sens. Actuators B* **205** (2014) 193.

- [7] Recessed nanoband electrodes fabricated by focused ion beam milling, Y.H. Lanyon, D.W.M. Arrigan, *Sens. Actuators B* **121** (2007) 341.
- [8] Fabrication and characterization of gold nanohole electrode arrays, S. Rauf, M.J.A. Shiddiky, A. Asthana, K. Dimitrov, *Sens. Actuators B* **173** (2012) 491.
- [9] Fabrication and measurement of microtip electrode array with self-aligned integrated dual conductive electrodes, B.R. Maeng, K.T. Nam, S.K. Lee, J.H. Park, *Sens. Actuators B* **237** (2016) 1015.
- [10] Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au), J.L. Fernández, D.A. Walsh, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 357.
- [11] Multienzyme Inkjet Printed 2D Arrays., E. Gdor, S. Shemesh, S. Magdassi, D. Mandler, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 17985.
- [12] Mass Transport to Nanoelectrode Arrays and Limitations of the Diffusion Domain Approach: Theory and Experiment, N. Godino, X. Borrísé, F.X. Muñoz, F.J. del Campo, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 11119.
- [13] Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers, S. Krämer, R.R. Fuieler, C.B. Gorman, *Chem. Rev.* **103** (2003) 4367.
- [14] Fabrication of Microelectrode Arrays Using Microcontact Printing, H.X. He, Q.G. Li, Z.Y. Zhou, H. Zhang, S.F.Y. Li, Z.F. Liu, *Langmuir* **16** (2000) 9683.
- [15] Intermetallic Junction Contribution to the CO Electrooxidation on a Pt/Au Electrode: The Excess Voltammetric Current, G.C. Luque, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Solid State Electrochem.* **20** (2016) 1209.
- [16] Fabrication of Microelectrode Arrays Having High-Aspect-Ratio Microwires, C.D. Merritt, B.L. Justus, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2520.
- [17] Very High Density Sensing Arrays, C.N. LaFratta, D.R. Walt, *Chem. Rev.* **108** (2008) 614.
- [18] Fabrication of High-Density Nanostructures by Electron Beam Lithography, O. Dial, C.C. Cheng, A. Scherer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 3887.
- [19] Patterning Surfaces with Functional Polymers, Z. Nie, E. Kumacheva, *Nature Mater.* **7** (2008) 277.
- [20] Simplest Method for Creating Micropatterned Nanostructures on PDMS with UV Light, C.-Y. Xue, W. Zhang, W.H.S. Choo, K.-L. Yang, *Langmuir* **27** (2011) 13410.

- [21] Conducting probe-mediated electrochemical nanopatterning of molecular materials, O. Schneegans, A. Moradpour, F. Houzé, A. Angelova, C. Henry de Villeneuve, P. Allongue, P. Chrétien, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11486.
- [22] Fabrication of ultrahigh-density nanowires by electrochemical nanolithography, F. Chen, H. Jiang, A.M. Kiefer, A.M. Clausen, Y.-H. Ting, A.E. Wendt, B. Ding, M.G. Lagally, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 444.
- [23] Localized electrodeposition and patterning using bipolar electrochemistry, T.M. Braun, D.T. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) D180.
- [24] Fabrication of 3D microstructures by localized electrochemical deposition with image feedback distance control and five-axis motion platform, Y.J. Ciou, Y.R. Hwang, J.C. Lin, Y.T. Tseng, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5** (2016) P425.
- [25] A scanning electrochemical microscopy procedure for micropatterning Al₂O₃-thin films deposited on a platinum substrate, D. Battistel, S. Daniele, D. Fratter, *Electrochim. Acta* **78** (2012) 557.
- [26] High resolution deposition of polyaniline on Pt with the scanning electrochemical microscope, Y.-M. Wu, F.-R. F. Fan, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 885.
- [27] D. Mandler, Micro- and nanopatterning using scanning electrochemical microscopy en “Scanning Electrochemical Microscopy” (2da ed.), pp. 489-524, A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), CRC Press, Boca Raton (2012).
- [28] Scanning electrochemical imprinting microscopy: a tool for surface patterning, M. Sheffer, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) D203.
- [29] Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope, S. Meltzer, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L82.
- [30] Localized electroless deposition of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy, E. Malel, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) D459.
- [31] Localized deposition of Au nanoparticles by direct electron transfer through cellobiose dehydrogenase, E. Malel, R. Ludwig, L. Gorton, D. Mandler, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 11697.
- [32] Local deposition of gold on silicon by the scanning electrochemical microscope, E. Ammann, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C533.
- [33] Local cobalt electrodeposition using the scanning electrochemical microscope, O. de Abril, D. Mandler, P.R. Unwin, *Electrochem. Solid State Lett.* **7** (2004) C71.

- [34] F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, C.G. Zoski, UME fabrication/characterization basis, en “Handbook of Electrochemistry”, pp. 189-197, C.G. Zoski (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2007).
- [35] Scanning electrochemical microscopy. 55. Fabrication and characterization of micropipet probes, D.A. Walsh, J.L. Fernández, J. Mauzeroll, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **77** (2005) 5182.
- [36] Scanning tunneling microscopy with chemically modified tips: discrimination of porphyrin centers based on metal coordination and hydrogen bond interactions, T. Ohshiro, T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **73** (2001) 878.
- [37] Scanning electrochemical microscopy with slightly recessed nanotips, P. Sun, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **79** (2007) 5809.
- [38] Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1051.
- [39] The study of Pt@Au electrocatalyst based on Cu underpotential deposition and Pt redox replacement, Y. Yu, Y. Hu, X. Liu, W. Deng, X. Wang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3092.
- [40] F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, Scanning electrochemical microscopy, en “Handbook of Electrochemistry”, pp. 471-540, C.G. Zoski (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2007).
- [41] An efficient method for fabrication of disk-shaped scanning electrochemical microscopy probes with small glass-sheath thicknesses, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **650** (2010) 75.
- [42] A. Mohammad, M. Muhammad, S. Dew, M. Stepanova, Fundamentals of Electron Beam Exposure and Development, en “Nanofabrication: Techniques and principles”, pp. 11-41, S. Dew, M. Stepanova (Eds.), Springer-Verlag, Viena (2012).
- [43] Metal-Mesh Lithography, Z. Tang, Q. Wei, A. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 4812.
- [44] Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures, I. Zailer, J. Frost, V. Chabasseur-Molyneux V, C. Ford, M. Pepper, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 1235.
- [45] Negative PMMA as a high-resolution resist - The limits and possibilities, A. Hoole, M Welland, A. Broers, *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 1166 .
- [46] Nanopin plasmonic resonator array and its optical properties, S. Wang, D. Pile, C. Sun, X. Zhang, *Nano Lett.* **7** (2007) 1076 .

- [47] Fabrication of quasi-three-dimensional micro/nanomechanical components using electron beam cross-linked poly (methyl methacrylate) resist, W. Teh, C. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2003) 3007.
- [48] Preparing patterned carbonaceous nanostructures directly by overexposure of PMMA using electron-beam lithography, H. Duan, J. Zhao, Y. Zhang, E. Xie, L. Han, *Nanotechnology* **20** (2009) 135306.
- [49] Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment, Y. Koval, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** (2004) 843.
- [50] LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation, E. Lee, G. Rao, L. Mansur, *Radiat. Phys. Chem.* **55** (1999) 293.
- [51] Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art, A E Grigorescu, C W Hagen, *Nanotechnology* **20** (2009) 292001.
- [52] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. en “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”, Cap. 9, p. 339, Wiley, New York (2001).
- [53] Scanning Electrochemical Microscopy. 46. Shielding Effects on Reversible and Quasireversible Reactions, C.G. Zoski, J.C. Aguilar, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **75** (2003) 2959.
- [54] Theoretical Analysis of Microelectrode Arrays under Forced Convection, N.S. Georgescu, D.A. Scherson, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) E3022.
- [55] Effect of the Pt/Ru intermetallic boundary on the carbon monoxide electrooxidation: Excess electrocatalytic activity, M.S. Rau, M.R. Gennero De Chialvo, A.C Chialvo, *J. Power Sources* **216** (2012) 464.
- [56] Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.
- [57] Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on Pt over the complete overpotential range, M.S. Rau, M.R. Gennero De Chialvo, A.C Chialvo, *J. Power Sources* **229** (2013) 210.
- [58] Hydrogen oxidation reaction on microelectrodes: Analysis of the contribution of the kinetic routes, P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.
- [59] Kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in unbuffered media. Theory and studies on Pt microelectrodes, M.D. Arce, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 248.
- [60] A.J. Bard, L.R. Faulkner, en “Electrochemical Methods – Fundamental and applications” (2da Ed.), Cap. 9, p. 331-367, Wiley, New York (2001).

- [61] Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theoretical aspects, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- [62] Characterization and kinetic study of nanostructured rhodium electrode for the hydrogen oxidation reaction, M.A. Montero, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **254** (2014) 218.
- [63] Kinetics of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured rhodium electrodes in alkaline solution, M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **283** (2015) 181.
- [64] Kinetics of hydrogen underpotential deposition at polycrystalline rhodium in acidic solutions, B. Losiewicz, R. Jurczakowski, A. Lasia, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 5753.
- [65] Electrochemical and surface-enhanced Raman spectroscopic studies on the adsorption and electrooxidation of C₁ molecules on a roughened Rh electrode, X.F. Lin, B. Ren, Z.Q. Tian, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 981.

Capítulo V

Conclusiones

En este capítulo se detallarán las conclusiones obtenidas durante el trabajo de Tesis y se hará alusión a los posibles siguientes estudios que se derivan de la misma.

v. Conclusiones

V.1. Acerca del estudio de ensambles de nanopartículas

Mediante el análisis de ensambles de nanopartículas (ENPs) frente a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) se obtuvieron evidencias del fuerte efecto que causa la presencia de un metal activo (Pt), aun en muy pequeñas cantidades, en la actividad electrocatalítica de un segundo metal que intrínsecamente es un catalizador pobre, como es el Au. Se arribó a estas evidencias depositando pequeñas fracciones de nanopartículas del metal activo dispersas en el segundo metal, generando los ENPs, y analizando los mismos a través de dos enfoques experimentales que garantizan una alta velocidad de transporte de masa: micro-ensambles de nanopartículas (μ -ENPs) y microscopía electroquímica de barrido (SECM).

Siguiendo este objetivo, el primer logro de este trabajo fue el desarrollo de un método simple y limpio para la fabricación de ENPs metálicas mediante *sputtering* de pulsos cortos, el cual resultó muy adecuado para la obtención de NPs aisladas con geometría obloide achatada entre 2 y 10 nm de diámetro lateral, con un grado de dispersión variable. Fijando el valor de corriente de *sputtering* en un valor suficientemente bajo (típicamente 10 mA), los cubrimientos de NPs y sus diámetros medios laterales pueden controlarse mediante el tiempo de *sputtering* o de deposición. El método fue aplicado para fabricar ENPs sobre sustratos planos (NPs de Pt sobre HOPG o Au(111)/mica) y sobre microelectrodos (NPs de Pt sobre micro-discos de Au y grafito).

En cuanto a la evaluación electrocatalítica de los ENPs, el análisis de los μ -ENPs de Pt/Au frente a la HER permitió detectar evidencias muy claras de efectos sinérgicos entre estos dos metales. Cabe remarcar que estos efectos no fueron observados al analizar μ -ENPs de Pt/C de características similares. En tal sentido, se comprobó que si bien la HER opera muy ineficientemente sobre electrodos de Au puro, la presencia de cantidades indetectables de NPs de Pt sobre este metal causa un dramático incremento de su actividad electrocatalítica. Este incremento no se puede explicar desde un modelado teórico como la simple adición de la respuesta del Pt. Por una parte, en la reacción de evolución de hidrógeno (*her*) sobre μ -ENPs de Pt/Au se verifica con una importante disminución del

sobrepotencial respecto al del Au puro. Este comportamiento podría explicarse desde un incremento aparente de las constantes cinéticas de las etapas de Volmer y de Tafel en el Au. Por otra parte, el análisis de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) sobre estos mismos electrodos permitió comprobar un aparente incremento de la constante cinética de la etapa de Heyrovsky y una leve disminución de la de Volmer respecto a las del Pt puro. Estas observaciones podrían justificarse asumiendo la existencia de zonas del electrodo, en los alrededores de las nanopartículas de Pt (junturas), en las que el soporte Au responde en forma diferente a la del metal puro. La extensión de estas zonas parece ser mucho mayor de la que se puede suponer a priori ya que la deposición de cantidades casi imperceptibles de Pt produce cambios notables de los parámetros cinéticos, causando una variación notable de las curvas de polarización de todo el electrodo, la cual no puede explicarse como la simple suma de las respuestas del soporte y del ensamble de NPs.

En segundo lugar, se implementó la técnica SECM para efectuar el análisis de la *hor* sobre superficies confinadas de ENPs planos infinitos. Para ello fue necesario como primer paso desarrollar un modelo teórico que permita la interpretación de las dependencias de la corriente *feedback* del tip con el potencial del sustrato y con la distancia tip-sustrato, es decir las dependencias $I_T(E_S, L)$. Este modelo se puso a prueba analizando superficies de Pt lisas, comprobándose la existencia de fenómenos experimentales no tenidos en cuenta en el modelo, como son la difusión superficial de intermediarios adsorbidos (por ejemplo H_{UPD}) y la formación de nanoburbujas de H_2 a potenciales catódicos, que hacen el análisis más complejo. De ahí que se establecieron las condiciones experimentales requeridas para minimizar estos fenómenos y posibilitar el uso de la técnica para el análisis de la *hor*. En tal sentido, al trabajar en condiciones de concentraciones de H^+ suficientemente bajas se evita la formación de nanoburbujas. Asimismo, el uso de films metálicos delgados nanoestructurados (discontinuos) soportados en carbón vítreo (inerte frente a la *hor*) permitió realizar correlaciones adecuadas de las respuestas SECM $I_T(E_S, L)$ con las ecuaciones del modelo desarrollado, lo que posibilitó una estimación más precisa de los parámetros cinéticos de la *hor*. El aspecto clave fue que la naturaleza discontinua de los films analizados impide que se produzca la difusión superficial de H_{UPD} . Así, el modelo empírico propuesto para analizar las dependencias $I_T(E_S, L)$, basado en la resolución de una celda de capa delgada, constituye una primera herramienta confiable y versátil para estudiar

mediante el modo *feedback* de SECM reacciones con mecanismos complejos (como el de la HER). Finalmente, habiendo corroborado la aplicabilidad del modelo SECM y las condiciones donde éste es viable, se usó el mismo para el análisis de las curvas SECM $I_T(E_S, L)$ para la *hor* medidas en los ENPs de Pt depositados en HOPG y en Au. De este análisis se logró comprobar también un incremento de los parámetros de Heyrovsky sólo en las NPs de Pt depositadas en Au, confirmando el efecto sinérgico detectado previamente sobre los μ -ENPs, probablemente causado por la existencia de una región del soporte de Au circundante a los nanodiscos de Pt que frente a la HER presenta una actividad notoriamente diferente a la del metal puro.

V.2. Acerca del estudio de arreglos bimetálicos ordenados

Los métodos de fabricación de arreglos ordenados desarrollados demostraron la potencialidad para generar arreglos caracterizados por una alta relación interfase/área y un excelente confinamiento de los metales y definición de la junta. De los diferentes métodos explorados, dos de ellos resultaron los más adecuados para estudiar la HER apuntando a detectar los procesos que ocurren en las juntas. Por una parte, se optimizó un método basado en el uso de la técnica SECM, en el que discos de Au son depositados sobre un sustrato (Pt, carbón vítreo) por disolución/electrodeposición desde una punta (o tip) SECM de Au, lográndose un fino control de la geometría del arreglo mediante el sistema de posicionamiento del instrumento y una muy buena definición de los bordes mediante un adecuado diseño del tip. Este método tiene la desventaja de estar acotado a la deposición de discos de Au.

