

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

**Doctor en Química**

En el campo de:

**Electroquímica**

Título de la Tesis:

**Estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en condiciones de altas velocidades de transporte de masa**

Unidad de Investigación donde se realizó:

**Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE)**

Nombre y apellido del autor:

**Lic. Horacio Lisandro Bonazza**

Nombre y apellido del Director de Tesis:

**Dr. José Luis Fernández**

Nombre y apellido del Codirector de Tesis:

**Dr. Abel César Chialvo**

Nombres y apellidos de los miembros titulares del Jurado de Tesis:

**Dra. Ana María del Carmen Castro Luna Berenguer (INIFTA - UNLP)**

**Dr. Fernando Gabriel Fungo (UNRC)**

**Dra. Paola Mónica Quaino (PRELINE - UNL)**

Nombres y apellidos de los miembros suplentes del Jurado de Tesis:

**Ing. José María Bisang (PRELINE - UNL)**

**Dr. Gabriel Ángel Planes (UNRC)**

Año de presentación: **2013**

## Resumen

El presente trabajo abordó un estudio cinético teórico-experimental de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en condiciones de altas velocidades de transporte de masa a través de dos estrategias: la utilización de ultramicroelectrodos (UMEs) y la aplicación de microscopía electroquímica de barrido (SECM). El objetivo último fue establecer procedimientos en base a estas dos configuraciones que permitan obtener el conjunto completo de parámetros cinéticos del mecanismo de la HER, y aplicar estos procedimientos para dicha cuantificación de la HER en metales nobles como Rodio e Iridio.

En base a formalismos teóricos previos rigurosos se desarrollaron las ecuaciones para interpretar la HER sobre UMEs en un amplio rango de condiciones de pH que van desde medios ácidos, levemente ácidos, neutros y levemente alcalinos. El mismo incluye la posibilidad de participación del agua como reactivo/producto de la HER y el modelado del transporte de masa del  $H^+$  y de  $HO^-$ . Esto permitió disponer de dependencias teóricas completas de la densidad de corriente ( $j$ ) con el sobrepotencial ( $\eta$ ) y el pH, y de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) con la densidad de corriente límite difusional anódica ( $j_{L,a}$ ) y el pH, utilizables en las condiciones antedichas. Estas ecuaciones fueron utilizadas para ajustar datos de la HER en medio fuertemente ácido medidos sobre UMEs de Rh y de Ir de diferentes tamaños, lo que permitió calcular el conjunto completo de velocidades de equilibrio de la etapas elementales de la HER y parámetros de adsorción del intermediario hidrógeno atómico en estos metales.

Paralelamente, la Tesis se enfocó en los aspectos prácticos de la implementación de la técnica SECM, lo cual involucró el montaje de un instrumento SECM y el desarrollo de un

---

método de fabricación de tips de metales nobles con tamaños micro- y submicro-métricos. Alcanzadas las facilidades para efectuar experimentos SECM de manera rutinaria, se emprendió un estudio teórico-experimental de la HER con esta técnica. Para ello se desarrolló un formalismo teórico que permite realizar un análisis completo del mecanismo de la HER a partir de resultados SECM operando en el modo feedback, con rigurosidad equivalente a otras técnicas como el electrodo de disco rotante. Dicho formalismo se basó en la resolución de la HER en una configuración tipo celda de capa delgada y su posterior incorporación en la geometría del SECM. El modelo fue contrastado con resultados de simulaciones realizadas por métodos numéricos y con resultados experimentales obtenidos sobre Pt. Se comprobó que las ecuaciones analíticas desarrolladas pueden ser utilizadas con gran exactitud para analizar la reacción de evolución de hidrógeno sobre tips y la reacción de oxidación de hidrógeno sobre regiones confinadas de sustratos en condiciones donde la distancia tip-sustrato es menor a aproximadamente la mitad del radio del tip.

## Índice

<b>I. MARCO GENERAL.....</b>	<b>1</b>
I.1. La celda de combustible. Generalidades y problemática.....	1
I.2. La reacción del electrodo de hidrógeno en la celda de combustible de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	3
I.3. Actividad electrocatalítica frente a la HER y su relación con la naturaleza del material.....	5
I.4. Análisis cinéticos de la HER.....	6
I.4.1. Evolución del análisis de la HER.....	6
I.4.2. Metodologías experimentales para el análisis de la HER.....	8
I.5. Parámetros cinéticos de la HER sobre diferentes metales.....	10
I.6. Objetivos de la presente Tesis.....	13
I.7. Referencias del Capítulo I.....	14
<b>II. ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA HER SOBRE UMEs.....</b>	<b>19</b>
II.1. Comportamiento electroquímico de los UMEs.....	19
II.1.1. Aspectos generales.....	19
II.1.2. Transporte de masa en los UMEs.....	21
II.1.3. Estudios cinéticos de la HER sobre UMEs - Antecedentes.....	27
II.2. Fabricación y caracterización de UMEs.....	31
II.2.1. Métodos usuales reportados para fabricar UMEs.....	31
II.2.2. Metodologías utilizadas en esta Tesis para fabricar UMEs.....	33
II.2.2.1. UMEs de Pt y de Au con geometría de disco.....	33
* Consideraciones generales.....	33
* Afinamiento o etching del alambre de Pt	

u Au.....	35
* Sellado del cono de Pt u Au en el capilar de vidrio.....	36
* Embutido en acrílico.....	36
* Pulido hasta exposición del disco de Pt u Au.....	37
* Remoción del cilindro de acrílico.....	38
II.2.2.2. Películas de Rh e Ir soportadas en UMEs discos.....	38
* Consideraciones generales.....	38
* UMEs discos de Au modificados con películas de Rh.....	39
* UMEs discos de Au modificados con películas de Ir.....	39
II.2.3. Caracterización electroquímica de los UMEs de Rh e Ir.....	42
II.2.3.1. Parámetros geométricos de UMEs de Rh e Ir - Voltametría cíclica en ferroceno..	42
II.2.3.2. Área real electroactiva de UMEs de Rh - Voltametría cíclica en medio ácido.....	44
II.2.3.3. Área real electroactiva de UMEs de Ir - Voltametría cíclica en medio ácido.....	48
II.3. Análisis cinético de la HER - Aspectos teóricos.....	51
II.3.1. Modelado teórico de la HER.....	51
II.3.1.1. Aspectos generales.....	51
II.3.1.2. Desarrollo teórico.....	55
* Modelado del transporte de masa .....	55
* Modelado cinético.....	60
II.3.1.3. Análisis de la capacidad descriptiva...	65
* Consideraciones generales.....	65
* Efectos del pH y de la velocidad de transporte de masa.....	67

* Efectos de los parámetros cinéticos.....	72
II.3.2. Contraste modelo teórico vs. datos experimentales.....	80
II.3.2.1. Análisis de la dependencia $j(\eta)$ en UMEs de Pt.....	80
II.3.2.2. Análisis de la dependencia $R_p(C_{H^+}^*)$ en UMEs de Pt.....	87
II.3.3. Sumario y consideraciones para futuros análisis.....	90
II.4. Análisis cinético de la HER en UMEs de Rodio e Iridio.....	91
II.4.1. HER sobre Rh en medio fuertemente ácido ....	92
II.4.1.1. Análisis de curvas de polarización.....	92
* Datos experimentales.....	92
* Ajuste de datos.....	94
II.4.1.2. Análisis de la resistencia de polarización.....	101
* Datos experimentales.....	101
* Procesamiento de datos.....	102
II.4.1.3. Conclusiones respecto a la HER sobre UMEs de Rh en medio fuertemente ácido..	104
II.4.2. HER sobre Ir en medio fuertemente ácido....	105
II.4.2.1. Análisis de curvas de polarización.....	105
* Datos experimentales.....	105
* Ajuste de datos.....	107
II.4.2.2. Conclusiones respecto a los resultados de la HER en medio ácido sobre UMEs de Ir electrodepositado.....	110
II.5. Referencias del Capítulo II.....	111
<b>III. ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA HER MEDIANTE   MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO.....</b>	<b>116</b>
III.1. Interés en la microscopía electroquímica	

---

de barrido (SECM).....	116
III.1.1. Introducción general.....	116
III.1.2. Fabricación de puntas SECM con geometría de disco.....	117
III.1.3. SECM y Electrocatálisis.....	120
III.1.4. Metas de esta Tesis en relación con esta temática.....	121
III.2. Generación de las facilidades para realizar experimentos SECM.....	121
III.2.1. Montaje de un instrumento SECM.....	121
III.2.2. Método desarrollado para la fabricación de tips SECM con geometría de disco.....	125
III.2.2.1. Estrategia.....	125
III.2.2.2. Fabricación de tips.....	126
* Afinamiento o etching del alambre metálico.....	126
* Sellado en capilares de vidrio borosilicato.....	126
* Recubrimiento de capilares Tipo B con capa de oro.....	128
* Embutido del capilar en acrílico.....	128
* Pulido de la sección inferior con fino control del punto final.....	128
* Remoción del soporte de acrílico y de la película de oro.....	130
III.2.2.3. Caracterización y evaluación de los tips.....	129
III.2.2.4. Consideraciones finales sobre la aplicación del método de fabricación de tips.....	136
III.3. Desarrollos teóricos para estudiar la HER mediante SECM.....	138
III.3.1. Consideraciones generales.....	138