Por otra parte, se desarrolló un método basado en una combinación de la técnica de litografía con haz de electrones (EBL) con técnicas litográficas basadas en el uso de máscaras, dando origen a un nuevo método que se denominó MAEBL (por *Mask Assisted Electron Beam Lithography*). Más precisamente, se aprovechó la posibilidad de exponer un sustrato cubierto con una película de poli(metilmetacrilato) (PMMA) a un haz de electrones, cubriéndolo parcialmente con una malla metálica o una grilla para TEM, con el posterior revelado por disolución de la región expuesta. Esta técnica permitió obtener electrodos con una película micro-estructurada de PMMA sobre el cual se logró electrodepositar un segundo metal, generando (luego de disolver la película de PMMA) arreglos ordenados de

este último sobre el metal base en los que ambos metales tienen fracciones de área geométrica similares y longitudes significativas de las juntas. Estas características geométricas hicieron que este tipo de electrodos resulte ser muy ventajoso para estudiar los efectos que ocurren en las juntas bimetalicas durante la HER. De ahí que se aplicó el método para fabricar arreglos con combinaciones Pt-Au, Rh-Au y Rh-Pt, los cuales fueron estudiados frente a la *hor* en configuración de electrodo de disco rotante (EDR) siguiendo dos formalismos de análisis, uno basado en el ajuste de las curvas experimentales con el modelo mecanístico, y el otro basado en el uso de la corriente de exceso. En todas las experiencias realizadas sobre estos arreglos ordenados se comprobó, a través de ambos formalismos de análisis utilizados, que existen importantes cambios, ya sea positivos o negativos, en la actividad electrocatalítica de los arreglos bimetalicos respecto a la de los electrodos puros. En lo que respecta a la combinación Pt-Au, los efectos del Au sobre la actividad del Pt en la *hor* en medio ácido parecen ser adversos, aunque debe remarcarse que puede haber efectos sobre la etapa de Heyrovsky que no son detectados por la baja sensibilidad del EDR a los parámetros de esta etapa. Sin embargo en medio alcalino la situación es diferente, ya que la presencia de juntas Pt-Au promueve una mayor actividad electrocatalítica a bajos sobrepotenciales. En lo que respecta a las combinaciones Rh-Au y Rh-Pt, la situación parece ser muy similar a la verificada sobre Pt-Au. Es decir, existen efectos adversos o imperceptibles del metal menos activo (Au en Rh-Au, o Rh en Rh-Pt) sobre la actividad del metal más activo en medio ácido, pero claros efectos positivos en medio alcalino, especialmente a bajos sobrepotenciales. El origen de estos incrementos (modificación de la capacidad de adsorción de H de las superficies de los metales aledañas a las juntas, procesos de *spillover* de H adsorbido entre ambos metales a través de las juntas, etc.) es un tema que deberá ser abordado mediante el empleo de técnicas electroquímicas con alta resolución espacial.

Respecto a ello, complementariamente a los estudios realizados con los arreglos en configuración de EDR, se comprobó que sobre estos arreglos empleando SECM sería posible detectar un cambio progresivo en la actividad electrocatalítica del Au en las proximidades de un mejor electrocatalizador como el Pt, corroborando la hipótesis de una modificación de la actividad electrocatalítica del soporte sobre una extensión significativa alrededor de las juntas.

V.3. Conclusiones globales

Durante esta tesis se desarrollaron numerosos métodos de fabricación de electrodos bi-componentes ordenados y aleatorios con el objetivo principal de generar una relación longitud de juntura/área electródica elevada y así permitir la determinación de los efectos que la interfase bimetalica presenta sobre la actividad electrocatalítica del electrodo. Todo ellos son novedosos y versátiles y permiten un adecuado control del cubrimiento, dispersión y definición de las interfases metálicas.

El estudio de la HER en medio ácido y básico se realizó mediante numerosas estrategias. En primer lugar se debieron desarrollar modelos teóricos para correlacionar las respuestas experimentales de las diferentes configuraciones electrónicas estudiadas frente a la HER involucrando su mecanismo completo.

Se obtuvieron sobradas evidencias de la modificación de la respuesta del Au frente a la *her* y *hor* cuando éste se encuentra en contacto con metales que son buenos electrocatalizadores de estas reacciones, como Pt y Rh. Mediante el análisis de las curvas de polarización de μ -ENPs, EDR de arreglos ordenados y curvas SECM $I_T(E_S, L)$, fue posible concluir que la juntura bimetalica Au/Pt u Au/Rh promueve la generación de una región de la superficie electródica, circundante a las mismas, que presenta una actividad electrocatalítica mayor que en su estado puro. En medio ácido este cambio se evidencia principalmente en los valores de la constante de velocidad asociada a la etapa de Heyrovsky, y es sólo detectable empleando técnicas de evaluación electroquímica que operan a altas velocidades de transporte de masa. En medio básico el efecto se daría sobre la capacidad de quimisorción de H desde H₂, con un efecto neto en la corriente a bajos sobrepotenciales y en la corriente cinética máxima.

V.4. Aspectos a profundizar

El trabajo realizado ha dejado abierto algunos interrogantes respecto a cuestiones puntuales que ameritan estudios a futuro más profundos. Probablemente el aspecto más importante sobre el cual se deberá enfocar la atención es la detección y cuantificación de la actividad electrocatalítica local sobre dominios submicrométricos empleando una técnica electroquímica con alta resolución espacial. Los ensayos preliminares efectuados mediante

SECM en esta Tesis demuestran que es factible obtener respuestas locales frente a la *hor*, y que estas respuestas presentan variaciones significativas a lo largo de un corte transversal de la junta. Sin embargo resulta claro que es importante incrementar aún más la resolución de la técnica clásica para lograr una apropiada deconvolución de las respuestas de las diferentes zonas. Esto implica no sólo emplear tips de tamaños nanométricos sino también, indefectiblemente, modificar el instrumento acoplado al mismo un sistema de control independiente de la posición del tip.

Otro aspecto importante que demanda una mejora, es la aplicación del formalismo de la corriente de exceso para la detección de procesos cooperativos en reacciones con fuerte influencia de las condiciones de transporte de masa. Teniendo en cuenta que para la aplicación de este formalismo lo óptimo sería disponer de las respuestas de los metales puros en la misma configuración geométrica que la del electrodo binario, se podría aprovechar la enorme versatilidad del método MAEBL para explorar variantes que permitan preparar electrodos puros con estas características y medir sus respuestas. En tal sentido, la posibilidad de medir la respuesta electroquímica del electrodo antes y después de retirar la máscara microestructurada de PMMA abre la posibilidad a este tipo de medidas y podría ser una primera aproximación para avanzar hacia este objetivo. De lograrse esto, el análisis vía la corriente de exceso proveería una medida directa, libre de las incertidumbres causadas por las simulaciones teóricas, que podría ser aplicada a muchas otras reacciones que operan bajo control mixto y que son muy susceptibles a verse modificadas por procesos sinérgicos, como ser la reducción electroquímica de oxígeno.

ANEXO

PARTE 1: Aspectos experimentales generales

1.1. Celdas electroquímicas

Las celdas detalladas en este ítem corresponden a las utilizadas en las determinaciones experimentales de la dependencia de la corriente (i) con el sobrepotencial (η) de electrodos de trabajo con configuración de Electrodo Disco Rotante (EDR) y microelectrodos (ME). Las particularidades de la celda utilizada en los experimentos SECM se detallarán en la sección correspondiente.

La celda típica para EDR, esquematizada en la Figura A-1, consiste en un cuerpo cilíndrico de vidrio de 120 mL con una conexión central en la parte inferior para introducir el capilar de Luggin-Haber. El mismo es un tubo de vidrio en forma de U afinado en el extremo cercano al electrodo de trabajo. En el extremo exterior a la celda se coloca el electrodo de referencia (RE), que en todos los casos fue el electrodo de referencia de H_2 (ERH) generado *in situ*.

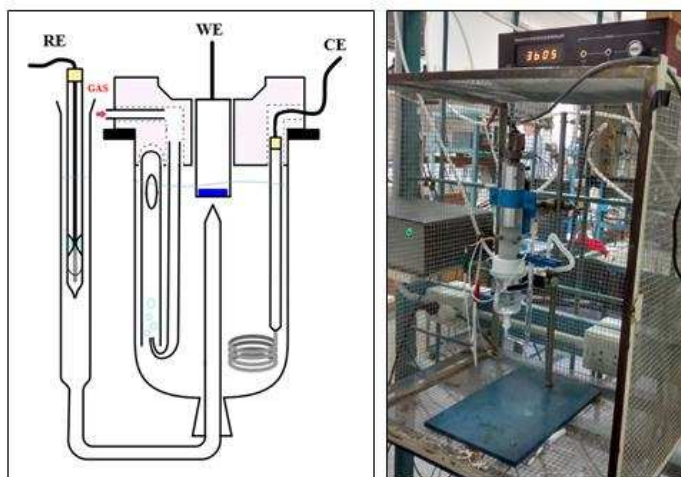


Figura A-1. Esquema y montaje de la celda para electrodo de disco rotante (EDR).

La tapa de la celda, construida en PTFE, presenta un orificio central por donde se introduce el electrodo de trabajo (WE), el cual queda perfectamente alineado con el capilar

de Luggin y tres perforaciones más para el contraelectrodo y el burbujeador. Asimismo presenta una hendidura en la parte superior sobre la que se apoya el motor del EDR para lograr un buen asiento de la tapa.

El electrodo de trabajo se coloca en un portaelectrodo de PTFE diseñado específicamente para su uso como EDR. Como puede observarse en la Figura A-2, está constituido por tres partes: (a) un cilindro roscado exteriormente y con un orificio central con una rosca interna en el extremo superior que permite su conexión al motor del disco rotante, (b) un inserto metálico que permite el contacto eléctrico entre el sustrato y el motor y (c) un capuchón roscado interiormente con una perforación central de 7 mm de diámetro. Para asegurar el cierre perfecto y evitar filtraciones se coloca una arandela de *Tygon* entre el electrodo y el capuchón de PTFE. En algunos casos, con el propósito de reducir el área expuesta, se adhiere un film de PTFE autoadhesivo que presenta una perforación central hecha con un sacabocados del diámetro deseado.

El contraelectrodo (CE) consiste en un alambre en espiral de gran área. Para evitar contaminaciones provenientes de la electrodisolución del contraelectrodo, el material del mismo corresponde siempre al metal del electrodo de trabajo y, en caso de electrodos mixtos, a platino ya que presenta menor tendencia a oxidarse que los otros metales.

El sistema de burbujeo consiste en dos tubos: un burbujeador en forma de U, con el diámetro del extremo inferior muy pequeño y un tubo saturador con una gran abertura en el extremo superior. De esta manera el gas llega a la celda por el burbujeador, las burbujas ascienden por el interior del tubo saturador y salen sobre el nivel del electrolito. Así se controla la distribución de las burbujas, evita su dispersión dentro de la celda, mejora el contacto gas-líquido y se evitan burbujas ocluidas en el portaelectrodo.

Por otra parte la celda para estudiar los microelectrodos se esquematiza en la Figura A-3. La misma consiste en un vaso de vidrio de 40 ml con una tapa de PTFE con perforaciones para colocar el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el burbujeador. Para el ER y CE rigen las mismas consideraciones que para la celda EDR. En este caso el burbujeador está formado por un tubo de vidrio con un tapón de vidrio fritado en el extremo inferior mediante el cual se logra un burbujeo fino y constante para saturar la celda en poco tiempo.

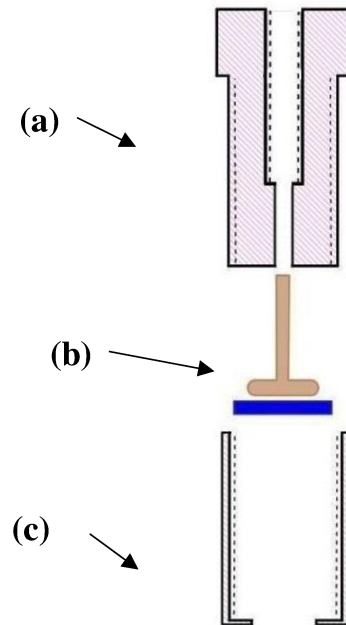


Figura A-2. Esquema de los componentes del portaelectrodo para EDR: (a) conexión al motor EDR, (b) contacto eléctrico, (c) capuchón.

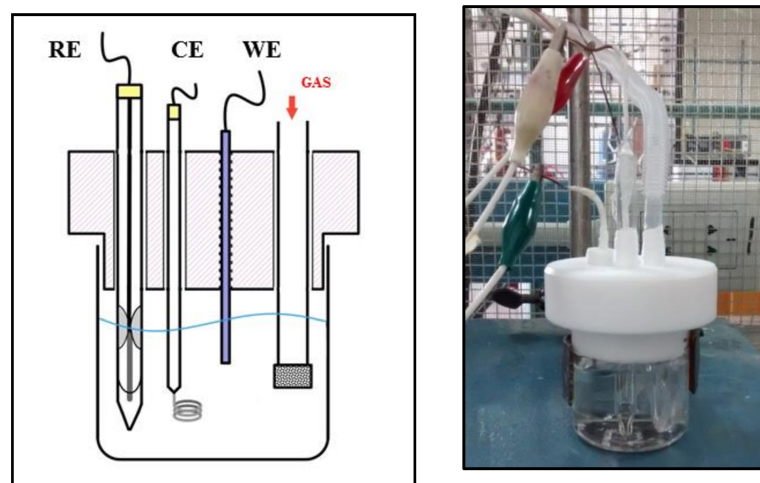


Figura A-3. Esquema y montaje de la celda utilizada para la evaluación de microelectrodos.

1.2. Reactivos y Materiales

Es de suma importancia asegurar la máxima limpieza y pureza de los materiales y reactivos utilizados ya que la reacción estudiada es altamente sensible a impurezas, aún en cantidades de trazas. A tal fin todo el material de vidrio (celdas, componentes de la celda, vasos de precipitados, matraces, etc.) se limpia en solución básica concentrada de KMnO_4

por al menos 12 hs y se enjuaga sucesivamente con agua ultrapura, solución ácida de H_2O_2 y nuevamente agua ultrapura. Por su parte, el material de PTFE se sumerge por 12 hs en solución sulfocrómica y posteriormente se realizan sucesivos enjuagues con agua ultrapura. En caso de ser requerido los electrodos de Pt se limpian en solución piraña recién preparada y se almacenan en H_2SO_4 concentrado, mientras que los electrodos de Au pueden ser limpiados por voltametría cíclica en medio ácido y almacenados también en H_2SO_4 concentrado. La limpieza de los demás metales electródicos puede realizarse mediante técnicas electroquímicas en sustitución de las químicas.

Las soluciones empleadas durante esta Tesis se prepararon con agua ultrapura, obtenida mediante un proceso que involucra una primera desionización usando una resina de intercambio iónico, una doble destilación del agua desmineralizada y un último tratamiento mediante un purificador de agua Purelab (ElgaLabwater, resistividad $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Los reactivos empleados presentan todos grado analítico. Para esta Tesis se emplearon ácido sulfúrico (98 %), ácido perclórico (35 %), ácido clorhídrico (37%) e hidróxido de sodio de marca Merck (Alemania) y ácido cloroplatínico de marca Aldrich (USA). Otras soluciones utilizadas se prepararon con RhCl_3 y PdCl_2 (Aldrich), LiClO_4 (Merck). Para los experimentos de litografía se utilizaron metilisobutilcetona (Sintorgan, Argentina), alcohol isopropílico (Cicarelli, Argentina) y polimetilmetacrilato (PMMA) de dos componentes: un componente monomérico, sólido, y un componente líquido, iniciador de la polimerización.

Los ensambles fueron soportados en carbón vítreo (1 mm de espesor, tipo I) de Alfa Aesar (USA), discos de Pt y Au de 0,3 mm y 0,7 mm de espesor de Vega & Camji (Argentina), HOPG (1 mm de espesor, tipo II) de SPI (USA) y láminas de mica ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) de Agilent (USA).

Para la fabricación de las sondas SECM y MEs se emplearon alambres de Pt 99,95 % de 25 μm de diámetro (Alfa Aesar, USA), Au 99,99 % de 25 μm de diámetro (Goodfellow, UK) y Au 99,9 % de 250 μm de diámetro (Aldrich), fibras de grafito de 10 μm (Amoco, USA) y capilares de vidrio borosilicato de 1,5 mm de diámetro externo y 0,1 mm de espesor (Paralwall, Argentina). Para la unión de los contactos eléctricos de Cu con los MEs de Pt se utilizó epoxi de Ag (Epotek, USA). Para la rigidización de los MEs se utilizaron una resina

epoxi de dos componentes de alta resistencia química (Renlam) y acrílico autocurable (Protoplast).

Todos los gases utilizados en las experiencias presentan grado mayor a 4.8: Ar extra puro 99,998 %, N₂, H₂ y CO 99,999 % (Indura, Argentina). Los mismos se encuentran en un recinto destinado para su almacenamiento seguro fuera del laboratorio. La distribución desde el depósito al laboratorio se realiza mediante una red centralizada de cañerías con salida a cada estación de trabajo. Antes de ingresar a la celda, el N₂ y H₂ circulan por un tren de purificación para minimizar las impurezas, principalmente aceites, que pueda traer el gas desde la red. El sistema de purificación, ilustrado en la Figura A-4, consta de un manómetro de Hg para controlar la presión, una trampa de vidrio que actúa como reservorio de seguridad en caso de retroceso o sobrepresión, dos recipientes con H₂SO₄ concentrado donde se eliminan los restos de aceites por sulfatación de los dobles enlaces, una segunda trampa y finalmente un recipiente con agua ultrapura para humidificar el gas seco. El monóxido de carbono tiene un sistema de purificación específico, sobre el cual se puntualizará en la siguiente sección.



Figura A-4. Tren de purificación de gases.

1.3. Mediciones con CO

Debido a la alta toxicidad que presenta este gas, aún en bajas proporciones, todas las medidas y experiencias en las cuales se requirió su uso se llevaron a cabo en una estación de

trabajo diseñada específicamente, con un sistema de purificación y extracción del gas, maximizando los recaudos de seguridad. La misma se muestra en la Figura A-5. Consiste en una caja metálica con cierre hermético, que actúa a la vez como caja de Faraday, conectada a un extractor de alta potencia que elimina al exterior cualquier fuga dentro de la misma. Presenta conexiones para gases y conectores eléctricos. El espacio interior es el suficiente para trabajar con comodidad con un EDR y para colocar el tren de purificación. El mismo tiene un diseño similar a los trenes de H_2 y N_2 pero con ampollas de NaOH de 2,5 M y 1 M cuya finalidad es precipitar las trazas de compuestos de hierro que pudieran provenir del tubo de gas. Para detectar pérdidas en el exterior (tubo y conexiones) se dispone de una alarma con límite inferior de detección de 100 ppm (Macurco, USA).

En caso de emergencias se cuenta con un cilindro de aire medicinal con capuchón de escape de 12 minutos de autonomía. Los protocolos a seguir en caso de algún incidente están bien estandarizados y son conocidos por todos los miembros del laboratorio.



Figura A-5. Campana de extracción de CO.

1.4. Instrumental

Las experiencias electroquímicas con EDR y ME se llevaron a cabo con un potenciostato marca CHI-5400 (USA). Las curvas de polarización sobre EDRs se midieron a diferentes velocidades de rotación ($900 < \omega < 4900$ rpm) usando un motor de electrodo de disco rotante marca Tacussel (Francia) modelo EDI10000 y un controlador de velocidad modelo Tachyprocesseur.

Las deposiciones por pulverización catódica de metales nobles se realizaron utilizando una metalizadora comercial Emitech modelo K500X (Inglaterra) equipada con targets construidos con discos 99,9 % de Rh, Au, Pt, Pd e Ir de 60 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor montados sobre soportes de aluminio y situados a una distancia de 35 mm de la muestra. El equipo permite variar la corriente aplicada en el rango de 5 – 50 mA a intervalos de 5 mA y el tiempo de *sputtering* hasta ciclos de 4 min con apreciación de 1 s y opera a voltaje constante (~2 kV), bajo atmósfera de Ar (0,1 mbar) y a temperatura ambiente (~ 22 °C).

Los recubrimientos por *spin coating* se llevaron a cabo empleando un mini-torno marca DREMEL (Argentina), modelo 3000. Como se muestra en la Figura A-6, el mismo se sujeta a un soporte universal en forma vertical mediante una pinza, manteniendo especial atención a la alineación. En el caso de sustratos disco, el porta-sustrato consiste en un *stub* de aluminio o soportes de muestras de microscopia SEM comercial (Ted Pella, Inc., USA). En cambio, para recubrir microelectrodos no se utiliza portamuestras, simplemente se coloca el capilar de vidrio dentro del mandril del minitorno y se ajusta suavemente. La velocidad estándar de rotación es de unas 19000 rpm.

Para la preparación de pantallas perforadas de enmascaramiento se utilizó una prensa hidráulica (Carver, USA) operando a presiones aproximadas de 4 toneladas métricas. Para la pantalla se empleó un producto comercial a base de acrílico, una laca protectora flexible (Electroquímica DELTA, Argentina). Las pantallas metálicas utilizadas en la fabricación de arreglos bimetálicos consistieron en sendas mallas de acero inoxidable 200 mesh y grillas de cobre para TEM (G1000HH, Ted Pella Inc.).

Para la fabricación de microelectrodos y tips SECM de Au, se empleó una soldadura de punto marca S&H (Argentina).



Figura A-6. Montaje de un minitorno para su empleo como *spin coater*.

1.5. Microscopías

La determinación de las características morfológicas de los electrodos preparados durante la Tesis se realizó mediante el empleo de microscopias óptica, de campo cercano (SPM) y electrónica (SEM), disponibles en nuestro laboratorio. Las fotografías ópticas presentes en esta tesis fueron tomadas con un Microscopio Nikon Optiphot equipado con una cámara modelo FX-35DX (Japón) y las imágenes de Fuerza Atómica (AFM) y de Efecto Túnel (STM) fueron adquiridas con un Microscopio SPM Agilent 5400 (USA) con capacidad para operar en los modos AFM No-Contacto (AFM-NC) y STM, en entre otros.

Por otra parte, tanto para la obtención las micrografías SEM como para la preparación de electrodos mediante litografía se utilizó un microscopio SEM de mesada marca PhenomWorld modelo PROX (Países Bajos). El mismo genera las imágenes mediante electrones retrodispersados y está equipado con una sonda EDS para realizar análisis elemental y mapeo composicional.

También como herramienta de caracterización y fabricación de electrodos se hizo uso de la Microscopia Electroquímica de Barrido, en sus múltiples modos de operación, sobre la cual se puntualizará en la siguiente sección.

1.5.a. Microscopio Electroquímico de Barrido

Una descripción más detallada y profunda merece la Microscopia Electroquímica de Barrido (SECM) debido a la importancia que esta técnica presenta en esta Tesis. La misma se ha utilizado como instrumento de caracterización, como herramienta para la microfabricación de ensambles, en la determinación de las propiedades electrocatalíticas de algunos de los sistemas estudiados y en estudios fenomenológicos relacionados.

SECM es una técnica muy versátil que se utiliza en muchos laboratorios electroquímicos para el estudio de una variedad de procesos que demandan una alta resolución espacial y temporal. El fundamento de esta técnica radica en el seguimiento de los procesos de transferencia de electrones en la superficie de un ultra-microelectrodo ubicado en la extremo de una sonda o tip cuando se encuentra en las cercanías de la superficie o interfase a estudiar (sustrato). Con el seguimiento y la cuantificación de la interacción entre el ME y el sustrato ante una dada perturbación electroquímica se pueden obtener imágenes topográficas o de reactividad del sustrato, o estudiar la cinética de procesos interfaciales, entre otras aplicaciones [1]. La resolución de la técnica depende de las dimensiones del tip (10 nm a 25 μm), aunque también se ve limitada por la ausencia de un mecanismo de control independiente de la posición, como existe en otras técnicas de microscopía de campo cercano tales como AFM y STM [2]. Los diferentes tipos de control que se ejercen sobre el tip y el sustrato originan una gran variedad de modos de operación de SECM que se amplía constantemente según las necesidades de aplicación y sistemas estudiados. Los más frecuentes se esquematizan en la Figura A-7.

En el modo *feedback* se registra la corriente del tip (i_T) cuando sobre éste ocurre una dada reacción electródica mientras que en el sustrato se da la reacción que regenera el reactivo del tip, estableciéndose una retroalimentación o *feedback* local. La cupla redox reactivo/producto se denomina mediador y se utiliza para aproximar el tip a la superficie del sustrato, llegando a distancias equivalentes a fracciones del radio del tip. Las curvas i_T vs. d ,

o curvas de aproximación, contienen información útil que permite inferir las dimensiones del tip, la distancia tip-sustrato y algunos aspectos de la cinética de la reacción.

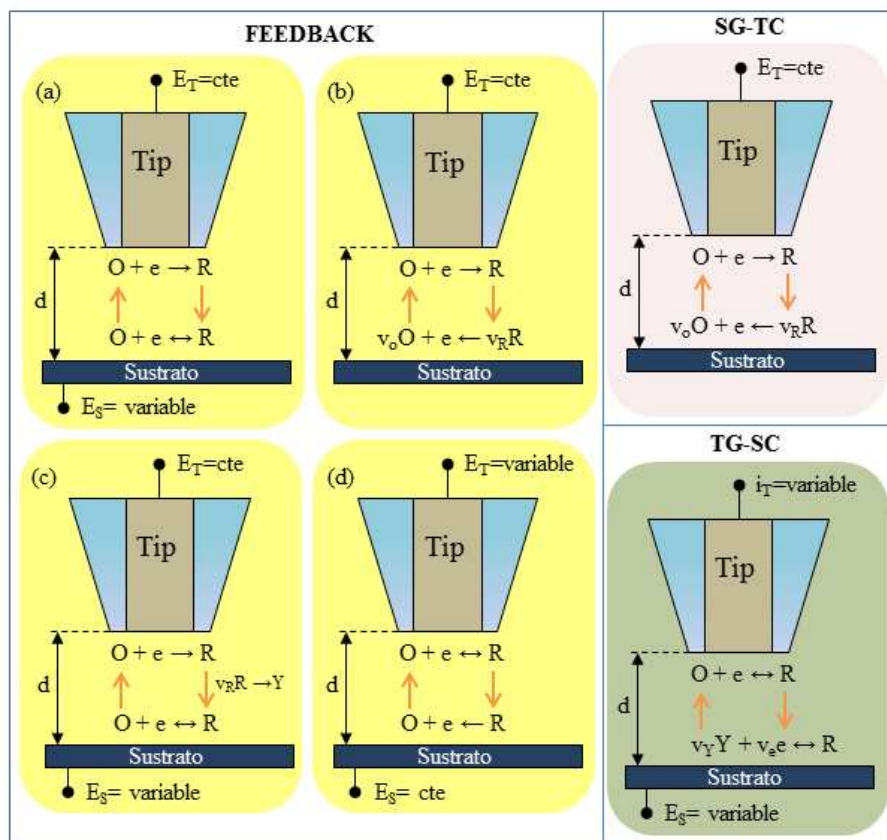


Figura A-7. Esquema de los modos de operación más frecuentes del SECM.

La forma más usual de trabajar en modo *feedback* es aplicar un potencial al tip (E_T) en el que se establezca una corriente límite difusional (i_L), es decir, que la reacción en el tip opere bajo control difusional puro. En estas condiciones, cuando el tip se acerca al sustrato, el valor de i_L se incrementa si el sustrato regenera el reactivo a alta velocidad, produciendo una realimentación positiva (*feedback* positivo). Si en cambio el sustrato regenera el reactivo a muy baja velocidad o no lo regenera (*feedback* negativo) el valor de i_L disminuye. De esta manera, i_L es una medida indirecta de la velocidad de regeneración del reactivo y puede utilizarse para calcular las constantes de velocidad de la reacción que ocurre sobre el sustrato. También se ha utilizado esta configuración para realizar estudios cinéticos de reacciones químicas heterogéneas (catalizadas o no) a través de la dependencia $i_L(d)$ y reacciones químicas homogéneas acopladas a procesos de electrodo.

Otra variante del modo *feedback* consiste en registrar la dependencia de i_T con el potencial del tip y la distancia: $i_T(E_T, d)$, mientras en el sustrato se regenera el reactivo del tip mediante la reacción inversa operando bajo control difusional [3].

Otro tipo de control son los que se ejercen en los modos generación –colección. Éstos se basan en la generación de un compuesto, ya sea en el tip o en sustrato, y su detección simultánea y/o transformación en la otra superficie. Así surgen los modos de sustrato generación – tip colección (SG-TC) y tip generación – sustrato colección (TG-SC). El primero de los métodos se basa esencialmente en sensar el perfil de concentraciones de una dada especie generada o consumida en el sustrato, a través de la corriente del tip para la reacción de esta especie operando bajo control difusional. Es utilizado mayoritariamente para realizar imágenes de actividad o *screening* [4,5] debido a su relativa simplicidad, pero también tiene la capacidad de cuantificar indirectamente la cinética de la reacción.

Por otro lado, el modo TG-SC se basa en generar en forma local y controlada una especie en el tip, evaluando una dada reacción electroquímica de esta especie en el sustrato a través de la corriente de éste [6]. La gran ventaja del método es la posibilidad de generar localmente el reactivo, sin embargo las corrientes *background* son bastante altas para sustratos de gran área, lo que afecta la sensibilidad del método.

Otros métodos que se pueden citar son los modos competición redox [7] y desorción inducida (SECM-ID) [8,9]. Este último se utilizó durante esta Tesis para el estudio de la adsorción de H sobre diferentes materiales electroquímicos como se verá más adelante. Brevemente, el mismo se basa en el modo *feedback* del SECM y permite realizar estudios cinéticos de reacciones de adsorción/desorción y obtener las velocidades de difusión superficial de las especies adsorbidas. La variación local de la concentración del mediador debajo del tip provoca un gradiente de cubrimiento (o concentración superficial) de la especie adsorbida (A_{ad}) sobre la zona del sustrato afectada por la presencia del tip, lo que conlleva una difusión superficial de A_{ad} hacia esta región y el consecuente *feedback* positivo del mediador. Tanto las curvas transientes y como las de estado estacionario de aproximación, contienen información sobre el proceso de adsorción y el transporte del adsorbato sobre la superficie. Del análisis de las dependencias $i_T(E_S)$ y $i_T(d)$ pueden obtenerse los parámetros característicos del proceso de electro-adsorción, la densidad superficial de

sitios de sorción, el coeficiente de difusión del adsorbato y la constante de reacción, entre otros.

El equipo utilizado se muestra en la Figura A-8. Fue diseñado y ensamblado según los requerimientos necesarios para las aplicaciones en el laboratorio [10]. Particularmente, está pensado para realizar estudios fundamentales e imágenes topográficas y de actividad en dominios nanométricos aunque también permite análisis sobre grandes áreas (milímetros) cuando no se requiere mayor resolución. Los componentes que constituyen el microscopio se muestran en la Figura A-9. Por un lado, el sistema de posicionamiento se compone de sendos motores de pasos (TLA28-M, Zaber, Canadá) con longitudes de barrido de 28 mm y resoluciones de $0,1 \mu\text{m}$ que accionan plataformas de traslación (TSB28-M, Zaber) ensambladas en configuración XYZ. Complementariamente se cuenta con un posicionador piezoeléctrico o nanoposicionador de tres ejes (Nanocube P-611.3S, Physik Instrumente, Alemania) con longitud de barrido máxima de $100 \mu\text{m}$ y resolución de 2 nm cada uno para los ajustes finos. Ambos componentes posicionadores pueden funcionar independientemente o en forma simultánea y coordinada para aproximaciones automáticas.