III.3.2. La HER en una TLC.....	140
III.3.2.1. Modelo teórico.....	140
* Ecuaciones básicas de la HER.....	140
* Ecuaciones básicas de la TLC.....	141
* La <i>her</i> en la TLC.....	143
* La <i>hor</i> en la TLC.....	146
III.3.2.2. Capacidad descriptiva del modelo .....	149
* Consideraciones previas.....	149
* Respuestas $j_1(\eta^*_1)$ para estudiar la <i>her</i> .....	150
* Respuestas $j_1(\eta^*_2)$ para estudiar la <i>hor</i> .....	154
* Efecto de los parámetros cinéticos en las respuestas $j_1(\eta^*_1)$ y $j_1(\eta^*_2)$ .....	157
III.3.3. Implementación del modelo TLC en SECM....	161
III.3.3.1. Desviaciones respecto a la TLC ideal..	161
III.3.3.2. Análisis de la <i>her</i> sobre tips UMEs con geometría de disco mediante SECM.	162
* Desarrollo de una ecuación analítica para estudiar la <i>her</i> .....	162
* Capacidad descriptiva.....	167
* Estudio SECM de la HER sobre tips de Pt.....	170
III.3.3.3. Análisis de la <i>hor</i> sobre regiones confinadas mediante SECM.....	172
* Desarrollo de una ecuación analítica para estudiar la <i>hor</i> .....	172
* Resolución mediante métodos numéricos .	176
* Confrontación ecuación analítica vs. simulaciones por métodos numéricos.....	180
III.5. Referencias del Capítulo III.....	183
<b>IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>187</b>

---

IV.1. Conclusiones generales.....	187
IV.2. Conclusiones particulares acerca del análisis de la HER sobre UMEs.....	187
IV.2.1. Avances en el desarrollo teórico.....	187
IV.2.2. Fabricación de UMEs de Rh e Ir.....	189
IV.2.3. Estudios cinéticos de la HER sobre UMEs de Rh e Ir.....	189
IV.3. Conclusiones particulares acerca de la implementación de SECM.....	191
IV.3.1. Contribuciones prácticas generales.....	191
IV.3.2. Avances en la aplicación teórico- experimental de SECM para estudiar la HER ..	191
IV.4. Actividades futuras.....	192
IV.4.1. Profundización del modelo teórico para estudiar la HER sobre UMEs a cualquier pH ..	193
IV.4.2. Fabricación y análisis de UMEs de Ir libres de impurezas.....	193
IV.4.3. Análisis de la HER mediante SECM sobre otros materiales de electrodo.....	194
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>195</b>
A. Metodología experimental utilizada para la medida de la HER sobre UMEs.....	195
B. Detalles experimentales para efectuar las mediciones con SECM.....	197
C. Programa de cálculo numérico.....	201

---

# I.

## MARCO GENERAL

---

### I.1. La celda de combustible - Generalidades y problemática

Cada día se vuelve más necesario suplantar fuentes de energía basadas en combustibles no renovables por dispositivos de conversión de energía basados en tecnologías limpias o ambientalmente amigables. Esto ha reflatado el interés en los dispositivos conocidos como celdas de combustible [1], para hacerlos eficientes y factibles de ser desarrollados y usados en forma masiva con diferentes fines energéticos que van desde plantas de alta potencia para abastecer redes domiciliarias o industriales [2], hasta celdas para equipos móviles y/o portátiles [3] (automóviles, aparatos electrónicos, bioingeniería). Este dispositivo, cuya existencia data de mediados del siglo XIX producto de los primeros experimentos de William Grove [1,4], permite realizar la oxidación (o combustión) de una sustancia combustible ( $H_2$ , hidrocarburos, carbohidratos, etc.) sobre un electrocatalizador (ánodo) a través de una reacción de electrodo. La sustancia comburente, que en general es el oxígeno del aire, se reduce sobre un segundo electrodo (cátodo) completando la reacción de combustión electroquímica. El flujo de electrones generado desde el ánodo hacia el cátodo produce una corriente eléctrica continua que puede ser utilizada para alimentar un dispositivo demandante de electricidad. Las cargas son

compensadas por el transporte de iones en la solución, cuya naturaleza varía según cual sea el electrolito utilizado.

Si bien el concepto de convertir en electricidad la energía química almacenada en los combustibles a través de una celda electroquímica es antiguo, no fue hasta la segunda mitad del siglo XX que se lo empezó a implementar tecnológicamente [4]. El desarrollo de mejores diseños que optimizan los procesos de transporte de masa y disminuyen los efectos resistivos [5], como también la síntesis de nuevos materiales tanto de los electrodos [6] como de los electrolitos [7], propiciaron el perfeccionamiento de estos dispositivos, los cuales hoy se utilizan en distintas variantes [8]. Si se analizan estas configuraciones desde la óptica de la portabilidad, el tipo de celda más promisorio está constituido por las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) [9]. Las mismas son compactas, trabajan a baja temperatura ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y producen densidades de potencia aceptables, con lo cual son firmes candidatas a ser usadas como fuente de energía portátil. El combustible puede ser hidrógeno, metanol, etanol, u otros hidrocarburos. No obstante, si bien ha existido un evidente progreso en la performance de estos equipos, la electricidad producida por este medio todavía resulta muy cara [9], principalmente por el alto costo de sus componentes. Sumado a ello, todavía hay aspectos no totalmente resueltos relacionados con la estabilidad de sus componentes [10]. Estos hechos han impedido la diseminación y el uso masivo de estos dispositivos.

En particular, la celda de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  convierte estos gases directamente en energía eléctrica y calor a través de la reacción global dada por la ec. (I.1).



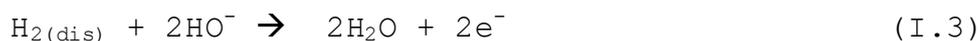
Estas celdas tienen una alta eficiencia (casi el doble de la de un motor de combustión [8]), son ambientalmente amigables en cuanto a polución y generación de ruidos, y tienen una alta versatilidad en cuanto a tamaños y potencias. Además, es un componente clave en un marco de sustentabilidad energética, ya que el  $H_2$  puede ser producido a partir de fuentes de energía renovables.

Cada uno de los componentes de una celda de combustible, así como su funcionamiento conjunto, requiere de estudios básicos que ayuden a profundizar la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos involucrados y a mejorar el rendimiento. Uno de los aspectos cruciales está relacionado con el material de electrodo, dado que ambas reacciones, oxidación del hidrógeno en el ánodo y reducción del oxígeno en el cátodo, requieren de etapas de adsorción de intermediarios de reacción. Por lo tanto, la velocidad de reacción depende marcadamente del material de electrodo, el que actúa como electrocatalizador de las reacciones involucradas. El material electrodo más comúnmente usado tanto en el cátodo como en el ánodo es el platino, el que es costoso y escaso. De ahí que uno de los aspectos más investigados de las celdas de combustible es el desarrollo de nuevos materiales de electrodo más abundantes y económicos, y con actividad electrocatalítica al menos comparable al platino.

## **I.2. La reacción del electrodo de hidrógeno en la celda de combustible de $H_2/O_2$**

La celda de  $H_2/O_2$  involucra la transformación del  $H_2$  disuelto en un medio electrolítico (por ej. un electrolito polimérico de Nafion®) a  $H^+$  o  $H_2O$ , según sea medio ácido o

alcalino, a través de las reacciones (I.2) y (I.3) respectivamente. Este proceso es conocido como reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*), y corresponde a la rama anódica de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER).



Esta reacción opera bajo control mixto debido a la baja solubilidad del  $\text{H}_2$  en los medios electrolíticos usuales (del orden de  $10^{-3}$  M <sup>[1]</sup>). Mediante un adecuado diseño del electrodo y del electrolito se ha logrado trasladar el problema de transporte de masa de los reactivos hacia zonas de mayores densidades de corriente ( $j$ ), con lo cual la *hor* en la celda llega a operar bajo control mixto en un muy amplio rango de sobrepotencial ( $\eta$ ) [1,5]. En medio ácido el mejor electrocatalizador para la *hor* es el Pt y se admite, erróneamente, que la reacción es tan rápida que ocurre bajo control difusional <sup>[12]</sup>. No obstante, en condiciones de operación de la celda es imposible negar que la cinética de la reacción afecta significativamente la respuesta del electrodo. Dado que el material es una dispersión de nanopartículas <sup>[13]</sup>, es esperable que se den muy altos valores de  $j$  sobre cada nanopartícula, con lo cual el rango de  $\eta$  donde la *hor* está fuertemente afectada por la cinética de la reacción puede llegar a ser muy amplio.

Por otra parte, la reacción de evolución de hidrógeno (*her*) corresponde a la rama catódica de la HER definida por las ecs. (I.2) y (I.3) en sentido contrario al escrito. Esta tiene mayor importancia tecnológica en el proceso de almacenamiento de energía como  $\text{H}_2$  mediante electrólisis de agua <sup>[14]</sup> y en las celdas de combustible unificadas o regenerativas <sup>[15]</sup>. En estas últimas, el ánodo de la celda galvánica debe también ser capaz de funcionar

aceptablemente como cátodo generador de  $H_2$  durante el proceso de regeneración o recarga.

### **I.3. Actividad electrocatalítica frente a la HER y su relación con la naturaleza del material**

Desde los inicios de la Electrocatalisis, un objetivo común en el estudio de la HER fue la búsqueda de un procedimiento que permita cuantificar la actividad catalítica de materiales para su uso como electrodo. Bajo una visión extremista del problema, el procedimiento más valioso en términos de una búsqueda racional de materiales electródicos alternativos requeriría de la descripción a nivel atómico de todos los procesos que se verifican en la interfase de reacción [16]. Sin embargo, este enfoque extremadamente complejo brinda actualmente sólo una descripción semicuantitativa de la interfase por las limitaciones computacionales. En el otro extremo se encuentra la forma más frecuente de enfocar el problema, el método de prueba y error, que obviamente implica la búsqueda de materiales catalíticos en forma azarosa y ciertamente poco eficiente. No obstante, en el marco de estrategias combinatoriales [17] la búsqueda azarosa se ha transformado en un método cada vez más utilizado.

Un enfoque intermedio, hoy ampliamente aceptado, fue evolucionando sobre la base de consideraciones cinéticas aproximadas. En sus inicios, se intentó establecer relaciones entre la densidad de corriente de intercambio de la HER ( $j^0$ ) y las propiedades del material de electrodo. Así por ejemplo Ruetschi y Delahay [18] y Conway y Bockris [19] encontraron una dependencia lineal entre  $\log(j^0)$  y el calor de adsorción del hidrógeno atómico ( $H_{ad}$ ). Asimismo, los trabajos de Gerischer [20, 21], Parsons [22] y más recientemente Saraby-Reintjes [23] brindaron sustento

teórico a las dependencias observadas, estableciendo la ya clásica relación entre el  $\log(j^o)$  y  $\Delta g^o_{ad}$ . Esta dependencia es conocida como "curva volcán", expresión ampliamente aceptada por toda la comunidad científica. Es importante resaltar que la interpretación de la curva volcán se realiza bajo la hipótesis implícita de que existe una relación biunívoca monotónicamente creciente entre la densidad de corriente de intercambio y la actividad electrocatalítica del material analizado. Con posterioridad y conservando los aspectos básicos mencionados, numerosos investigadores analizaron el tema desde muy diferentes ópticas [24-35]. Entre ellos se destacan los estudios relacionados con la descripción de la función trabajo de electrodos metálicos realizados por Trasatti [26-28] y los trabajos de Jaksic [32,33], basados en la teoría de enlace de valencia de Brewer-Engel.

## **I.4. Análisis cinético de la HER**

### *I.4.1. Evolución del análisis de la HER*

Es indudable la importancia de disponer de información cinética confiable sobre los fenómenos mecanísticos que rigen el comportamiento de esta reacción. La misma debe permitir reproducir de la manera más exacta posible la respuesta del electrodo de hidrógeno y predecir posibles mejoras a través de la optimización de nuevos catalizadores desde este análisis. En este contexto, paralelamente al desarrollo de modelos teóricos para relacionar la actividad electrocatalítica con la naturaleza del metal, la HER fue intensamente estudiada experimentalmente con el fin de determinar sus parámetros cinéticos. En tal sentido, se consideró durante varias décadas que la *her* operaba bajo control activado [36,37] y la *hor* estaba controlada difusionalmente [12], aunque algunos trabajos consideraron

que esta última podía transcurrir bajo control mixto [<sup>38-40</sup>]. En este contexto, el análisis de la curva volcán sólo pudo ser realizada con información experimental proveniente de la *her*, siendo el valor de  $j^\circ$  evaluado básicamente por extrapolación al potencial de equilibrio ( $\eta = 0$ ) del dominio lineal de la dependencia  $\log[j(\eta)]$  [28-34,<sup>41</sup>]. Esta metodología ha sido fuertemente cuestionada [<sup>42</sup>] por cuanto parte de la hipótesis de que siempre existe un dominio de valores de  $\eta$  donde se produce tal dependencia lineal (lo cual no necesariamente ocurre). Asimismo, no se tiene en cuenta la contribución difusional del hidrógeno molecular en la evaluación del  $j^\circ$ , sumado a que la interpretación cinética de dichas cantidades se realiza en el marco de la resolución aproximada del mecanismo (criterio de etapa limitante de velocidad de reacción).

Sólo en las últimas dos décadas se produjo una mejora sustantiva en la resolución del mecanismo de reacción e interpretación de dependencias experimentales de la HER en estado estacionario [42-<sup>47</sup>]. En dicha resolución se eliminaron las aproximaciones cinéticas, se incorporó el efecto difusional del hidrógeno molecular y se incluyó una descripción más realista del comportamiento del intermediario de reacción, a través del uso de la isoterma de adsorción de Frumkin. Una consecuencia importante del formalismo desarrollado fue la predicción de la existencia de una onda en la dependencia  $j(\eta)$  de la *hor* [45], la cual fue experimentalmente demostrada mediante el uso de electrodo de disco rotante [46,<sup>48</sup>] y posteriormente confirmada a partir de resultados obtenidos de bibliografía [38,<sup>49</sup>]. Además, otra de las consecuencias del desarrollo mencionado está relacionada con ciertos procedimientos y cuidados básicos que son necesarios respetar durante las determinaciones experimentales de la cinética de la HER, los cuales no son siempre tenidos en cuenta. Entre ellos

cabe mencionar el conocimiento del valor de la densidad de corriente límite difusional de oxidación del hidrógeno molecular para las condiciones experimentales utilizadas. Otros aspectos importantes son por un lado el de asegurar la saturación del medio con hidrógeno molecular, tanto en el estudio de la *hor* como de la *her*, así como el diseño de experiencias que aseguren la obtención del estado estacionario en tiempos breves.

#### *I.4.2. Metodologías experimentales para el análisis de la HER*

Los métodos de análisis electroquímicos clásicos, tales como el electrodo de disco rotatorio (EDR), permiten estudiar las respuestas  $j(\eta)$  de la HER con un adecuado control de las condiciones de transporte de masa [46,48]. No obstante, las velocidades de transporte de masa que pueden alcanzarse con un EDR no son muy altas. Este hecho conduce a que la contribución difusional a la respuesta  $j(\eta)$  supere significativamente a la contribución activada ya a valores de  $\eta$  muy inferiores a los requeridos para obtener una información cinética completa de la reacción. En este sentido, recientemente se ha ilustrado [49] la necesidad de alcanzar condiciones experimentales con altas velocidades de transferencia de masa (o altos valores de densidad de corriente límite difusional anódica,  $j_{L,a}$ ) para lograr una adecuada determinación de los parámetros cinéticos. Particularmente en Pt ultra-limpio, donde la HER es muy rápida, se debe trabajar en condiciones de  $j_{L,a}$  del orden de (o mayor a)  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  para que la respuesta experimental sea suficientemente sensible a todos los parámetros cinéticos y sea posible así la determinación precisa de los mismos.

En el contexto descripto, queda claro que el objetivo de lograr una descripción completa y precisa del mecanismo

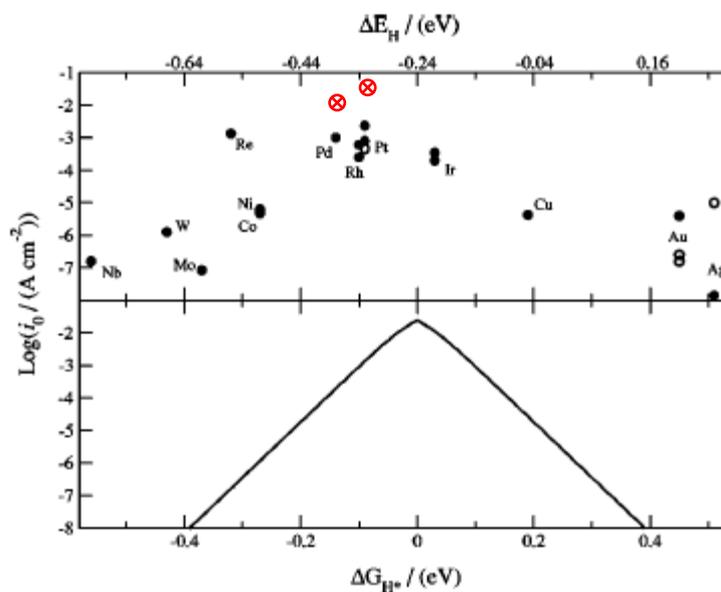
cinético de la HER se ve condicionado por la capacidad de evaluar con la mayor precisión posible el set completo de los parámetros elementales, y por ello está supeditado a la implementación de técnicas de análisis que garanticen condiciones de velocidad de transporte de masa superiores a las convencionalmente utilizadas. Ante ello, la utilización de los denominados ultramicroelectrodos (UMEs) [<sup>50</sup>] como plataformas para el estudio de la HER sobre diferentes materiales de electrodo resulta muy atractiva. Por ejemplo, un UME disco con radio  $r = 1 \mu\text{m}$  permite alcanzar un valor de  $j_{L,a}$  de alrededor de  $0,05 \text{ A cm}^{-2}$  para la oxidación de hidrógeno a 1 atm (contra menos de  $0,01 \text{ A cm}^{-2}$  en un EDR rotando a la máxima velocidad posible de 10.000 rpm). Otra posibilidad para alcanzar condiciones de altas velocidades de transporte de masa es operando en una configuración experimental tipo celda de capa delgada [<sup>51</sup>], donde el electrodo a estudiar se posiciona a distancias micrométricas de un segundo electrodo que actúa como generador del reactivo. Se establece entonces entre ambos electrodos una recirculación (o feedback) de reactivos y productos que incrementa notablemente la velocidad de transporte de masa por difusión, inversamente proporcional a la distancia [<sup>52</sup>]. Esta configuración sólo empezó a ser explotada con la creación de la microscopía electroquímica de barrido (SECM) [<sup>53</sup>], técnica que combina las propiedades de los UMEs con las de las celdas de capa delgada a distancias sub-micrométricas. De ahí que SECM provee un medio privilegiado para realizar estudios cinéticos de reacciones de electrodo operando bajo control mixto en un amplio rango de potencial.