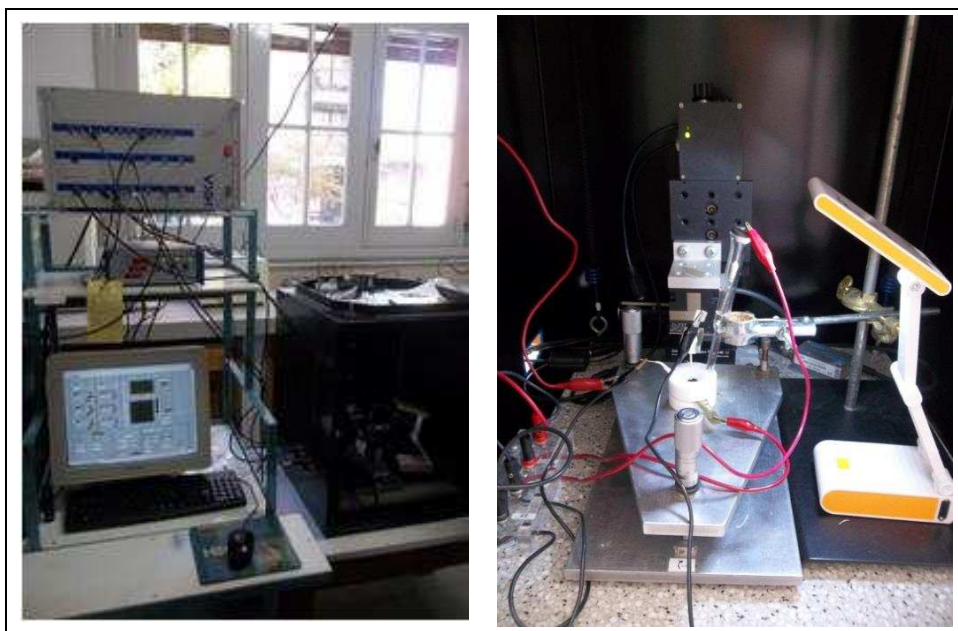


Figura A-8. Fotografía de la disposición de los componentes y la celda del SECM.

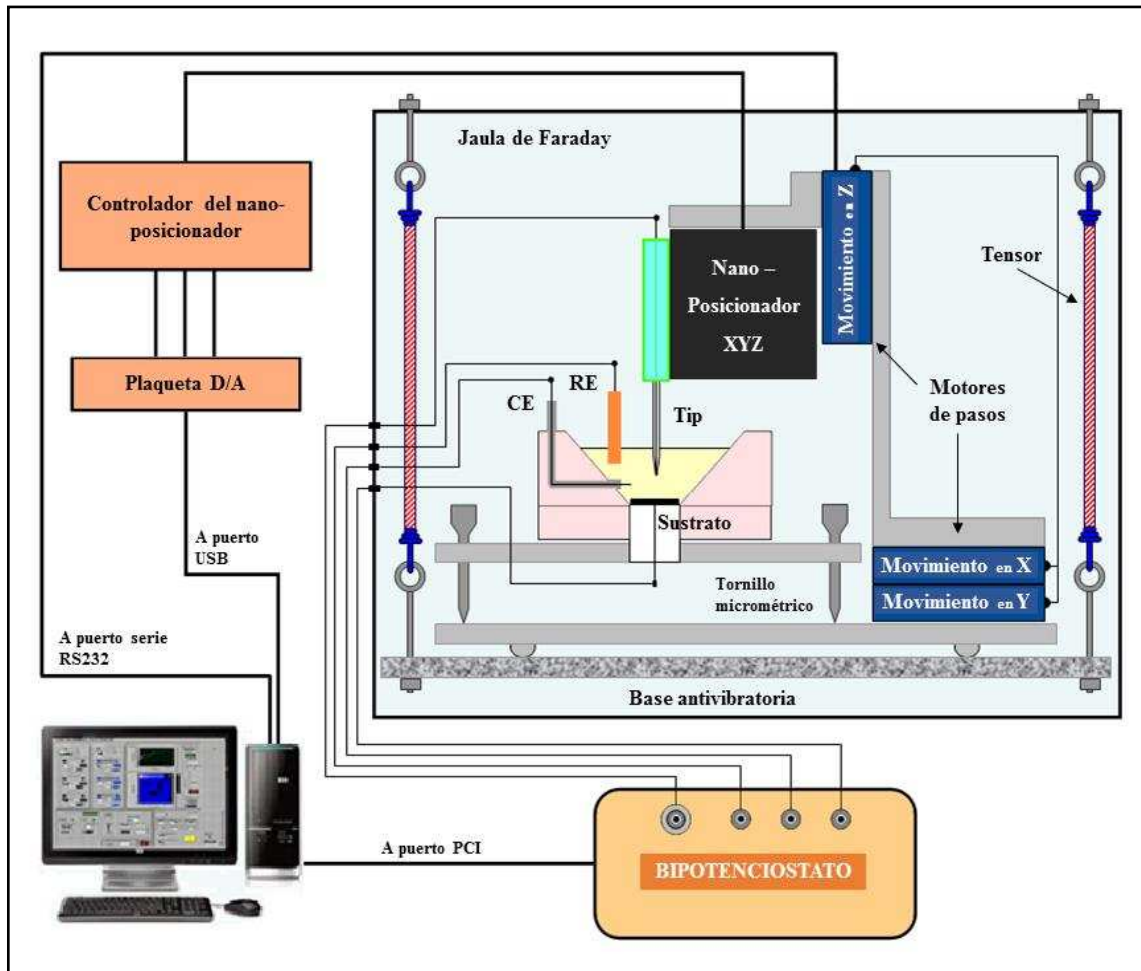


Figura A-9. Esquema del Microscopio Electroquímico de Barrido, sus componentes y conexiones.

La base con la celda está apoyada sobre tres tornillos micrométricos que permiten la correcta nivelación de la misma a través de un procedimiento que se describirá más adelante. Ésta y el sistema posicionador se encuentran sobre una plataforma de granito suspendida con cuerdas elásticas dentro de una caja metálica que actúa como jaula de Faraday. Esta configuración permite eliminar la mayoría de las perturbaciones vibratorias y electromagnéticas en un amplio rango de frecuencias.

Por otra parte, la celda del SECM se esquematiza en la Figura A-10. Se trata de una celda típica de cuatro electrodos construida con dos piezas de PTFE de 50 mm de diámetro externo aproximadamente que se ensamblan para dar una altura total de 35 mm a partir del ajuste de tornillos. En la unión se incorpora un *o-ring* para sellar ambas piezas y evitar filtraciones del electrolito. En la parte superior se encuentra el recinto de medición que contiene la solución electrolítica y las cavidades donde se colocan los electrodos de

referencia (RHE, SCE, Ag/AgCl) y contraelectrodo (Pt u Au) fabricados a medida debido a las pequeñas dimensiones de la celda. La pieza inferior sostiene el sustrato y contiene el contacto eléctrico. El electrodo de trabajo ME se ubica en el centro de un tapón de PTFE sujeto al sistema de posicionamiento mediante un soporte acrílico.

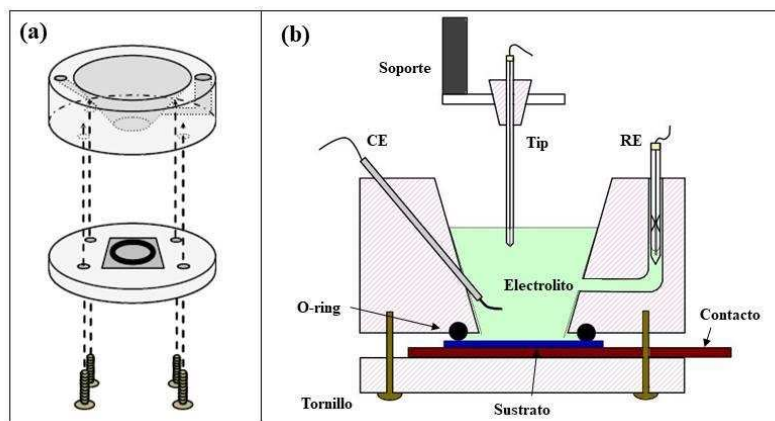


Figura A-10. Detalle esquemático del armado de la celda (a) y sus componentes (b).

El control electroquímico se realiza a través de un bipotenciostato – galvanostato digital HEKA PG 340 (HekaElektronik, Alemania) y el software propio del mismo PotMaster[®]. Para el control conjunto y coordinado de los electrodos y la posición del tip se desarrollaron números programas en lenguaje LabView[®] (National Instruments, USA) según las necesidades de aplicación.

Debido a la extrema sensibilidad del SECM, específicamente en experimentos de *screening*, se debió implementar un procedimiento para la precisa nivelación del sustrato y así eliminar una fuente de conclusiones erróneas y aproximaciones de tips malogradas. La correcta nivelación del sustrato es esencial para obtener curvas de aproximación, imágenes y patrones de micro- y nano-fabricación de alta calidad. En la bibliografía se mencionan métodos basados en la medición de la variación de la corriente *feedback* sobre tres puntos del sustrato al acercar el tip y ajustando los tornillos micrométricos hasta que las tres curvas se solapen [11] o técnicas más novedosas como la utilización de rodamientos con cojinetes de aire para soportar la celda [12].

En nuestro caso, el ajuste del nivel de la celda y de su base se lleva a cabo en aire, es decir con la celda montada pero sin electrolito. Primero se realiza una nivelación gruesa de

la plataforma usando un nivel de burbuja y ajustando los tornillos micrométricos. La nivelación del sustrato propiamente dicha se lleva a cabo acercando una punta metálica polarizada hasta observar el incremento súbito de la corriente por el cierre del circuito. La punta utilizada consiste en un alambre de tungsteno afinado en el extremo por pulido electroquímico y embutido en un capilar de vidrio para mayor estabilidad. Las aproximaciones se realizan en aire, aplicando 0,5 V entre el tip y el sustrato sobre tres puntos de la superficie. El desplazamiento en el eje Z en cada punto permite determinar mediante la ec. (1.1) cómo y cuánto deben ser accionados los tornillos micrométricos de la base. Las aproximaciones y correcciones se repiten hasta igualar la distancia recorrida por el tip en Z y así la superficie queda nivelada.

$$l = w \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (1.1)$$

l: desplazamiento del tornillo micrométrico
w: separación entre los tornillos
Δh: diferencia de alturas entre dos los puntos
Δx: distancia entre dos puntos

La Figura A-11 muestra la imagen del panel de control o interface del programa desarrollado para los procesos de microfabricación en el lenguaje LabView® con los diferentes mandos. El mismo permite controlar en forma simultánea y automática los movimientos del tip sobre la superficie y las consignas de potencial del sustrato y la sonda, según los parámetros asignados en el programa y visualizar el avance del arreglo.

Como punto a destacar, el programa presenta un subprograma para diseñar arreglos con otras geometrías, más allá de la hexagonal o cuadrada presentadas en el Cap. IV. El mismo se muestra en la Figura A-12 junto con el resultado final de un arreglo cuyo diseño consistió en la palabra PRELINE. El panel de diseño presenta las dimensiones del arreglo ingresadas en el programa principal y está dividido en círculos que representan los *spots* o microdiscos. Cada uno puede ser activado (verde) con un simple *click* del *mouse* indicando que sólo en estos *spots* se realizarán la electro-disolución y –deposición (como se detalla en el Cap. IV). Como se observa en la Figura A-12-b la fidelidad del arreglo con el diseño es muy buena, pudiendo generarse arreglos ordenados de muy diversas geometrías.

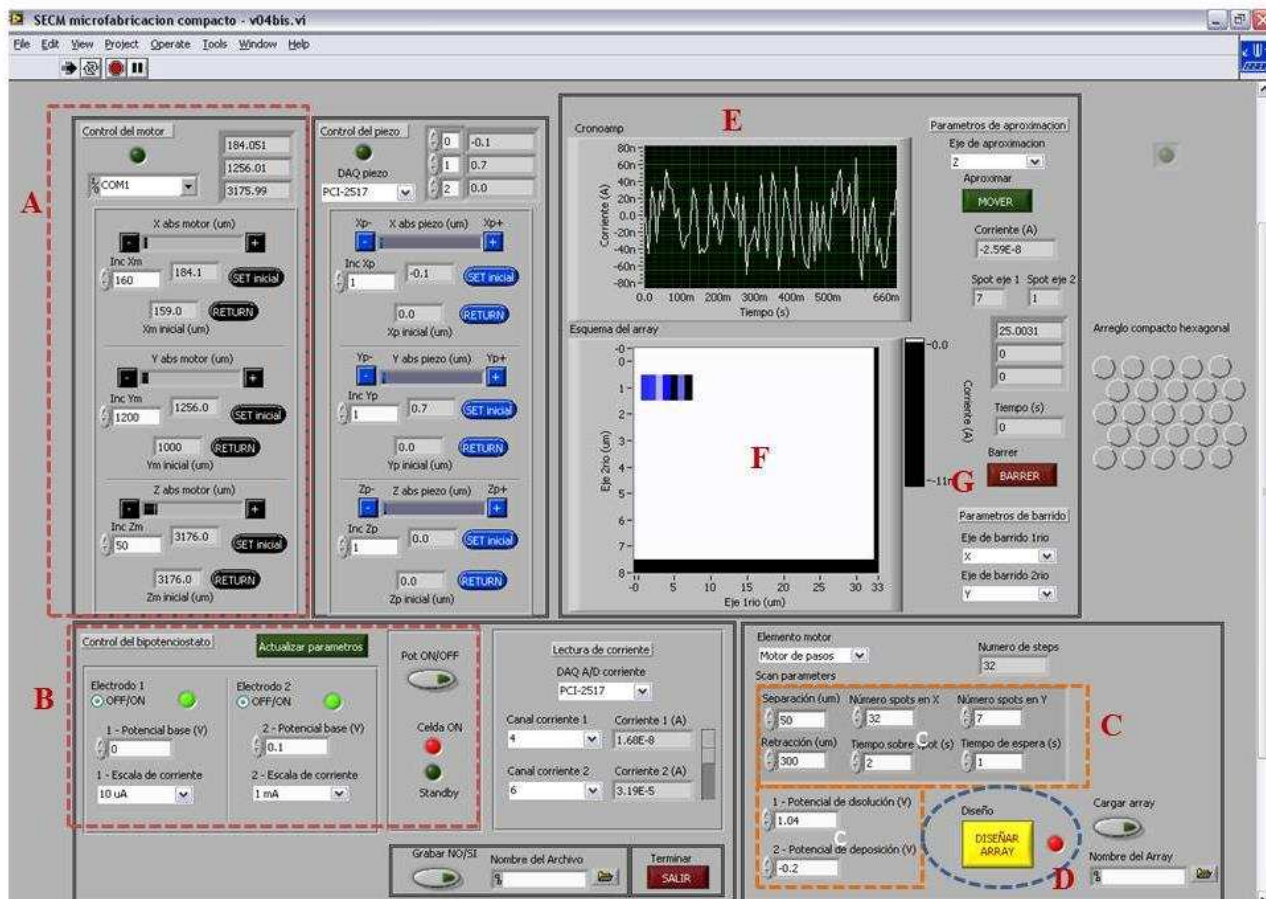


Figura A-11. Panel de Control del programa LabView® de microfabricación de arreglos ordenados mediante SECM. **A:** Control de los motores de paso, **B:** Control del bipotenciostato, **C:** Parámetros de fabricación de los arreglos, **D:** Acceso al diseño de arreglos con otras geometrías, **E:** Osciloscopio i_T vs. t , **F:** Visual del arreglo en proceso de fabricación i_T vs. ejes X e Y, **G:** Inicio de la fabricación.

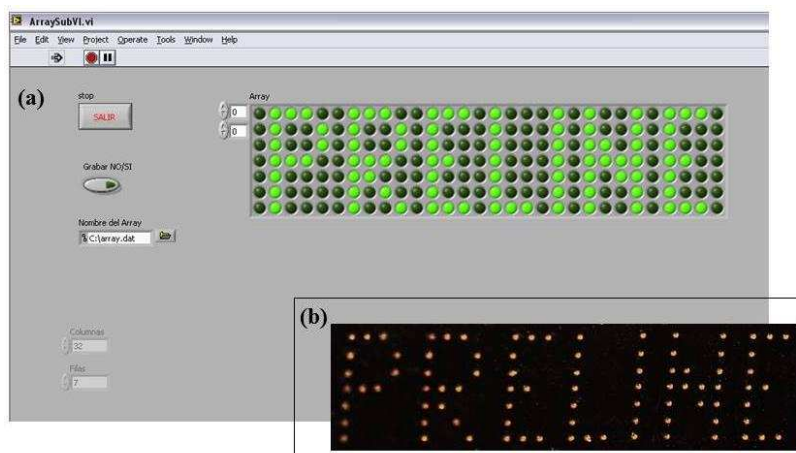


Figura A-12. (a) Panel frontal del Programa LabView® de diseño de arreglos y (b) arreglo de microdiscos de Au sobre CV.