Llamativamente existen pocos antecedentes sobre la utilización de UMEs para analizar la HER. En tal sentido se pueden mencionar por ejemplo para la *her* estudios sobre UMEs de Pt [<sup>54</sup>, <sup>55</sup>], Hg y Ni [<sup>56</sup>] y Co [<sup>57</sup>]. Asimismo, se han

localizado pocos trabajos correspondientes al estudio cinético de la *her* sobre UMEs de Pt [38,<sup>58</sup>]. Por otra parte, el estudio de la HER mediante SECM se enfocó en evaluar sólo la cinética de la *her* sobre distintos metales [<sup>59-61</sup>], siempre en el marco de esquemas cinéticos sobresimplificados. Mientras que los resultados experimentales resultantes de la utilización de UMEs y de SECM para estudiar la *her* demostraron la existencia de aspectos muy peculiares de esta reacción (en especial a altos sobrepotenciales), todos los intentos de interpretar estos resultados en el marco del análisis cinético aproximado fueron infructuosos [38,60-<sup>62</sup>].

### **I.5. Parámetros cinéticos de la HER sobre diferentes metales**

Los metales del grupo del platino (Pt, Ir, Rh, Pd, Ru y Os) están ubicados en la cima de la curva volcán, como puede verse por ejemplo en la Fig. I.1. [41], siendo Pt el metal más activo en base a su valor de  $j^0$  para la HER. No obstante, debe remarcarse que los datos utilizados para construir este tipo de gráfica fueron principalmente obtenidos a partir de las dependencias experimentales  $j(\eta)$  de la *her* en el contexto de las clásicas aproximaciones cinéticas. De ahí que estos valores pueden no ser totalmente representativos de la HER completa, ya que en realidad sólo cuantifican el comportamiento del metal en un rango acotado de  $\eta$ .



**Figura I.1.** Típica curva volcán reportada en ref. [41]. Los círculos con cruces son valores de  $j^0$  calculados con datos completos de velocidades de equilibrio [46,63].

Sin embargo, los avances realizados en la descripción de la HER durante la última década [42] permiten obtener parámetros cinéticos que representan el comportamiento de esta reacción sobre el rango completo de  $\eta$  abarcando la *her* y la *hor* [46]. A pesar de ello, el único metal que podría considerarse completamente caracterizado en cuanto a sus parámetros cinéticos elementales es el Pt, lo cual permite recalcular para este metal un valor de  $j^0$  más representativo de toda la reacción. Asimismo, existen reportes recientes sobre la conducta de otros metales de este grupo como Pd [63] y Ru [47] frente a la *hor*, desde los cuales se calcularon algunos de sus parámetros cinéticos elementales. Si bien la tendencia de los valores de  $j^0$  recalculados a partir de estos parámetros se mantiene respecto a la cura volcán de la Fig. I.1, hay ciertas diferencias en los valores que pueden estar causadas por las aproximaciones realizadas en los análisis previos.

Para el resto de los metales del grupo los datos de la HER son muy escasos. En el caso del Rh, los estudios corresponden casi exclusivamente a la *her* [27,<sup>64</sup>], aunque la *hor* también fue estudiada sobre este metal mediante SECM con un esquema cinético sobresimplificado [61]. La información reportada sobre Ir también es escasa, pudiendo mencionarse el trabajo de Hoare y Schuldiner donde se estudió la *her* en Ir y se midió la resistencia de polarización [<sup>65</sup>]. En este trabajo las condiciones de transporte de masa establecidas por la agitación vigorosa utilizada no fueron bien definidas [65]. El único trabajo que reporta un estudio de la *hor* en EDR de Ir se realizó sobre una superficie pre-oxidada por voltametría cíclica [<sup>66</sup>], en la que la respuesta corresponde al óxido de iridio y no al metal. Del mismo modo que en Rh, la *hor* en Ir también fue analizada por SECM [61]. En ambos metales los valores de  $j^o$  calculados mediante SECM resultaron llamativamente diferentes a los reportados previamente, calculados a través de la *her* [27,64,<sup>67</sup>]. Esto indica la dispersión e incertidumbre de la información existente.

Asimismo, debe remarcarse que, a pesar que todos los metales de este grupo presentan una conducta similar en cuanto a la adsorción de hidrógeno a subpotenciales ( $H_{UPD}$ ), el comportamiento electroquímico de cada uno de ellos tiene particularidades que los diferencian. Así por ejemplo, la *hor* en Pt se verifica hasta valores de  $\eta$  bastante altos ( $\eta > 0,5$  V) antes que se verifique su inhibición debido a la electro-adsorción de especies hidroxiladas [<sup>68</sup>]. Sin embargo, tal inhibición de la *hor* ocurre en Ru a sobrepotenciales mucho menores ( $\eta > 0,2$  V) [47] debido a su mayor facilidad de oxidación. En una situación más extrema, Ir se electro-oxida fácilmente (por ejemplo mediante un ciclado del potencial [<sup>69,70</sup>]) formando una gruesa capa de un óxido hidratado ( $Ir^{3+}/Ir^{4+}$ ), el cual no puede ser

reducido nuevamente al metal en condiciones ambientales. Por otra parte, Pd exhibe una marcada capacidad para la absorción de hidrógeno formando los conocidos hidruros  $\alpha$ Pd-H y  $\beta$ Pd-H, verificándose una transición entre estas fases en una región de  $\eta$  donde se da la *hor* ( $\eta \cong 0,06$  V) [63].

## I.6. Objetivos de la presente Tesis

En el contexto descripto, la presente tesis tuvo como objetivo general desarrollar y aplicar metodologías teórico-experimentales para la evaluación cuantitativa de la actividad electrocatalítica de la HER sobre diferentes metales, a través de los parámetros cinéticos de las etapas elementales. El fin último disponer de información confiable para efectuar la correlación de estos parámetros con las propiedades del material (naturaleza química, estructura cristalina, propiedades adsorptivas). Se aspira a que, en base a estas evidencias, sea posible disponer de fundamentos racionales para el diseño de nuevos materiales con superior performance para la HER (mayor velocidad de reacción a altos sobrepotenciales, menor susceptibilidad al envenenamiento por impurezas, entre otras propiedades), herramienta que impactará sustantivamente en el desarrollo de las celdas de combustible de hidrógeno.

En pos de alcanzar este objetivo general se crearon nuevas herramientas para el estudio experimental de la HER bajo condiciones de velocidades de transporte de masa excepcionales. Para ello se siguieron dos estrategias. Por un lado se explotaron las propiedades de los UMEs desarrollando técnicas de fabricación de UMEs de los metales de interés. En base a esta primera línea de acción se determinaron a partir de expresiones cinéticamente rigurosas y de mediciones experimentales cuidadosamente

diseñadas los parámetros cinéticos elementales de la HER (independientemente que se trate del proceso anódico, catódico o alrededor del equilibrio) sobre dos metales que han sido escasamente analizados, como son Rh e Ir. Por otro lado se trabajó en base a la técnica SECM con el fin de adaptar la misma para efectuar el estudio mecanístico de la HER, ya sea sobre UMEs o sobre regiones sub-micrométricas de electrodos convencionales.

### I.7. Referencias del Capítulo I

---

<sup>1</sup> "Fuel Cell Systems Explained", J. Larminie, A. Dicks, John Wiley & Sons (Chichester) 2000, Cap. 1, p. 1.

<sup>2</sup> G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, *J. Power Sources* **100** (2001) 67.

<sup>3</sup> A. Heinzl, C. Hebling, M. Müller, M. Zedda, C. Müller, *J. Power Sources* **105** (2002) 250.

<sup>4</sup> M.L. Perry, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) S59.

<sup>5</sup> "Fuel Cells - From Fundamentals to Applications", S. Srinivasan (Ed.), Springer, New York, 2006, Parte III, Cap. 7, p. 311.

<sup>6</sup> H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B: Environment.* **56** (2005) 9.

<sup>7</sup> C.H. Park, C.H. Lee, M.D. Guiver, Y.M. Lee, *Progress Polym. Sci.* **36** (2011) 1443.

<sup>8</sup> L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **1** (2001) 5.

<sup>9</sup> Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, *Appl. Energy* **88** (2011) 981.

<sup>10</sup> X.Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, *J. Power Sources* **196** (2011) 9107.

- 
- <sup>11</sup> M. Auinger, I. Katsounaros, J.C. Meier, S.O. Klemm, P. Ulrich Biedermann, A.A. Topalov, M. Rohwerder, K.J.J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 16384.
- <sup>12</sup> W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B1529.
- <sup>13</sup> T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* **46** (2002) 3.
- <sup>14</sup> "Electrochemical Hydrogen Technologies", H. Wendt (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1990.
- <sup>15</sup> J. Petterson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Sources* **157** (2006) 28.
- <sup>16</sup> E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 11224.
- <sup>17</sup> T.E. Mallouk, E.S. Smotkin, en "Handbook of Fuel Cells - Fundamental and Applications", W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, (Eds.), John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, Vol. 2, Parte 3, p. 334.
- <sup>18</sup> P. Ruetschi, P. Delahay, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 105.
- <sup>19</sup> B.E. Conway, J.O.M. Bockris, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 532.
- <sup>20</sup> H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.* **8** (1956) 137.
- <sup>21</sup> H. Gerischer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **67** (1958) 506.
- <sup>22</sup> R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1053.
- <sup>23</sup> A. Saraby-Reintjes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **82** (1986) 3342.
- <sup>24</sup> R. Parsons, *Surf. Sci.* **18** (1969) 28.
- <sup>25</sup> A.K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 263.
- <sup>26</sup> S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **33** (1971) 351.
- <sup>27</sup> S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39** (1972) 163.
- <sup>28</sup> S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **68** (1972) 229.
- <sup>29</sup> A.T. Khun, C.J. Mortimer, G.C. Bond, L. Lindley, *J. Electroanal. Chem.* **34** (1972) 1.