PARTE 2: Difusión superficial de hidrógeno

Como se mencionó en el Cap. III, en las respuestas $i_T(E_S)$ para al *hor* obtenidas en estado estacionario para Pt y Au se pudo observar la presencia de al menos un pico (o máximo) ubicado a potenciales previos al *feedback* positivo (Pt) o negativo (Au) total. Este fenómeno resulta muy llamativo debido a que nunca ha sido reportado en la literatura. Si bien es posible encontrar un set de parámetros cinéticos, tanto para Pt como para Au, que permiten simular las curvas $i_T(E_S)$ con la ec. (II.7) y reproducir las regiones de las curvas experimentales que no están afectadas por dichos picos, el máximo no puede ser reproducido ni correlacionado con el modelo teórico. Esta evidencia experimental sustenta el argumento de la existencia de un proceso adicional que incrementa localmente el flujo de H^+ hacia el tip, haciendo que la corriente que corresponde exclusivamente al *feedback* de la *hor* aumente.

De ahí que se vio la necesidad de estudiar más en profundidad este fenómeno. La modalidad elegida fue el análisis mediante SECM en el modo *feedback* conocido como SECM-ID (por sus siglas en inglés *Scanning Electrochemical Induced Desorption*), el cual permite medir la cinética de reacciones de adsorción/desorción y velocidades de difusión superficial de especies adsorbidas (movilidad superficial) tales como el protón.

2.1. Antecedentes

La falta de estudios especializados sobre este fenómeno se debe a que los trabajos nunca han incursionado en el análisis de la *hor* sobre potenciales suficientemente anódicos para detectar el fenómeno [13-15]. Sólo en un trabajo donde se procesan curvas de aproximación para obtener la dependencia k vs. E_S se observa que k pasaría por un máximo a medida que E_S se hace más anódico [14], pero no se reportó discusión ni análisis de esta conducta. Por otra parte, sí se ha reportado la presencia de picos en la respuesta $i_T(E_S)$ transiente registrada al barrer E_S a una cierta velocidad [13,14,16], los cuales fueron asignados al proceso de adsorción/desorción de H atómico (o H_{UPD}) a partir de H^+ , dado por

la ec. (2.1). Sin embargo, al ser éste un proceso de adsorción transiente no debería afectar la respuesta $i_T(E_S)$ estacionaria.



Unwin y Bard han intentado modelar una situación similar a través del modo SECM-ID o de desorción inducida [8,17] para estudiar, a partir de dependencias i_T vs. t , la difusión superficial de H adsorbido en óxidos debido a equilibrios ácido-base superficiales. En el caso de la *hor*, se debería considerar que la reacción ocurre sobre una superficie donde simultáneamente se da la adsorción de H_{UPD} a través de la ec. (2.1) y también tener en cuenta que la concentración de H^+ en la solución contenida en el gap tip-sustrato es diferente a la del resto de la solución. Ante ello, es esperable que a cada valor de E_S el cubrimiento de H_{UPD} (θ) en la zona del sustrato debajo del tip sea diferente al de las demás zonas libres del sustrato. Esto se traduce en un gradiente de cubrimiento de H_{UPD} que debería ocasionar un flujo superficial de H_{UPD} por difusión superficial desde/hacia la zona bajo el tip, con la consecuente modificación del flujo local de H^+ y por ende de i_T . Claramente, hay razones bien fundadas para inferir que este proceso de difusión superficial de H_{UPD} sería el causante de los máximos en las respuestas estacionarias $i_T(E_S)$.

2.2. Simulaciones

Los dos escenarios analizados mediante simulaciones se esquematizan en la Figura A-13. Se considera la reacción genérica (2.2), que en el caso de la *hor* se reduce a la ecuación (2.1), donde O es la especie en solución que se electro-reduce en el sustrato a una especie electro-adsorbida A_{ad} , y k_a^{app} y $k_a'^{app}$ son las constantes de velocidad de electro-adsorción y -desorción.



En la primera situación mostrada en la Figura A-13-a, se propone estudiar el efecto del proceso superficial sobre las dependencias i_T vs. E_S, d para establecer la potencialidad de estas curvas para determinar la cinética o los parámetros de equilibrio de reacciones de electro-adsorción/desorción y difusión superficial de especies adsorbidas. En la segunda situación esquematizada en la Figura A-13-b se propone analizar los posibles efectos sobre

$i_T(E_s, d)$ de los procesos superficiales paralelos a la reacción electroódica con especies disueltas. Esto podría ser útil para entender en que magnitud este fenómeno puede interferir con la determinación de los parámetros cinéticos a través del ajuste de la región del *feedback* en dichas curvas.

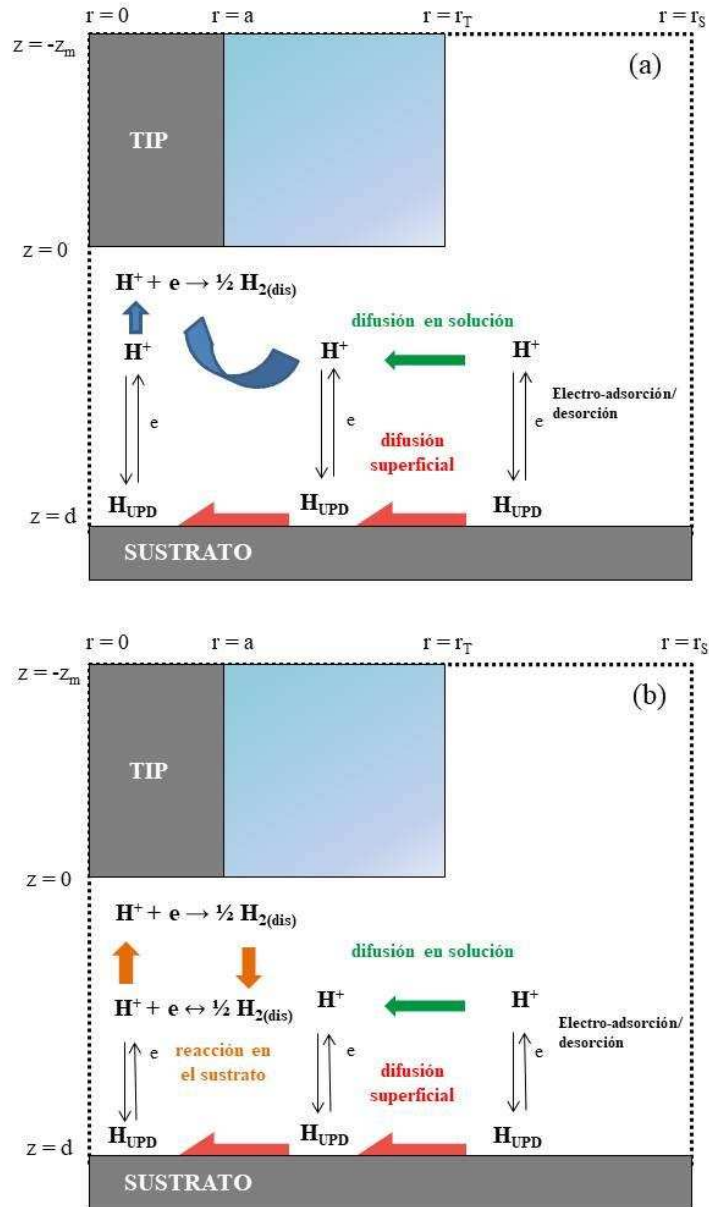


Figura A-13. Esquema y condiciones de la configuración para estudiar la difusión superficial de H_{UPD} sin (a) y con (b) la ocurrencia simultanea de hor en el sustrato.

El modelo esquematizado en la Figura A-13 se basa en el originalmente pensado por Bard [8] aunque incorpora nuevas variables como la velocidad de adsorción dependiente del

potencial E_S , difusión en solución de la especie generada en el tipo al sustrato y la reacción electroquímica en el sustrato indicada en la ec. (2.3). De esta manera, las dependencias en las concentraciones de la especie $O(c_O)$ y $R(c_R)$ con el tiempo (t) y la posición (r y z en coordenadas cilíndricas) están dadas por las ecs. (2.4) y (2.5), donde D_i (cm^2s^{-1}) es el coeficiente de difusión de las especies i en solución.



$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial r^2} + \frac{\partial c_O}{r \partial r} + \frac{\partial^2 c_O}{\partial z^2} \right) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial r^2} + \frac{\partial c_R}{r \partial r} + \frac{\partial^2 c_R}{\partial z^2} \right) \quad (2.5)$$

Modelando la electro-adsorción a través de la isoterma de Langmuir, las condiciones de borde iniciales quedan definidas a través de las ecs. (2.6) a (2.11).

$$t = 0: 0 \leq z \leq d \text{ y } 0 \leq r \leq r_s, -z_m \leq z \leq 0 \text{ y } r_t \leq r \leq r_s: \\ c_O(r, z) = c_O^*; c_R(r, z) = 0 \quad (2.6)$$

$$z = 0 \text{ y } 0 \leq r \leq r_s: \theta = \frac{c_O^* K_{ad}(E_S)}{1 + c_O^* K_{ad}(E_S)} \quad (2.7)$$

$$t > 0: z = 0 \text{ y } 0 \leq r \leq a: c_O(r, z = 0) = 0; c_R(r, z = 0) = \left(\frac{D_O}{v_R D_R} \right) c_O^* \quad (2.8)$$

$$z = d \text{ y } 0 \leq r < r_s: N \left(\frac{\partial \theta(r)}{\partial t} \right) = N D_A^s \left[\frac{\partial^2 \theta(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial \theta(r)}{\partial r} \right] + v_{ad}(r) \quad (2.9)$$

$$D_O \left. \frac{\partial c_O(r, z = d)}{\partial z} \right)_{z=d} = v_{ad}(r) + v_{er}(r) \quad (2.10)$$

$$v_R D_R \left. \frac{\partial c_R(r, z = d)}{\partial z} \right)_{z=d} = -v_{er}(r) \quad (2.11)$$

En estas ecuaciones, c_O^* es la concentración de O en el seno de la solución (molcm^{-3}), θ es la fracción cubierta de la superficie e indica el número de sitios ocupados por la especie A_{ad} relativo al total de sitios superficiales, N es la densidad de sitios de adsorción (molcm^{-2}) e indica el número de moles del total de sitios por unidad de área, D_A^s es el coeficiente de

difusión superficial de la A_{ad} (cm^2s^{-1}), v_{ad} y v_{er} ($\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$) son las velocidades de la reacción de electro-adsorción y la reacción electródica, respectivamente, en la coordenada r . $K_{ad}(E_S)$ es la constante de equilibrio de la adsorción dada por la ec. (2.12), donde $f=F/RT$, k_a y k_d (cm s^{-1}) son las constantes de velocidad de las reacciones directa (adsorción) y reversa (desorción) de la ec. (2.2). Otras condiciones de borde aplicadas en $r = 0$, $r = r_S$, $z = -z_m$ y en la parte aislante del tip son idénticas a las reportadas con anterioridad [8].

$$K_{ad}(E_S) = \frac{k_a^{app}}{k_d^{app}} = \left(\frac{k_a}{k_d} \right) e^{-fE_S} \quad (2.12)$$

Puede verse a partir de las ecs. (2.10) y (2.11) que en la superficie del sustrato el flujo difusional de O está relacionado con la adsorción y con la reacción electródica. Sin embargo, el flujo difusional de R está relacionado solamente con la reacción que ocurre en el sustrato.

En los casos tratados, se considera que la reacción de adsorción es rápida y por tanto en equilibrio (reversible). Así, la ec. (2.13) relaciona $\theta(r)$ con $c_O(r,d)$ y E_S , donde E^* es el potencial de referencia y θ^* el cubrimiento superficial de equilibrio de A_{ad} a E^* que resulta de la ec. (2.7). Por simplicidad, la velocidad de la reacción electródica se aproxima a través de la ec. (2.14) en términos de los parámetros cinéticos de una reacción de una sola etapa con una sola constante de reacción (k^o , cm s^{-1}), factor de simetría (α) y el potencial estándar (E^o). Por conveniencia, se introduce la diferencia de potencial $\Delta E = E^* - E^o$ respecto del potencial de referencia previamente elegido. De esta manera el valor de ΔE indica el grado de solapamiento entre ambas reacciones. La corriente del tip (i_T) se calcula a través de la ec. (2.15) como función de E_S y d .

$$\theta(r) = \frac{\frac{c_O(r,d)}{c_O^*}}{\left(\frac{1-\theta^*}{\theta^*} \right) e^{f(E_S-E^*)} + \left(\frac{c_O(r,d)}{c_O^*} \right)} \quad (2.13)$$

$$v_{er}(r) = k^o \left[c_O(r,d) e^{-\alpha f(E_S-E^*+\Delta E)} - c_R(r,d) e^{(1-\alpha)f(E_S-E^*+\Delta E)} \right] \quad (2.14)$$

$$i_T = nFD_O \int_0^a \left(2\pi r \frac{\partial c_O(r,0)}{\partial z} \right)_{z=0} dr \quad (2.15)$$

Las curvas simuladas $i_T(E_S, d)$ en estado estacionario se obtuvieron resolviendo las dependencias temporales a través del método de diferencias finitas explícito iterativo [18,19]. Las dependencias de la corriente del tip normalizada respecto a la corriente del tip a una distancia infinita ($I_T = i_T/i_{T,\infty}$, donde $i_{T,\infty} = 4\beta_{RG}nFD_{O}c_O^*$ es la corriente del tip muy lejos de la superficie y β_{RG} es el factor de corrección por el espesor aislante del tip) vs. E_S fueron simuladas usando variables adimensionales ($R=r/a$, $Z=z/a$, $C_i=c_i/c_O^*$, $\tau=tD_O/a^2$) para diferentes parámetros normalizados ($L=d/a$, $\gamma=N/c_O^*a$, $\varepsilon_A=D_A^S/D_O$, $\varepsilon_R=v_R D_R/D_O$, $k^\circ = k^\circ a/D_O$) y sin normalizar ($\theta^*, \Delta E$). En todas las simulaciones los valores utilizados fueron $\theta^* = 0,5$, $D_R = D_O$ y $v_R = 0,5$.

La Figura A-14 muestra curvas $i_T(E_S, d)$ para el caso particular en que $k^\circ = 0$. El aspecto más destacable es la presencia de un pico que se superpone a la corriente de *feedback* negativo. Esta contribución positiva al *feedback* es causada únicamente por la regeneración de la especie O (H^+ en la *hor*) a través de la ec. (2.2) en el sustrato, la cual es sostenida por el abastecimiento de A_{ad} a través de la difusión superficial desde regiones del sustrato que no se ven afectadas directamente por la presencia del tip. Como se aprecia en la Figura A-15-a, se desarrolla un gradiente de $\theta(E_S)$ en el sustrato, el cual resulta de la variación radial de la concentración de la especie O en la superficie causada por la reacción en el tip. Esto genera una densidad de flujo de A_{ad} de la periferia al centro de la región afectada por el tip, lo cual se ilustra en la Figura A-15-b. El gradiente θ es muy sensible al potencial del sustrato en potenciales alrededor del valor E^* , donde de acuerdo con la ec. (2.13), θ es más sensible a la concentración de O . Por lo tanto, el flujo superficial se maximiza en un potencial de sustrato donde la cobertura de A_{ad} por debajo de la punta resulta mucho más pequeña que su valor periférico, definiendo un máximo en la corriente de retroalimentación de la punta. Así, el pico máximo se encuentra en un potencial de sustrato cerca del valor E^* , aunque se desplaza ligeramente hacia valores más catódicos a medida que L disminuye.