- 
- <sup>30</sup> E.W. Brooman, A.T. Khun, *J. Electroanal. Chem.* **49** (1974) 325.
- <sup>31</sup> N.V. Korovin, *Elektrokhimiya* **27** (1992) 1629.
- <sup>32</sup> J.M. Jaksic, N.M. Ristic, N.V. Krstajic, M.M.-. Jaksic, *Int. J. Hydrogen Energy* **23** (1998) 1121.
- <sup>33</sup> M.M. Jaksic, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **3** (2000) 167.
- <sup>34</sup> S. Harinipriya, M.V. Sangaranarayanan, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 8681.
- <sup>35</sup> B.E. Conway, E.M. Beatty, P.A.D.D. Maine, *Electrochim. Acta* **7** (1962) 39.
- <sup>36</sup> D.A. Harrington, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 1703.
- <sup>37</sup> L. Birriry, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 735.
- <sup>38</sup> S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13984.
- <sup>39</sup> J.A. Harrison, Z.A. Khan, *J. Electroanal. Chem.* **30** (1971) 327.
- <sup>40</sup> H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N.R. Jr., *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8290.
- <sup>41</sup> J. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) J23.
- <sup>42</sup> M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Current Topics Electrochem.* **11** (2006) 1.
- <sup>43</sup> M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **415** (1996) 97.
- <sup>44</sup> J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2875.
- <sup>45</sup> M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- <sup>46</sup> P.M. Quaino, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.

- <sup>47</sup> M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5014.
- <sup>48</sup> P.M. Quaino, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4450.
- <sup>49</sup> P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.
- <sup>50</sup> "Microelectrodes: Theory and Applications", M.I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Daschbach, (Eds.), Kluwer Academic, Amsterdam, 1991.
- <sup>51</sup> L.M. Anderson, C.N. Reilley *J. Electroanal. Chem.* **10** (1965) 295.
- <sup>52</sup> J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **61** (1989) 1221.
- <sup>53</sup> "Scanning Electrochemical Microscopy" A.J. Bard y M.V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker, NY (2001).
- <sup>54</sup> M.C. Tavares, L.H. Mazo, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4359.
- <sup>55</sup> S. Daniele, I. Lavagnini, M.A. Baldo, F. Magno, *J. Electroanal. Chem.* **404** (1996) 105.
- <sup>56</sup> A.N. Correia, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 367.
- <sup>57</sup> A.N. Correia, S. Machado, L. Avaca, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 600.
- <sup>58</sup> M.D. Arce, J.L. Fernández, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **642** (2010) 41.
- <sup>59</sup> J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **491** (2000) 22.
- <sup>60</sup> K. Jambunathan, B.C. Shah, J.L. Hudson, y A.C. Hillier, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2000) 279.
- <sup>61</sup> C.G. Zoski, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6401.
- <sup>62</sup> J.X. Wang, T.E. Springer, R.R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A1732.
- <sup>63</sup> M. S. Rau, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo M.R., A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 208.

- 
- <sup>64</sup> B.E. Conway, B.V. Tilak, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3571.
- <sup>65</sup> J.P. Hoare, S. Schuldiner, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 786.
- <sup>66</sup> G. Bronöel, M. Haim, *J. Chim. Physique* **73** (1976) 952.
- <sup>67</sup> O.A. Petrii, G. A. Tsirlina, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1739.
- <sup>68</sup> M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **229** (2013) 210.
- <sup>69</sup> E.J. Frazer, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **102** (1979) 127.
- <sup>70</sup> J.O. Zerbino, A.J. Arvía, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 93.

---

## II.

# ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA HER SOBRE UMES

---

### II.1. Comportamiento electroquímico de los UMES

#### II.1.1. Aspectos generales

Los ultramicroelectrodos (UMEs) son electrodos de dimensiones micrométricas, es decir donde la dimensión principal del mismo (por ejemplo el radio en el caso de una esfera o de un disco) es menor a los 50  $\mu\text{m}$  (aunque este número no constituye un límite rígido) [71, 72]. La alta resolución espacial de los mismos, que conlleva a una alta resolución temporal, los transforma en una poderosa herramienta para la evaluación de sistemas químicos. Las beneficiosas propiedades vinculadas al uso de UMES son reconocidas desde hace mucho tiempo, esencialmente desde que se describió de manera rigurosa el transporte de masa por difusión en geometría esférica. Sin embargo, no fue hasta comienzos de la década del 80 que se los comenzó a emplear de manera sistemática, impulsados por la aparición de instrumental para la medición confiable de bajas corrientes. Rápidamente encontraron aplicaciones con fines analíticos, particularmente en medios biológicos; pero su uso no tardó en extenderse hacia otras ramas de la Electroquímica [73].

Como se detallará más adelante, una de sus principales ventajas es la alta velocidad de transporte de masa por difusión hacia y desde el electrodo ( $V_{tm}$ ),

velocidad que es inversamente proporcional a su tamaño ( $V_{tm} \propto 1/r$ , donde  $r$  es la dimensión principal del UME, como ser el radio) [71]. Otra ventaja importante es la posibilidad de alcanzar rápidamente (en el orden de los milisegundos) situaciones donde la densidad de corriente ( $j$ ) no varía en el tiempo [71-73], con lo cual es posible establecer dependencias de estado estacionario de  $j$  con el sobrepotencial ( $\eta$ ) que pueden ser modeladas con expresiones teóricas más sencillas por no involucrar las dependencias temporales. Estas propiedades permiten la medición y tratamiento de procesos muy rápidos que normalmente estarían enmascarados por procesos límites de transferencia de masa definidos por las condiciones hidrodinámicas o por las propiedades de difusión de las especies involucradas. Por ello, los UMEs son sumamente atractivos para estudiar reacciones de electrodo que están fuertemente condicionadas por la accesibilidad de reactivo en la superficie, tal como la HER.

Los UMEs también aportan ventajas de tipo experimental, ya que al establecerse corrientes tan bajas (del orden de nA o menores), la caída óhmica debida a la resistencia de la solución es en la práctica despreciable [73], con lo cual no se hace imperioso colocar el electrodo de referencia en las cercanías del electrodo de trabajo (por ejemplo mediante un capilar de Luggin-Haber). Por otra parte, el empleo de UMEs también posee algunos inconvenientes. Se puede citar por ejemplo que la elevada velocidad de transferencia de masa hace que mínimas cantidades de impurezas presentes en la solución alcancen el electrodo contaminándolo, por lo que se requiere trabajar en extremas condiciones de limpieza. También existen dificultades referidas a su preparación, así como a la medición de bajos valores de corriente (que son del orden de los pA), siendo necesario utilizar equipos con

elevada sensibilidad y dispositivos que permitan aislar la celda de medida de las fuentes de ruido electromagnético externo.

### II.1.2. *Transporte de masa en los UMEs*

Cuando una reacción opera bajo control difusional sobre una superficie esférica se establece un perfil de concentraciones que difiere del observado sobre una superficie plana infinita [74]. En el caso de un proceso de difusión en simetría esférica, a diferencia de lo que ocurre bajo difusión lineal, el espesor de la película difusional tiende a estabilizarse y ser invariante en el tiempo. Por ejemplo, al resolver analíticamente la Segunda Ley de Fick para el caso de una reacción electroquímica que opera bajo control difusional sobre un electrodo esférico o semiesférico de radio  $r$ , se obtiene la dependencia de la densidad de corriente límite instantánea ( $j_{L,i}$ ) vs. tiempo ( $t$ ) dada por la ec. (II.1) [74], donde  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión del reactivo,  $C^*$  es la concentración de reactivo en la solución. Debe remarcarse que esta ecuación se refiere a la dependencia temporal debida exclusivamente al transporte de masa, y no tiene en cuenta contribuciones capacitivas o pseudo-capacitivas.

$$j_{L,i} = nFDC^* \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Esta expresión indica que a cortos tiempos el segundo término entre paréntesis es dominante, y por ende  $j_{L,i}$  opera en un régimen difusional transiente, es decir varía en el tiempo similarmente a un electrodo plano infinito según la ec. (II.2) (conocida como ec. de Cottrell [74]). A tiempos

largos, este segundo término se hace despreciable frente al primero, y  $j_{L,i}$  alcanza un valor estacionario ( $j_L$ ) que está dado por la ec. (II.3), inversamente proporcional al radio del electrodo.

$$\lim_{t \rightarrow 0} (j_{L,i}) = \frac{nFD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

$$j_L = \lim_{t \rightarrow \infty} (j_{L,i}) = \frac{nFDC^*}{r} \quad (\text{II.3})$$

Los conceptos de "tiempos cortos" y "tiempos largos" son muy relativos, aunque en realidad sería posible hacer una estimación semicuantitativa del intervalo de tiempo en el cual un electrodo esférico pasa de operar bajo un régimen transiente a operar en forma estacionaria. Si se realiza el cociente entre las ecs. (II.2) y (II.3) se define un factor adimensional ( $\Lambda$ ) dado por la ec. (II.4), cuyo valor indicaría el régimen bajo el que opera el electrodo. Así, siendo  $\Lambda \leq 0,1$  el electrodo opera en estado estacionario, mientras que cuando  $\Lambda \geq 10$  éste opera en régimen difusional transiente.