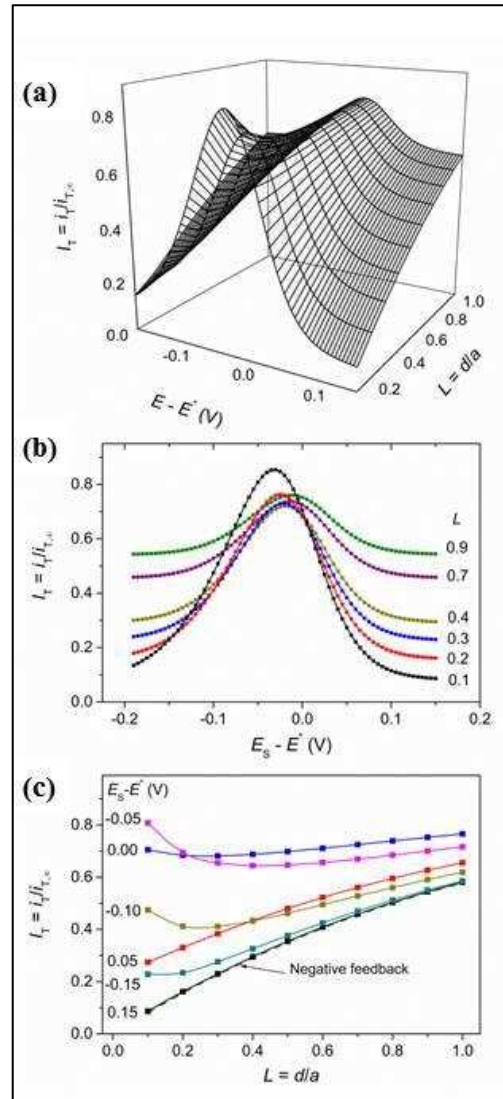


Figura A-14. Representación 3D de las curvas $I_T(E_S, d)$ simuladas (a), proyecciones de $I_T(E_S)$ a diferentes valores de L (b) y proyecciones de $I_T(L)$ a diferentes valores de E_S (c).

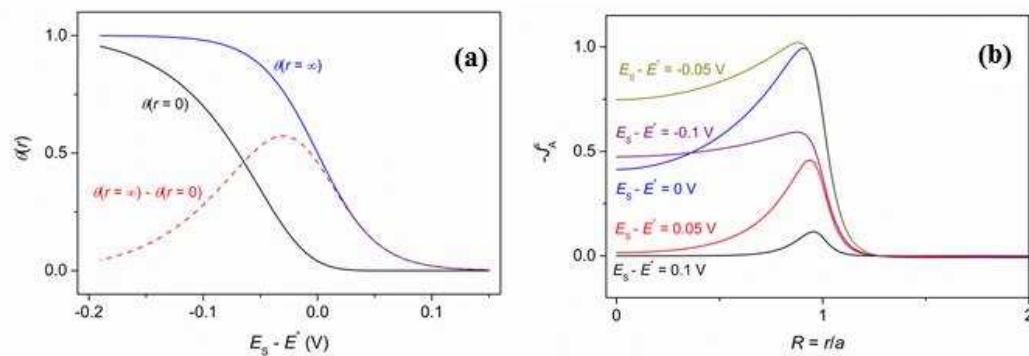


Figura A-15. (a) Cubrimiento de A_{ad} en el sustrato calculado como función de E_S bajo el tip ($r=0$) y lejos de la zona afectada por el tip ($r=\infty$). (b) Flujo normalizado de la densidad de A_{ad} en la superficie del sustrato como función de r y E_S .

Las curvas $I_T(E_S)$ para el caso en que ocurra una reacción electrónica en forma simultánea con constante de velocidad finita ($k^o > 0$) con $v_R = 0,5$ se muestran en la Figura A-16. En la misma, se incluyen también las curvas simuladas en ausencia de difusión para una mejor apreciación del efecto de la difusión superficial en la respuesta *feedback*. El pico de difusión superficial aparece superpuesto a la curva $I_T(E_S)$ de la reacción del electrodo. Sin embargo, tal superposición no es el resultado de una simple adición de ambas respuestas separadas. De hecho, se verifica que a medida que la reacción del electrodo se hace más rápida, el término γ_{ε_A} debe hacerse mayor para identificar claramente el pico de difusión superficial que afecta la curva. Esto es razonable ya que una reacción de electrodo más rápida tiende a restaurar la concentración de O en la superficie del sustrato más eficientemente y en un rango potencial más cercano al potencial estándar, causando la uniformización de la cobertura de A_{ad} y disminuyendo así la densidad del flujo superficial. De esta forma se requiere una mayor movilidad de A_{ad} y/o una mayor densidad superficial de los sitios de adsorción para producir una densidad de flujo superficial con efectos detectables sobre la *feedback* del mediador O . El pico máximo se muestra a un potencial ligeramente catódico al valor E^* de modo que en este caso el valor de ΔE también afecta la posición relativa y la amplitud del pico, como se observa en la Figura A-17. En ambos extremos de ΔE (demasiado negativo o demasiado positivo) el pico de difusión de la superficie se cancela. Para valores ΔE demasiado positivos (en este caso para $\Delta E > 0,15$) el *feedback* positivo total causa que $c_O(z=d, r) \sim c_O^*$. Para valores ΔE negativos (en este caso para $\Delta E < -0,1$), el proceso de *shielding* [19] hace que $c_O(z=d, r) \sim 0$ porque la reacción del electrodo en el sustrato procede en la misma dirección que en el tip. En ambos casos, la homogeneización de $c_O(z=d, r)$ sobre la superficie del sustrato provoca una disminución del gradiente θ . Por lo tanto, el pico de difusión superficial sólo se detecta claramente a partir de la curva *feedback* para valores ΔE entre estas dos situaciones extremas. En los casos de reacciones de electrodo muy rápidas con constantes de velocidad grandes que pasan de un *feedback* positivo total a situaciones de *shielding* total en un rango de potencial muy corto, un proceso de difusión de superficie paralela apenas afectaría las curvas de trabajo.

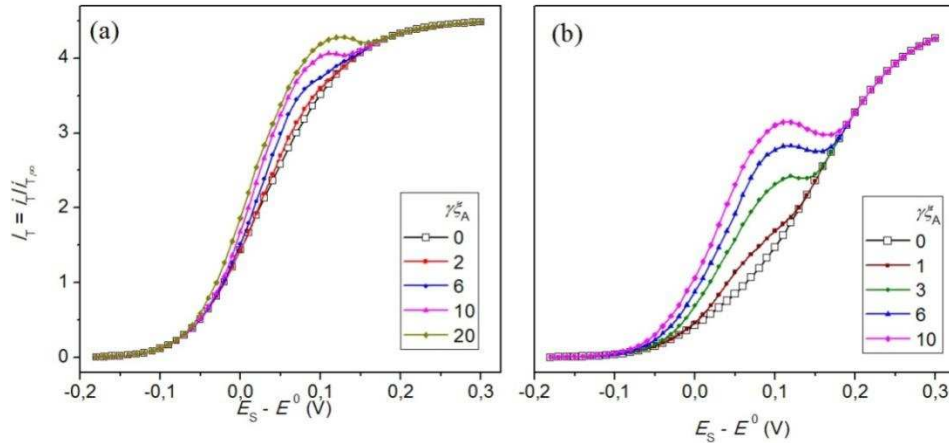


Figura A-16. Curvas simuladas $i_T(E_S)$ mostrando el efecto de γ_{E_A} para valores de $k^o = 1$ (a) y $k^o = 0,1$ (b). $\Delta E = 0,1$ V, $L = 0,2$. Símbolos sin relleno: curvas simuladas en ausencia de difusión superficial.

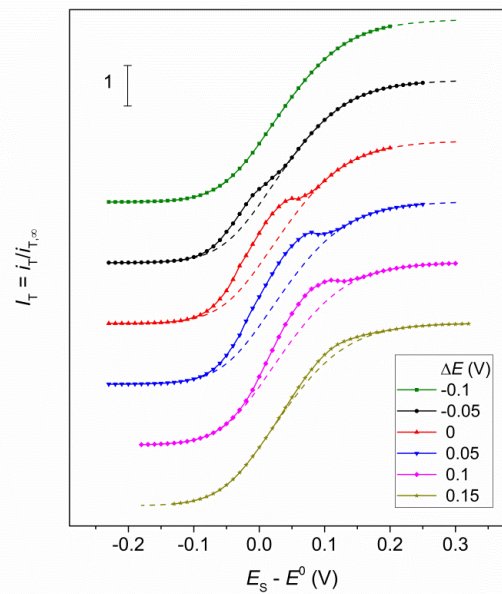


Figura A-17. Curvas simuladas $i_T(E_S)$ mostrando el efecto de ΔE para $\gamma_{E_A} = 10$, $k^o = 1$ y $L = 0,2$. Líneas punteadas: curvas simuladas en ausencia de difusión superficial.

La magnitud de la distorsión en la curva $I_T(E_S)$ causada por el pico de adsorción (respecto a lo esperado para una reacción de electrodo individual) depende en gran medida de la distancia tip-sustrato, como se ve en la Figura A-18. Cuando la punta está lejos del sustrato ($L > 0,4$) el pico es prácticamente indetectable. A medida que L disminuye, el pico de adsorción crece y se detecta claramente sobre la respuesta del electrodo, aunque el mayor contraste entre ambos procesos se observa a distancias intermedias, y no necesariamente a la

proximidad más cercana (a medida que la reacción del electrodo se vuelve preponderante en distancias más pequeñas y el pico se convierte en sólo un hombro).

Estos resultados muestran que un proceso de electro-adsorción que ocurre en paralelo a una reacción de electrodo estudiada por el modo SECM *feedback* en estado estacionario puede interferir en la determinación de los parámetros cinéticos cuando al menos una de las especies involucradas en la electro-adsorción participa en el ciclo del mediador. Para reacciones de electrodo rápidas, como la *hor*, esta interferencia será importante cuando el proceso de adsorción continúe durante el intervalo potencial $E^\circ \pm 0,1$ V y la movilidad de las especies adsorbidas sobre la superficie y/o la densidad superficial de los sitios de adsorción sean altas. Si la reacción del electrodo es lenta, el intervalo de potencial en el que el proceso de adsorción afecta la medición se hace más amplio. Si bien podría existir la posibilidad de utilizar estas curvas como medio para obtener los parámetros de adsorción y difusión superficial a través de la correlación de curvas experimentales con simulaciones resultantes del modelo completo, esto seguramente no sería sencillo. Está claro que estos parámetros junto con los de la reacción del electrodo desempeñan papeles complejos en la definición de la curva de trabajo, lo que hace difícil encontrar el conjunto correcto de parámetros que deberían conducir a las curvas simuladas que reproducen mejor los resultados experimentales.

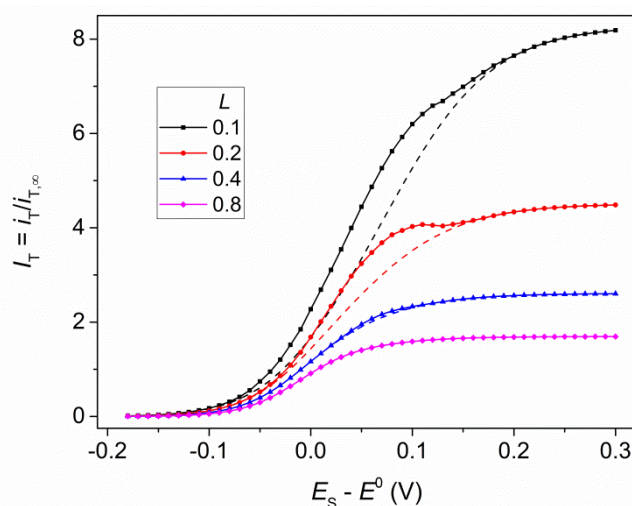


Figura A-18. Curvas simuladas $i_T(E_S)$ a diferentes distancias tip-sustrato para $\gamma_{EA}=10$, $k^\circ=1$, $\Delta E=0,1$.
Líneas punteadas: curvas simuladas en ausencia de difusión superficial.

PARTE 3: Otros métodos de fabricación para el desarrollo de arreglos ordenados bi-componentes

3.1. Máscaras para deposición localizada de metales

En esta sección se describirá la obtención y uso de películas delgadas perforadas para la deposición localizada de metales. Como se puede apreciar en Figura A-19 estos materiales actúan como pantallas o máscaras para el crecimiento de un segundo metal, de manera que sólo se deposita dentro de los orificios donde el sustrato queda expuesto. Una vez retirada la máscara, se obtiene un electrodo mixto cuya superficie presenta el mismo patrón ordenado.

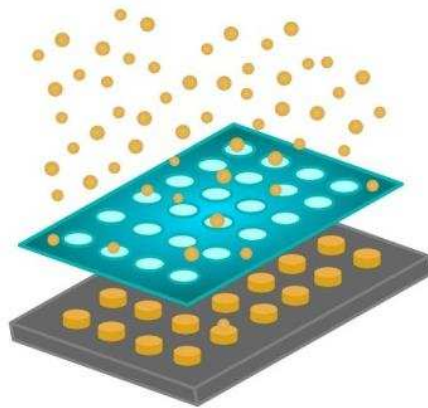


Figura A-19. Esquema de la deposición de un segundo metal usando pantalla de enmascaramiento.

3.1.1. Pantallas autoadhesivas

Se buscó desarrollar máscaras de estabilidad mecánica y química que permitieran la electrodeposición localizada de un segundo metal. Para ello el material escogido para actuar de pantalla fue un film de PTFE autoadhesivo de 125 μm de espesor. El dispositivo de fabricación se esquematiza en la Figura A-20 junto con una fotografía del equipo completo. Consiste en una punta metálica pulida electroquímicamente, calentada al rojo vivo mediante una resistencia eléctrica alimentada con un transformador variable (varivolt) y soportada por un capilar de vidrio borosilicato y en un tubo de cuarzo. El mismo se coloca dentro de un tubo de vidrio y es encastrado en una base aislante de fibrocemento. El pulido

electroquímico de las puntas se realiza en H_2SO_4 0,5 M o NaOH 2 M según sean de alambres de Cu o W de 300 μm de diámetro y empleando la misma celda utilizada para la fabricación de tips para STM.

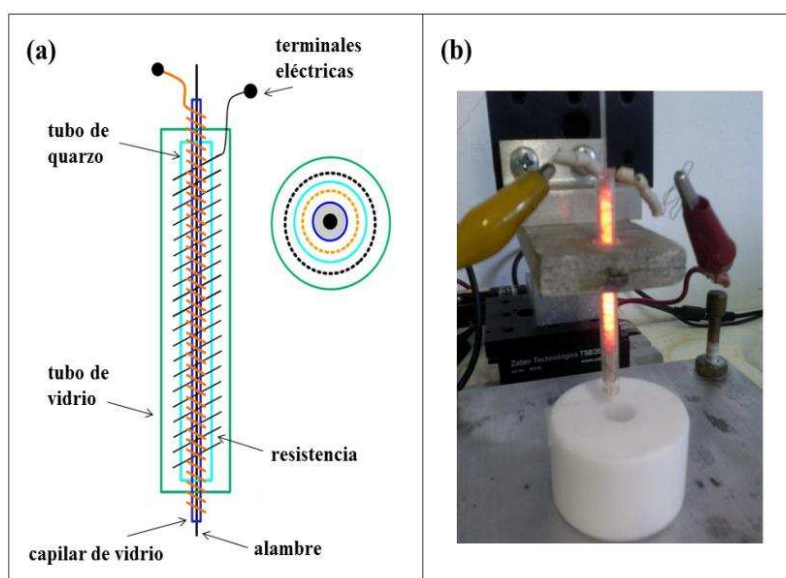


Figura A-20. Esquema (a) y configuración experimental (b) del dispositivo utilizado en la fabricación de pantallas.

El movimiento de la punta es dirigido en las direcciones X, Y, Z mediante el sistema de motores del microscopio SECM y empleando el mismo programa de LabView[®] de fabricación de arreglos ordenados de microelectrodos. En este caso cuando la punta alcanza la superficie, penetra y en unas pocas décimas de segundos derrite el polímero creando un orificio. Se debe tener especial atención en la elección de los tiempos de permanencia de la punta y la distancia entre puntos, puesto que el proceso de derretimiento es prácticamente instantáneo, aumentando rápidamente el diámetro del agujero y superponiéndolos. A la vez, se debe dar suficiente tiempo para que el orificio se forme lo más regular posible y con una mínima rebaba. Aun así, como se puede ver en la Figura A-21, los orificios distan bastante de ser un disco perfecto y no es posible alcanzar una buena reproducibilidad en la forma y tamaño de las perforaciones.

Las electrodeposiciones del segundo metal se realizan con soluciones de las sales metálicas precursoras: PdCl_2 0,01M + HCl 0,01M, HAuCl_4 0,09 M, HPtCl_6 0,005 M +

H_2SO_4 0,5M y RhCl_3 0,003 M + H_2SO_4 0,5M en forma potencioestática en una celda típica de tres electrodos aplicando un potencial de reducción característico de cada metal para obtener un depósito liso. Una vez retirado el film autoadhesivo de PTFE, el remanente de adhesivo se elimina sumergiendo el sustrato en tolueno y acetona por unos minutos y enjuagando con agua ultrapura.

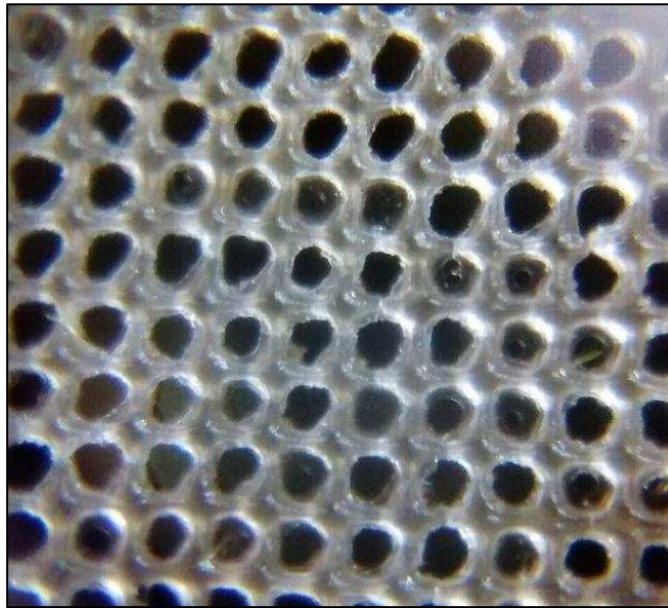


Figura A-21. Fotografía óptica de una pantalla de enmascaramiento.

En la Figura A-22 se presenta a modo de ejemplo un arreglo bimetálico Pd/Au obtenido por electrodeposición localizada. Aunque la variedad de formas y tamaño de las perforaciones de la máscara se traslada al arreglo, la electrodeposición se localiza en el área expuesta como lo evidencia la Figura A-23. La interfase o juntura bimetálica queda bien definida demostrando la buena adherencia del film.

La característica más favorable de esta técnica es que permite obtener arreglos de discos de unos pocos cientos de micrones de diámetro ($< 250 \mu\text{m}$) y extensos en superficie. Más importante aún, admite un mayor número de combinaciones M1/M2 debido a la mayor disponibilidad de sales metálicas precursoras.

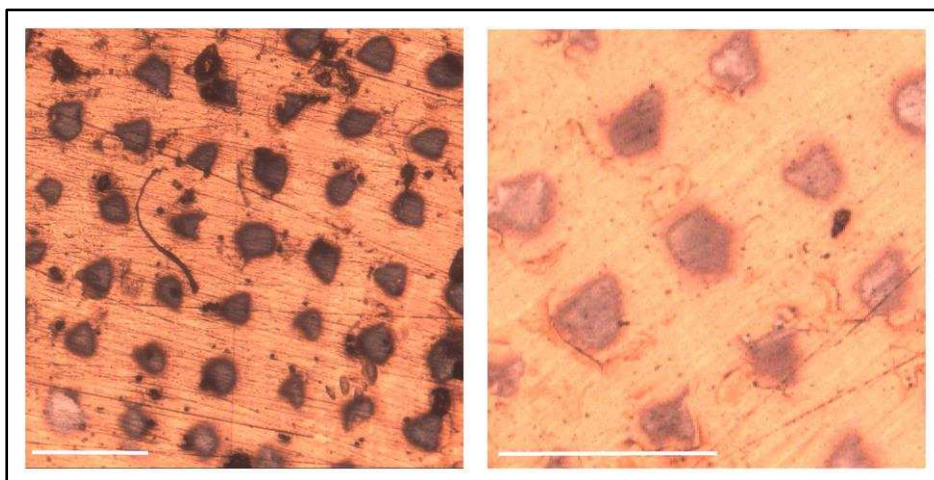


Figura A-22. Fotografías ópticas de un arreglo de Pd electrodepositado sobre Au.

Barra de escala: 1 mm.

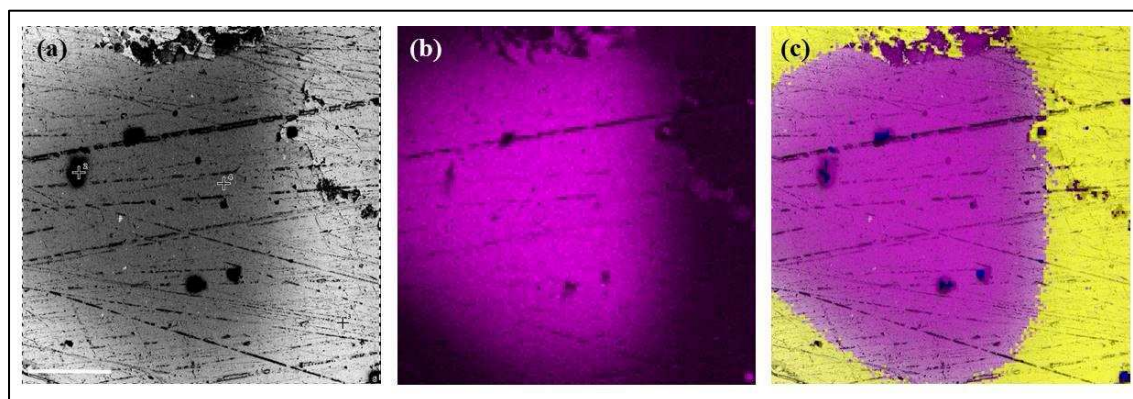


Figura A-23. Micrografía SEM de un spot de Pd sobre Au (a) y mapa elemental de Pd (púrpura) (b) y combinado (Au=amarillo) (c). Barra de escala: 100 μ m.

3.1.2. Pantallas acrílicas

Alternativamente se desarrolló otro tipo de pantallas basadas en films de acrílico con perforaciones ordenadas de menos de 50 μ m de diámetro. En primer lugar se forma una película delgada de una laca acrílica flexible soportada en un vidrio portamuestras. Una vez seca, se retira cuidadosamente y se coloca sobre una placa de PTFE, por encima una malla metálica de acero inoxidable de 200 mesh y por último una placa de acero inoxidable. El conjunto es llevado a la prensa hidráulica, aplicando una presión de 4 – 5 T por unos segundos. De esta manera, lo que se logra es perforar la película acrílica mediante una impresión de los nodos de la malla metálica con la alta presión. El tramado de la malla no

perfora el acrílico ya que las presiones utilizadas no son lo suficientemente altas para deformar el acero.

Las máscaras de acrílico presentan una mayor reproducibilidad en la geometría de los agujeros y de los depósitos como se aprecia en las Figuras A-24 y A-25. Como desventajas, se puede mencionar el hecho de que estas máscaras solamente puede ser empleadas en deposiciones secas y tanto el tamaño de los spots y distancia inter-*spot* está determinada por el mesh de la malla de acero inoxidable.

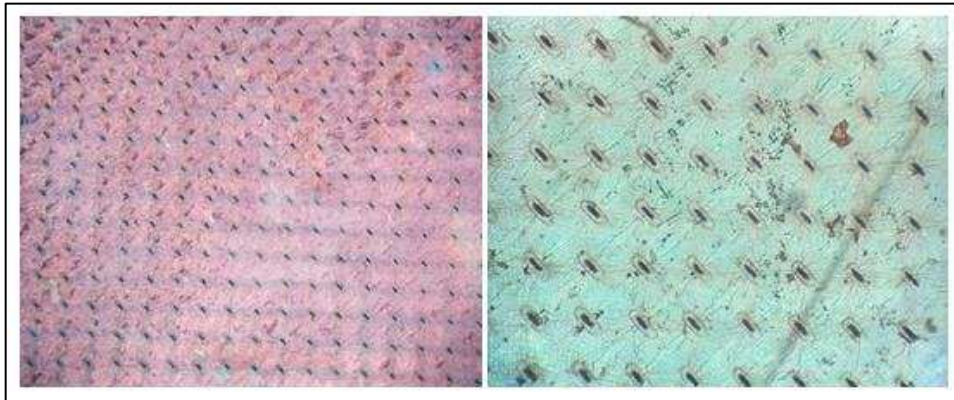


Figura A-24 Fotografías ópticas de pantallas de enmascaramiento de acrílico.

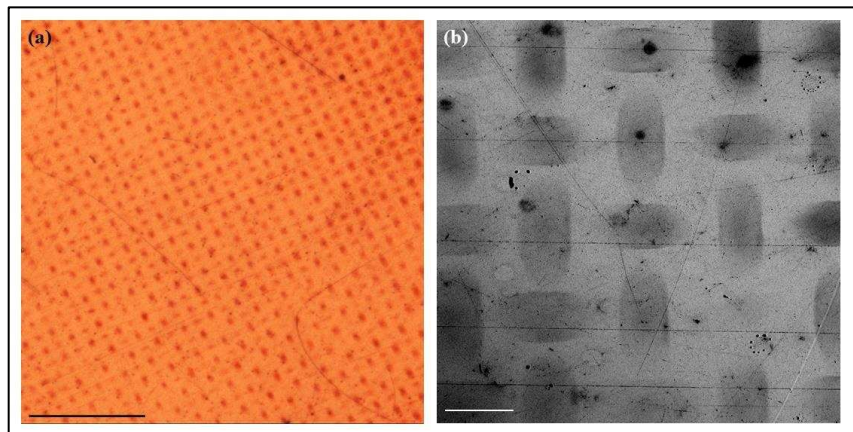


Figura A-25. Fotografía óptica (a) y micrografía SEM (b) de un arreglo de Rh/Au y hecho con film perforado de acrílico. Barra de escala: (a) 1 mm, (b) 100 μm .

3.2. Procesos de fabricación litográficos sin máscara

Haciendo uso del software de análisis elemental propio del equipo fue posible enfocar y hacer barridos con el haz de electrones (10 KeV, en modalidad *Point*) para

fabricar estructuras basadas en líneas, puntos y cuadrados similares a las mostradas en la Figura A-26. La estructura elegida para los arreglos ha sido la de un patrón similar a un tablero de ajedrez, en el cual se alternan regiones cuadradas expuestas y no expuestas. Este patrón de damero se obtiene barriendo la superficie en modalidad *mapping* de a un cuadrante por vez durante al menos 2 min. El tiempo de exposición depende del tamaño del cuadrante y de los parámetros utilizados para hacer el mapeo, como la resolución, el tiempo de muestreo y el número de ciclos de análisis. Si es suficientemente alto, la degradación del polímero es completa y se observa un oscurecimiento de la zona analizada que se toma como referencia visual para mover la muestra y continuar el arreglo.

Posteriormente, el revelado se realiza sumergiendo los sustratos en una mezcla 1:3 de metilisobutilcetona (MIBK) y alcohol isopropílico (IPA) por 1 min 30 s con agitación suave, enjuagados con IPA por 1 min y con agua ultrapura y secados con aire caliente. Como se observa en las imágenes anteriores, es posible identificar tres zonas diferentes de exposición: aquella donde no impactaron electrones, que se disuelve en la solución reveladora, una zona intermedia que recibe electrones durante la adquisición de imágenes (soluble en el revelador) y una tercera zona, donde se enfoca el haz de electrones para realizar los barridos de análisis elemental y que carboniza el polímero pudiéndose eliminar sólo en medio fuertemente oxidante.

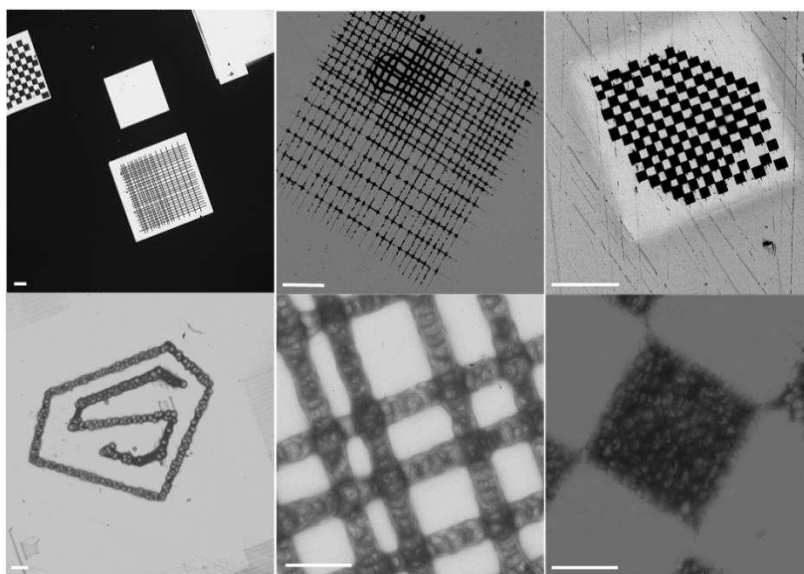


Figura A-26. Micrografías SEM de estructuras hechas sobre un film de PMMA sobre sustrato de Pt. Barras de escala: 50 μm (arriba) y 10 μm (abajo).

Finalmente, los metales se electrodepositan en forma potencioestática en una celda de tres electrodos. Las condiciones de electrodeposición varían para cada metal. Para eliminar el resto del polímero se sumerge el sustrato en solución sulfocrómica caliente (60°C) por 10 min y se enjuaga con abundante agua. De esta manera se obtienen electrodos bimetalicos que imitan el patrón de un damero, alternando los metales en cada cuadrante.

En la Figura A-27 se muestra, a modo de ejemplo, uno de estos arreglos de Rh sobre Pt con el patrón de damero. Los cuadrados, de aproximadamente 140 μm de lado, se disponen en la superficie en forma alternada cubriendo una superficie global de 0,04 cm^2 . Obtener este tipo de diseño sobre el film de PMMA lleva siete horas aproximadamente, realizando barridos consecutivos hasta lograr carbonizar el polímero. De hecho, el espesor del film es fundamental en la eficiencia del proceso de *cross-linking*. Se encontró que en películas más delgadas, la modificación completa del polímero es más lenta o incluso no se llega a lograr. Por otro lado, si el film es demasiado grueso, el proceso es demasiado agresivo, produciéndose grietas, protuberancias y el desprendimiento del mismo.

En las Figuras A-28 y A-29 se puede observar la buena definición de la juntura Rh/Pt. El PMMA no revelado es impermeable y buen aislante por lo que el electrodepósito de Rh se limita al Pt expuesto, sin filtraciones.

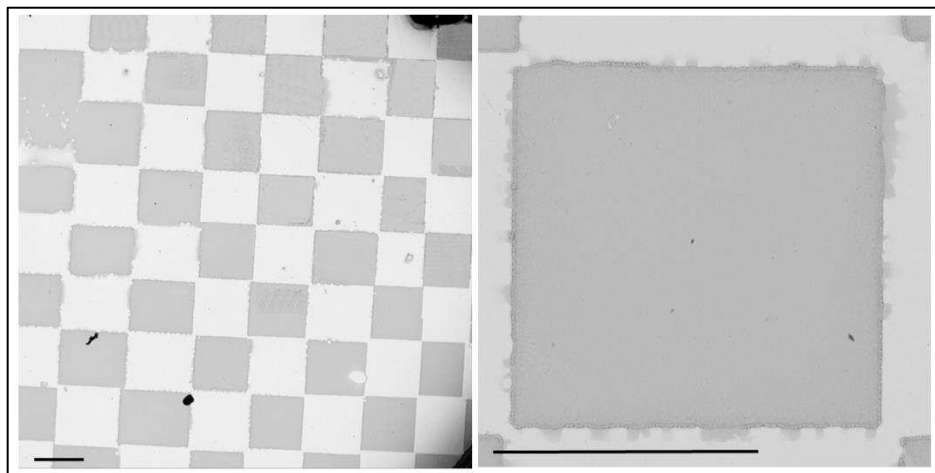


Figura A-27. Micrografías SEM de un arreglo ordenado de Rh sobre Pt con patrón de damero. E_{dep} ; t_{dep} = - 70 mV; 200 s. Barras de escala: 100 μm .