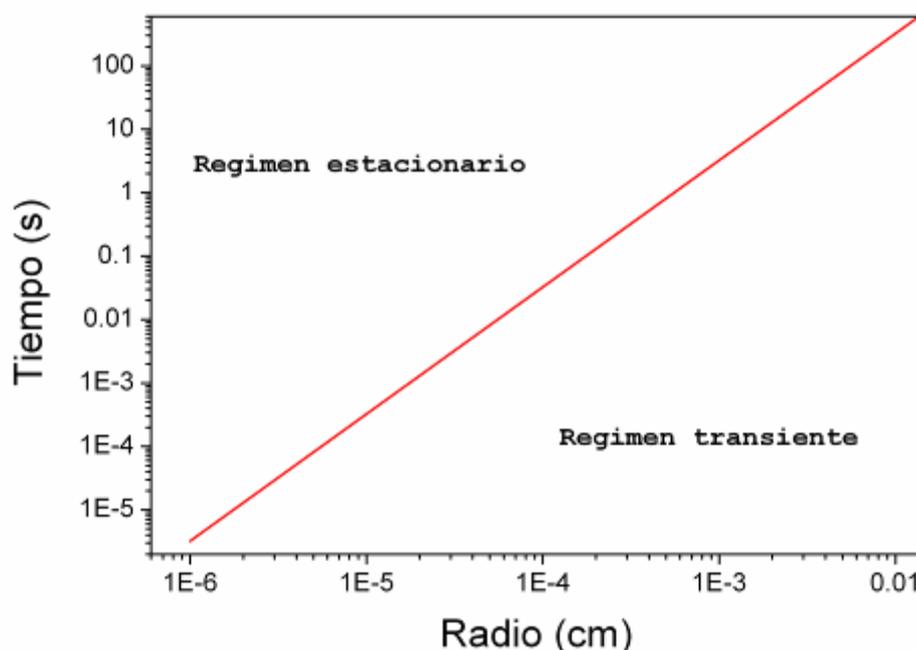
$$\Lambda = \frac{r}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{II.4})$$

Considerando un valor típico de  $D$  igual a  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\Lambda$  puede ser estimado según la ec. (II.5).

$$\Lambda \approx 180 \left[ \text{s}^{1/2}\text{cm}^{-1} \right] \frac{r}{\sqrt{t}} \quad (\text{II.5})$$

Aceptando que se da el estado estacionario cuando  $\Lambda \leq 0,1$ , es posible establecer una dependencia del tiempo

requerido para alcanzar este régimen en función del radio del electrodo, la cual se grafica en la Fig. II.1.

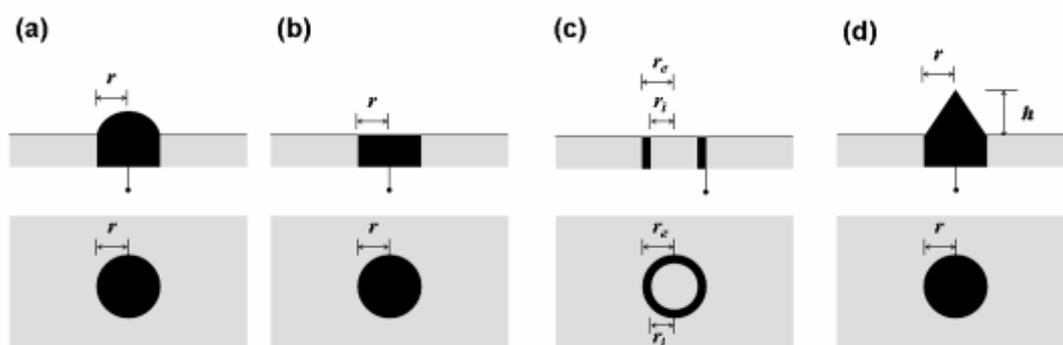


**Figura II.1.** Dependencia del tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario (definido cuando  $\Lambda = 0,1$ ) con el radio del electrodo esférico, calculada con la ec. (II.5).

Se debe resaltar que en la práctica un proceso de transporte de masa difusional puro sólo puede ser mantenido durante unas pocas decenas de segundos (típicamente no más de 60 s) ya que luego se producen procesos de convección natural debido a cambios locales en la densidad de la solución [74], y las ecuaciones de  $j_L$  deducidas bajo difusión pura dejan de ser válidas. Así, la Fig. II.1 cuantifica la magnitud límite por debajo de la cual el estado estacionario es posible de ser logrado experimentalmente y le da un marco de racionalidad a la definición de los UMEs. De esta gráfica se puede inferir que electrodos esféricos con radios por encima de los 40  $\mu\text{m}$  no establecerían en la práctica un proceso difusional

estacionario. Por otra parte, sobre electrodos con radios menores a  $1 \mu\text{m}$ , el estado estacionario se alcanza en el orden de milisegundos, o microsegundos para radios nanométricos.

En el dominio de tamaños por debajo de los  $40 \mu\text{m}$ , existen varias geometrías de electrodo (además de la esfera) que establecen un transporte de masa radial estacionario [75], siendo las más importantes las que se esquematizan en la Fig. II.2.



**Figura II.2.** Principales geometrías de UMEs: (a) semiesfera, (b) disco, (c) anillo, (d) cono.

En cada uno de estos casos, el perfil difusional de concentraciones tiene un cierto grado de distorsión respecto al electrodo esférico. En condiciones donde la concentración superficial de reactivo es nula se define un valor de  $j_L$ , propio de cada geometría, que puede expresarse según la ec. (II.6) [71].

$$j_L = \frac{nFDC^*}{r} \chi_k = j_L^{\text{esfera}} \chi_k \quad (\text{II.6})$$

Esta ecuación introduce un factor de corrección según la geometría, usualmente conocido como "factor de forma" ( $\chi_k$ ), que tiene en cuenta la magnitud de la desviación del

perfil difusional respecto al electrodo esférico [76]. Si bien no es posible obtener las soluciones analíticas rigurosas que expresen  $\chi_k$  de cada geometría, mediante métodos numéricos se han desarrollado expresiones aproximadas, las cuales se presentan en la Tabla II.1.

**Tabla II.1.** Factores de forma para diferentes geometrías de UMEs

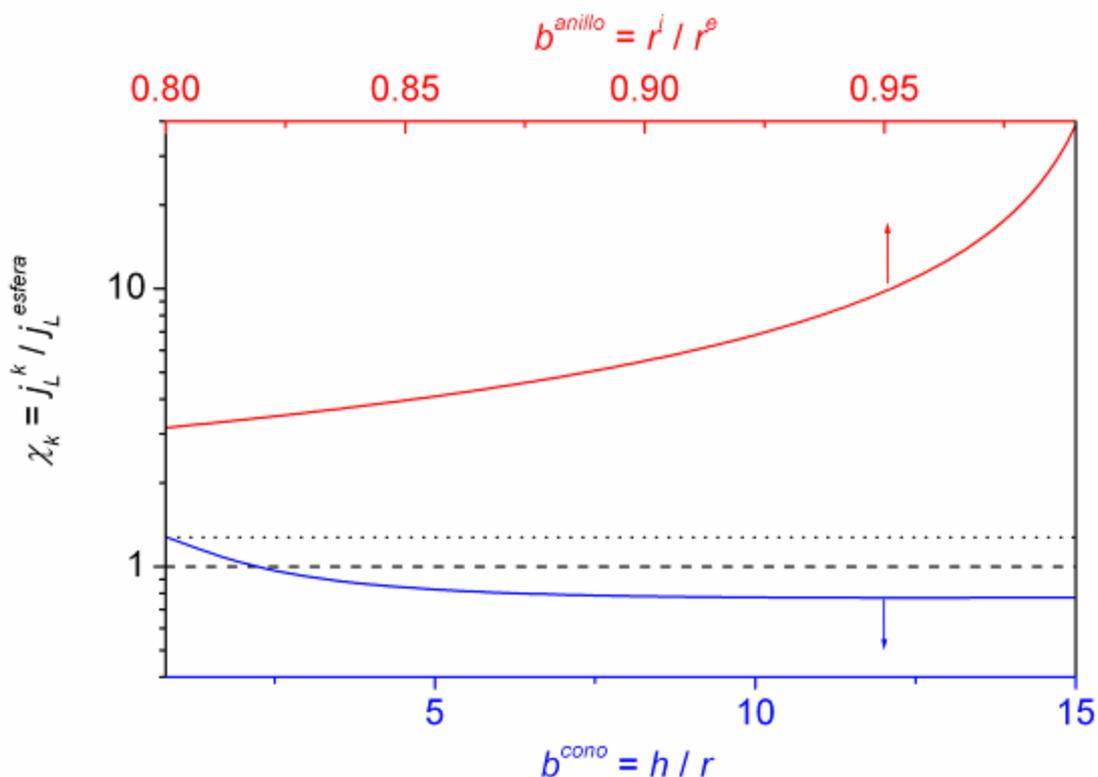
Geometría	Factor de forma ( $\chi_k$ )
Esfera	$\chi_{esfera} = 1$
Semiesfera	$\chi_{semiesfera} = 1$
Disco [77, 78]	$\chi_{disco} = 4/\pi$
Anillo [79]	$\chi_{anillo} = \frac{\pi}{(1-b)\ln\left[16\frac{(1+b)}{(1-b)}\right]}$ ; $b = \frac{r_i}{r_e} > 0,85$
Cono [80]	$\chi_{cono} = \frac{4(1+qb^p)}{\pi\sqrt{1+b^2}}$ ; $b = \frac{h}{r}$ ; $q=0,3661$ ; $p=1,14466$