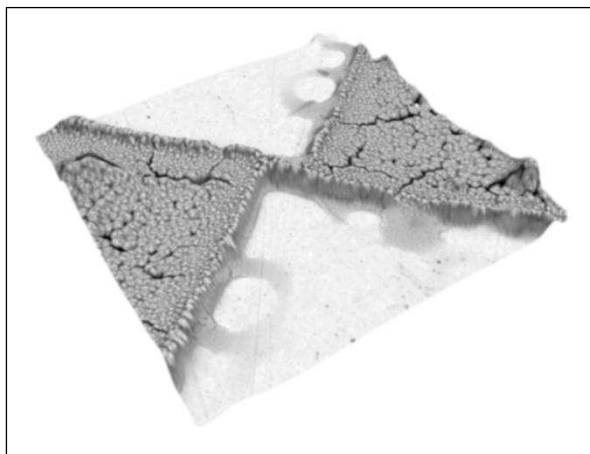


Figura A-28. Reconstrucción SEM 3D de la unión de dos cuadrados del arreglo de Rh/Pt.

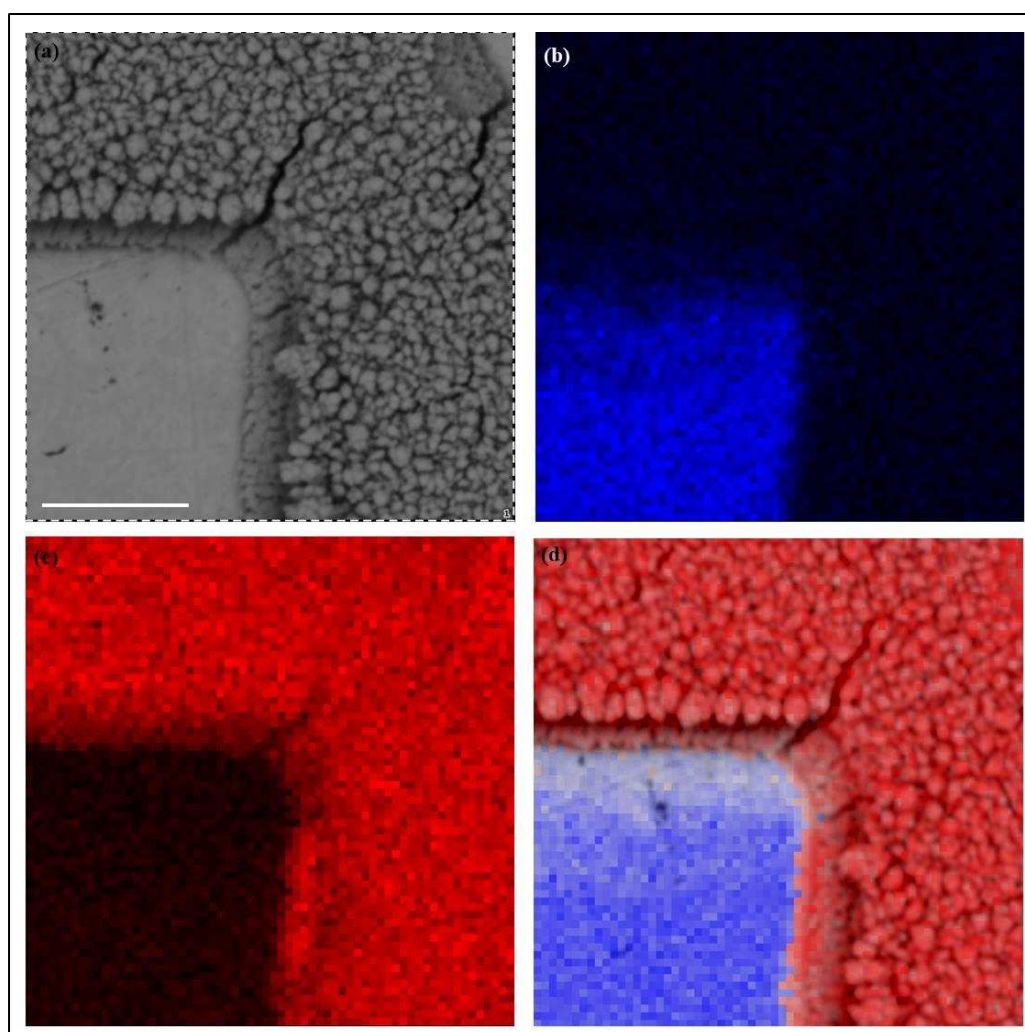


Figura A-29. Micrografía SEM (a) y mapa elemental de Pt (azul) (b), Rh (rojo) (c) y combinado (d) de un la juntura Pt/Rh de un arreglo ordenado de Rh sobre Pt. Barra de escala: 2 μm .

Cabe mencionar que se intentó realizar este mismo procedimiento sobre microelectrodos discos de 25 μm de diámetro embutidos en capilar de vidrio. La aplicabilidad de esta técnica sobre estos sustratos es un aspecto a desarrollar a futuro teniendo en cuenta que uno de los principales inconvenientes es el alto tiempo requerido para completar un arreglo con cuadrantes de 1-2 μm sobre la superficie. A pesar del área pequeña, realizar los arreglos toma alrededor de 12 horas de exposición localizada. Esto se debe por un lado, a que el capilar de vidrio en el que se encuentra embutido impidiendo una buena descarga de electrones hacia el portamuestras y ralentizando la modificación. Además, por el proceso de acumulación de carga superficial, la muestra se desplaza a medida que es expuesta al haz de electrones por lo que el foco debe ser corregido frecuentemente.

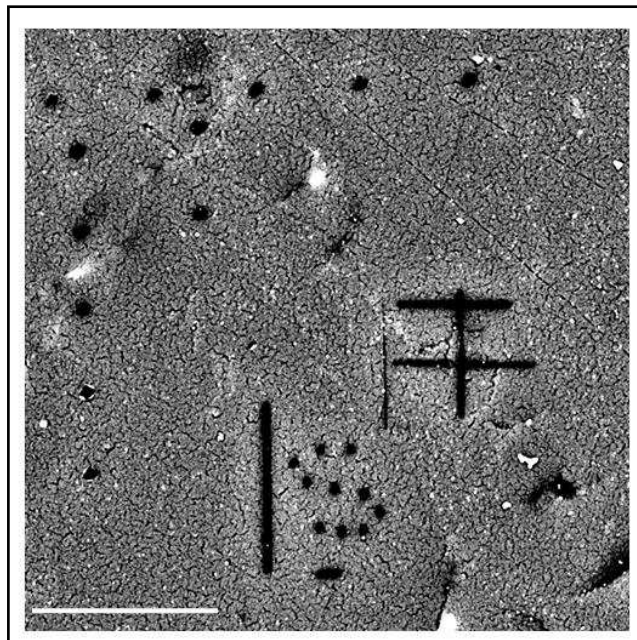


Figura A-30. Micrografía SEM de un film delgado de Pt soportado en CV con estructuras hechas por incidencia localizada del haz de electrones. Barra de escala: 5 μm .

Alternativamente, se puede utilizar el SEM para fabricar arreglos mixtos conformados por films metálicos soportados en carbón vítreo. Se encontró que enfocando el haz de electrones en modalidad *point* y a altas magnificaciones, se generan orificios en el film (puntos o líneas) de unos pocos nanómetros de diámetro, dejando expuesto el sustrato

carbonoso. Ejemplos de esas estructuras se muestran en la Figura A-30. En este caso el haz de electrones actúa erosionando la superficie, probablemente debido al calentamiento localizado del film que se funde y sinteriza en la zona analizada.

PARTE 4: Lineamientos generales para la deducción de ecuaciones

En esta sección se presentarán los lineamientos generales para la deducción de la ec. (II.6) que ha sido empleada en el modelado cinético de la HER para describir las dependencias experimentales $j(\eta)$ de los diferentes electrodos bi-componentes analizados en esta Tesis.

Tal como se indicó previamente, el mecanismo de VHT involucra tres etapas elementales representadas por las ecs. (I.3) a (I.5), donde también participa el sitio activo de la reacción (S^*). En estado estacionario, la velocidad de reacción de la HER se relaciona con las velocidades de las etapas elementales (v_i , i: V, H, T) a través de la ec. (II.6.a) [20], la cual surge de un balance de masas.

$$\frac{j}{F} = v = v_V + v_H = 2(v_V - v_T) = 2(v_H + v_T) \quad (\text{II.6.a})$$

Por otra parte, las dependencias de estas velocidades de reacción elementales con el sobrepotencial ($\eta = E - E_{eq}$, donde E_{eq} es el potencial de equilibrio de la HER para $C_{H_2}^*$ y P_{H_2}) y con los parámetros cinéticos, están dadas por las ecs. (II.6.b) a (II.6.d), donde $f = F/RT$.

$$v_V = v_V^e e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[\frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - c_{H^+} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] \quad (\text{II.6.b})$$

$$v_H = v_H^e e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[c_{H_2} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha f \eta} - c_{H^+} \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha)f\eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right] \quad (\text{II.6.c})$$

$$v_T = v_T^e e^{-2\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[c_{H_2} \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta^e)^2} - \frac{\theta^2}{\theta^{e^2}} e^{2u(\theta - \theta^e)} \right] \quad (\text{II.6.d})$$

En estas ecuaciones se adoptó la convención de que la velocidad de reacción (y por ende j) es positiva en dirección anódica. En estas, las constantes específicas de velocidad de reacción de las etapas elementales ($k_{\pm i}$, i: V, H, T) están incluidas dentro de las velocidades

de reacción elementales de equilibrio (v_i^e) [21]. Las mismas involucran algunas aproximaciones, tales como la de suponer que las actividades de las especies disueltas son aproximadamente iguales a las concentraciones ($a_i^o \cong C_i$) y que los factores de simetría (α) de ambas etapas electroquímicas son idénticos ($\alpha=0.5$). La conducta del intermediario adsorbido fue modelada mediante una isoterma de adsorción tipo Frumkin [22], siendo θ y θ^0 los cubrimientos de H_{ad} a η y a $\eta = 0$ V (potencial de equilibrio) respectivamente, u (o U/RT) la energía de interacción entre los átomos de H_{ad} , y λ el factor de simetría de la adsorción.

En el marco de un modelo de película difusional de Nernst, puede escribirse $C_{H_2} = 1 - i(\eta)/i_{L,a}$ y $C_{H^+} = 1 - i(\eta)/i_{L,c}$. Cabe aclarar que esta última igualdad se cumple en tanto no haya evolución de H_2 gaseoso (o sea a bajos valores de $C_{H^+}^*$) y no se alcancen altos sobrepotenciales catódicos donde se produzca la descarga de H_2O a H_2 [23]. Sustituyendo las ecs. (II.6.b) a (II.6.d) en (II.6.a), y despejando $j(\eta) = i(\eta)/A_R$, se pueden obtener dependencias $j(\eta)$ independientes, dos de las cuales son definidas por la igualdades indicadas en la ec. (II.6). Estas dos igualdades establecen dependencias independientes de j con η que permiten, a través de la segunda igualdad, obtener la dependencia de θ con η . Éstas pueden ser utilizadas para correlacionar curvas experimentales $j(\eta)$ medidas para la HER con el fin de obtener de estas correlaciones los parámetros mecanísticos involucrados.

Referencias del Anexo

- [1] A.J. Bard en "Scanning Electrochemical Microscopy", Cap. 1, p. 1, A.J. Bard y M.V. Mirkin (Eds.), Marcel Dekker, New York (2001).
- [2] D.A. Bonnell, B.D. Huey en "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Theory, Techniques, and Applications" (2da Ed.), Cap. 2, p. 7, D. Bonnell (Ed.), Wiley-VCH, New York (2001)
- [3] Scanning electrochemical microscopy. 20. Steady-state measurements of the fast heterogeneous kinetics in the ferrocene/acetonitrile system, M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7672.

-
- [4] F. F. Fan, J. L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, en “Handbook of Electrochemistry”, Cap. 12, p. 471, C.G. Zoski (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2007).
- [5] Visualization of chlorine evolution at dimensionally stable anodes by means of scanning electrochemical microscopy, A.R. Zeradjanin, T. Schilling, S. Seisel, M. Bron, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* **83** (2011) 7645.
- [6] Scanning electrochemical microscopy. 47. Imaging electrocatalytic activity for oxygen reduction in an acidic medium by the tip generation - Substrate collection mode, J. L. Fernández, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **75** (2003) 2967.
- [7] Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity, K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **45** (2006) 5359.
- [8] Scanning electrochemical microscopy. 14. Scanning electrochemical microscope induced desorption: A new technique for the measurement of adsorption/desorption kinetics and surface diffusion rates at the solid/liquid interface, P.R. Unwin, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5035.
- [9] Lateral proton diffusion rates along stearic acid monolayers, C.J. Slevin, P.R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2597.
- [10] H.L. Bonazza en “Tesis Doctoral”, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, 2014, Cap. III, p. 116.
- [11] Simultaneous imaging and chemical attack of a single living cell within a confluent cell monolayer by means of scanning electrochemical microscopy, S. Bergner, J. Wegener, F. Matysik, *Anal. Chem.* **83** (2011) 169.
- [12] A leveling method based on current feedback mode of scanning electrochemical microscopy, L. Han, Y. Yuan, J. Zhang, X. Zhao, Y. Cao, Z. Hu, Y. Yan, S. Dong, Z. Tian, Z. Tian, D. Zhan, *Anal. Chem.* **85** (2013) 1322.
- [13] Scanning Electrochemical Microscopy. 39. The Proton/Hydrogen Mediator System and Its Application to the Study of the Electrocatalysis of Hydrogen Oxidation, J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **491** (2000) 22.
- [14] Scanning electrochemical microscopy of hydrogen electro-oxidation. Rate constant measurements and carbon monoxide poisoning on platinum, K. Jambunathan, B.C. Shah, J.L. Hudson, y A.C. Hillier, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2000) 279.
- [15] Scanning Electrochemical Microscopic Study of Hydrogen Oxidation and Evolution at Electrochemically Deposited Pt Nanoparticulate Electrode Incorporated in Polyaniline, S. Ahmed, S. Li, L. Petrik, V.M. Linkov, *Anal. Sciences* **20** (2004) 1283.

- [16] Scanning electrochemical microscopy characterization of bimetallic Pt–M (M = Pd, Ru, Ir) catalysts for hydrogen oxidation, Y-C. Weng, C-T. Hsieh, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1932.
- [17] J.V. Macpherson, P.R. Unwin en “Scanning Electrochemical Microscopy”, Cap. 12, p. 521, A.J. Bard, M.V. Mirkin, (Eds.), Marcel Dekker, New York (2001).
- [18] Scanning Electrochemical Microscopy. 50. Kinetic study of electrode reaction by the Tip-Generation-Substrate Collection mode, J.L. Fernández, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **76** (2005) 9532.
- [19] Scanning Electrochemical Microscopy. 57. SCM tip voltammetry at different substrate potentials under quasi-steady-state and steady-state conditions, C.G. Zoski, C.R. Luman, J.L. Fernández, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **79** (2007) 4957.
- [20] The polarisation resistance, exchange current density and stoichiometric number for the hydrogen evolution reaction: theoretical aspects, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **415** (1996) 97.
- [21] Evaluation of the kinetic parameters of the hydrogen electrode reaction from the analysis of the equilibrium polarisation resistance, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2875.
- [22] Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.
- [23] Kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in unbuffered media. Theory and studies on Pt microelectrodes, M.D. Arce, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 248.