El UME con geometría de disco se comporta esencialmente como una semiesfera, pero al exponer menor área electroactiva la densidad de corriente, a igual radio de electrodo, es mayor. No obstante, a bajas densidades de corriente existen leves desviaciones originadas en fenómenos de distribución secundaria de corriente en los límites del disco. La geometría cónica también presenta sólo leves desviaciones respecto a la semiesférica, siempre y cuando la altura del cono ( $h$ ) no difiera significativamente del radio basal ( $r$ ). Es de notar que las geometrías de semicilindro y de banda no responden a una difusión radial pura sino cilíndrica. Por ello, al adicionarse una dimensión no micrométrica (su longitud), el perfil difusional no alcanza un real estado estacionario, y

por ende  $j_L$  varía levemente en el tiempo [<sup>81</sup>]. De ahí que estas geometrías no son adecuadas para llevar a cabo estudios cinéticos en estado estacionario. Finalmente, la geometría anular presenta un comportamiento similar al electrodo de banda a cortos tiempos, pero a largos tiempos desarrolla un perfil difusional puramente radial de manera similar a un disco.

Para tener una idea más clara de la conveniencia de cada geometría frente a la necesidad de aumentar los valores de  $j_L$ , es interesante observar cómo varía  $\chi_k$  con las dimensiones de los electrodos, lo cual se muestra en la Fig. II.3. El UME con geometría de disco es sin lugar a dudas el más utilizado, no sólo por la facilidad de su preparación y robustez, sino también porque presenta la ventaja, respecto a una semiesfera de igual tamaño, de alcanzar mayores valores de  $j_L$  (superiores en un factor de  $4/\pi$ ). El uso de UMEs con geometría cónica también se ha incrementado notoriamente en las últimas dos décadas, especialmente por su utilización en técnicas de microscopía de barrido [<sup>82</sup>]. No obstante, en realidad su utilización es desventajosa si se la considera desde un punto de vista de maximizar la velocidad difusional. Como puede verse en la Fig. II.3, el uso de UMEs cónicos frente a los UMEs discos de igual radio siempre es desventajoso, y sólo se justifica frente a UMEs semiesféricos en el caso de conos romos donde la altura  $h$  es del orden o menor al radio basal  $r$ . Por otra parte, del análisis del factor de forma correspondiente a la geometría anular surgen conclusiones sumamente interesantes. Lo más importante es el notable incremento del valor de  $j_L$  a valores mayores en más de un orden de magnitud, al disminuir el espesor del anillo a valores por debajo del 5 % del radio externo. Esta característica la convierte en una geometría sumamente atractiva para ser

utilizada en estudios cinéticos de reacciones que requieran excepcionalmente altas velocidades de transporte de masa.



**Figura II.3.** Dependencia del factor de forma con las dimensiones del UME para las geometrías cono y anillo (líneas sólidas). Los factores de forma de un UME con geometría esférica (línea de trazos) y de disco (línea punteada) se incluyen con fines comparativos.

### II.1.3. Estudios cinéticos de la HER sobre UMEs - Antecedentes

Existe un consenso generalizado de que la HER, definida según la ec. (I.2), sobre electrodos metálicos puros o aleados se verifica a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel (VHT) [<sup>83, 84</sup>], expresado en medio

ácido a través de las ecs. (II.7) a (II.9), donde S representa un sitio activo donde se da la adsorción de H.



Esta reacción opera bajo control mixto debido a la difusión de  $H_{2(dis)}$ , definiendo una densidad de corriente límite difusional anódica ( $j_{L,a}$ ). El peso que tiene cada uno de los parámetros cinéticos de las etapas elementales en la dependencia  $j(\eta)$  está regido por los valores relativos entre las velocidades de equilibrio y, fundamentalmente, de sus valores respecto al valor de velocidad de transporte de masa (representado por la magnitud de  $j_{L,a}$ ). En este sentido, trabajos recientes [84-88] demuestran la imperiosidad de alcanzar experimentalmente condiciones de altos valores de  $j_{L,a}$  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  $j(\eta)$ . De ahí que la utilización de los UMEs como plataformas 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 justamente por establecer condiciones de transporte de masa de estado estacionario con valores de  $j_{L,a}$  muy altos, tal como se detalló en la sección anterior.

Sin embargo, en realidad los UMEs han sido escasamente utilizados para el estudio mecanístico de reacciones multietapas como la HER, que involucran intermediarios adsorbidos. Sólo en las últimas dos décadas

se efectuaron análisis cinéticos de la *her* sobre distintos metales [<sup>89-92</sup>], en los que se verificaron algunas ventajas importantes para estudiar esta reacción. En tal sentido, el uso de UMEs permite alcanzar altos sobrepotenciales sin verificar la formación de burbujas de H<sub>2</sub> debido a una sobresaturación de H<sub>2</sub> disuelto [<sup>93</sup>] y a la alta velocidad de evacuación del mismo desde la superficie [<sup>94</sup>]. Más recientemente se comprobó la gran utilidad de los UMEs para estudiar la *hor* [86,<sup>95</sup>] con velocidades de transporte del H<sub>2</sub> disuelto entre uno y dos órdenes de magnitud mayores a las usualmente alcanzadas con un electrodo de disco rotante. Probablemente el trabajo que mejor ha ilustrado este efecto fue el publicado por Chen y Kucernak [95], donde se analizó la *hor* sobre nanoelectrodos semiesféricos de Pt (30 nm < radio < 20 μm). Mientras que los resultados experimentales de este trabajo demostraron la existencia de aspectos muy peculiares de la *hor* a altos sobrepotenciales, todos los intentos de interpretar estos resultados en el marco del análisis cinético aproximado fueron infructuosos [95,<sup>96</sup>]. De ahí que la utilización de UMEs para estudiar la HER requiere de un modelado teórico de la reacción más riguroso que el usual.

Una alternativa al uso de métodos teóricos aproximados es el empleo de las expresiones que describen la cinética de la HER desarrolladas contemplando las contribuciones activadas de todas las etapas elementales y la contribución difusional del H<sub>2</sub> disuelto (y en ciertas condiciones de pH también la del H<sup>+</sup>). El primer intento para obtener parámetros cinéticos elementales fue realizada por Wang *et al.* [<sup>97</sup>], aunque estos autores recurrieron a una descripción aproximada del proceso activado de la reacción. La resolución cinéticamente rigurosa de la HER fue desarrollada recientemente, bajo el mecanismo cinético de VHT [85,<sup>98</sup>]. La misma se llevó a cabo considerando

simultáneamente los siguientes aspectos: la contribución difusional del hidrógeno molecular hacia la superficie del electrodo; las velocidades de reacción directa e inversa de todas las etapas involucradas; una adsorción tipo Frumkin del intermediario adsorbido. Se dedujeron así expresiones cinéticas para la dependencia  $j(\eta)$  y para la dependencia del cubrimiento superficial del intermediario adsorbido  $\theta(\eta)$ . A través de dicho formalismo cinético se demostró que existe una densidad de corriente límite cinética ( $j_{C,a}$ ) 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 un valor no nulo de la concentración superficial de hidrógeno molecular. 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. El mismo fue aplicado para analizar resultados experimentales obtenidos en un electrodo de disco rotante de platino policristalino [98,<sup>99</sup>] y también permitió correlacionar de manera muy satisfactoria los resultados experimentales obtenidos por Chen y Kucernak [86,95]. Como los valores de  $j_{L,a}$  sobre estos UMEs fueron suficientemente altos (cercaos al  $A\text{ cm}^{-2}$ ), la reacción alcanzó el valor de  $j_{C,a}$ , el cual se mantuvo constante durante un cierto rango de  $\eta$ . Para valores mayores de  $\eta$ ,  $j$  nuevamente aumentó debido a la prevalencia de la etapa de Heyrovsky (electro-oxidación de  $H_2$ , dependiente de  $\eta$ ) hasta alcanzar el valor correspondiente a  $j_{L,a}$  cuando la concentración de  $H_2$  fue nula en la superficie del electrodo. Posteriormente se perfeccionó el modelo incluyendo el efecto del área real electroactiva, y se verificó su aplicabilidad en otras

configuraciones que garantizan altos valores de  $j_{L,a}$ , tales como UMEs anulares [87] y ensambles de nanopartículas [88].

En el contexto descripto, el presente trabajo de tesis se apoya en dos pilares bien cimentados para lograr evaluar con exactitud el conjunto completo de parámetros elementales de la HER desde dependencias  $j(\eta)$ : a) utilización de UMEs como plataformas para el estudio de la HER en condiciones de altas velocidades de transporte de masa, y b) la resolución rigurosa del mecanismo de reacción de la HER en las geometrías y condiciones experimentales que se utilicen. La aplicación de este tipo de análisis riguroso sobre resultados obtenidos en UMEs de otros metales aun no totalmente estudiados frente a la HER, como son Rh e Ir, permitiría cuantificar de una manera muy exacta y racional la actividad electrocatalítica de los mismos.

## II.2. Fabricación y caracterización de UMEs

### II.2.1. Métodos usuales reportados para fabricar UMEs

Si bien existen metodologías particulares para la preparación de UMEs con geometrías muy específicas, hay un procedimiento general ampliamente utilizado sobre todo para preparar UMEs discos [<sup>100</sup>]. Este consiste en el sellado de un cilindro del material del UME, por ejemplo un alambre metálico (Pt, Au, Ag, W, etc) o una fibra de grafito, dentro de un material aislante (vidrio, polímero aislante), y posterior exposición de su sección transversal.

Para preparar UMEs discos se utiliza no más de 1 cm de un alambre o fibra de sección micrométrica, típicamente con diámetros ( $d$ ) en el rango  $5 \mu\text{m} \leq d \leq 50 \mu\text{m}$ . Si se requieren diámetros menores se pueden utilizar alambres

tipo Wollastone ( $0,5 \mu\text{m} \leq d < 5 \mu\text{m}$ ), los cuales están recubiertos por una capa de plata metálica para facilitar su manipulación, película que debe ser removida en un extremo por disolución química antes de sellar el alambre [100]. También pueden utilizarse alambres o fibras que fueron previamente afinados hasta una forma cónica mediante pulido electroquímico [<sup>101</sup>,<sup>102</sup>] o estiramiento térmico [<sup>103</sup>]. Estos también son empleados para preparar UMEs cónicos [82]. En el caso de UMEs con geometría anular, se utilizan microfibras de un material inerte (vidrio, cuarzo) conteniendo en su superficie lateral una fina capa del material del UME depositada por métodos que van desde electroless (metales) [<sup>104</sup>,<sup>105</sup>], evaporación en vacío [<sup>106</sup>], sputtering reactivo [<sup>107</sup>], o pirólisis térmica a alta temperatura (en el caso de carbón) [<sup>108</sup>].

El alambre o fibra se sella dentro de un capilar de vidrio aplicando calor (para fundir el vidrio) y vacío (para lograr un buen sello metal-vidrio). Mediante la utilización de instrumentos (conocidos como pullers) que permiten calentar controladamente el alambre y el capilar, y simultáneamente aplicar una fuerza longitudinal para estirarlos, es posible obtener alambres estirados de sección nanométrica sellados en vidrio o cuarzo [100,<sup>109</sup>]. Como sellantes se pueden utilizar otros materiales aislantes, tales como resinas epoxi, polímeros autocurables tipo acrílico o teflón, entre otros. Estos generalmente se utilizan cuando, por las características del material del UME o por la geometría buscada, no es posible o conveniente utilizar vidrio.

La exposición del UME se logra mediante pulido mecánico de la sección transversal con abrasivos de granulometría variable desde lijas al agua hasta pasta de alúmina o diamante. Esta operación puede realizarse manualmente o con la ayuda de dispositivos que permitan un

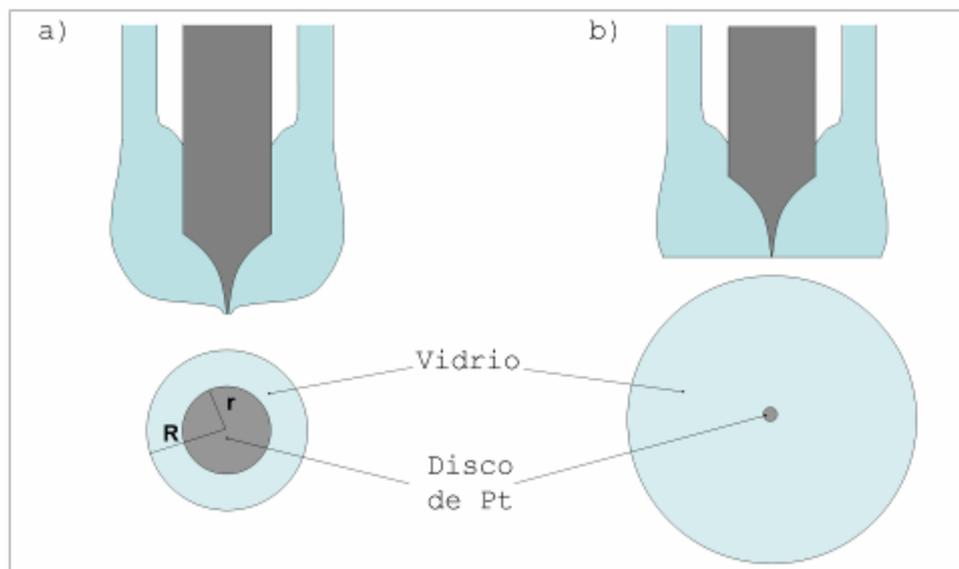
preciso control del avance del pulido. En algunos casos donde se requiere una detección muy exacta del momento de exposición del UME se devasta la superficie utilizando métodos de disolución química, por ejemplo con reactivos a base de HF [100]. A la hora de preparar UMEs cónicos, la utilización de aislantes poliméricos que sufren una contracción volumétrica durante el curado es ventajosa ya que esta propiedad se utiliza para exponer el extremo cónico del alambre o fibra afinada [<sup>110</sup>].

Para efectuar el contacto eléctrico con el UME usualmente se llena el interior del capilar, que contiene parte del alambre no sellado, con epoxi conductor (por ejemplo de plata o de grafito) y se introduce un alambre de cobre o tungsteno.

## II.2.2. Metodologías utilizadas en esta Tesis para fabricar UMEs

### II.2.2.1. UMEs de Pt y de Au con geometría de disco:

**\* Consideraciones generales:** En este trabajo se utilizaron UMEs de Pt y de Au con dos fines. Por un lado estos fueron empleados como tips (o puntas) en experiencias SECM. Por otro lado, los mismos fueron usados como UMEs discos, tanto como un sistema conocido para contrastar modelos teóricos desarrollados para analizar la HER (en el caso de los UMEs de Pt) como para ser usados como soportes inactivos (en el caso de los UMEs de Au). De ahí que se fabricaron dos clases de *UMEs* de Pt y Au con geometría de disco sellados en vidrio, que pueden llamarse "*UMEs tips*" y "*UMEs infinitos*", los que se esquematizan en la Fig. II.4.



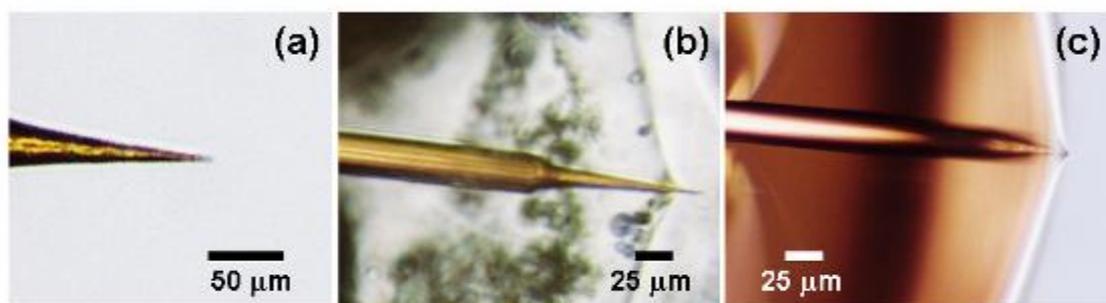
**Figura II.4.** a) *UME tip*, b) *UME infinito*. Se observa una vista lateral (arriba) y una sección transversal (abajo) de ambos *UMEs*.

Los primeros tienen la virtud de poseer una aislación de dimensiones comparables al radio del electrodo, por lo cual pueden ser usados como sondas (o puntas) en experiencias SECM, como se detallará en el Cap. III. Los dos tipos de *UMEs* se obtuvieron de manera similar y en varios pasos sucesivos, los cuales se detallan a continuación y cuyos resultados se ilustran en la Fig. II.5. No obstante, los detalles de las estrategias seguidas para lograr la forma afinada de los *UMEs tips* se describirán en el Cap. III.

**\* Afinamiento o etching del alambre de Pt u Au:** Una pieza de aproximadamente 1 cm de un alambre de Pt o de Au de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro fue fijado a un alambre de cobre (0,2 mm de diámetro) utilizando una soldadora de punto. El extremo del alambre fue colocado concéntrico a un

contraelectrodo anillo de Pt (5 mm de diámetro interior) y se sumergió una porción de alrededor de 2 mm en una solución de  $\text{CaCl}_2$  4,5 M - HCl 1 M en el caso de Pt, y de HCl concentrado en el caso de Au. Luego se aplicó una tensión de corriente alterna (CA, 50 Hz) de 3 V entre el alambre (de Pt u Au) y el contraelectrodo usando un transformador variable. Producto de esa tensión aplicada se produjo desprendimiento de gas y disolución del metal hasta que la parte sumergida del alambre se disolvió totalmente, proceso que ocurrió en aproximadamente 5 s.

El extremo superior del alambre remanente que terminó fuera de la solución (unido al alambre de cobre) resultó con una forma cónica afilada. Por último, el alambre se enjuagó cuidadosamente por inmersión en agua tridestilada y finalmente se secó en aire. Una micrografía de un típico alambre afinado se muestra en la Fig. II.5a.

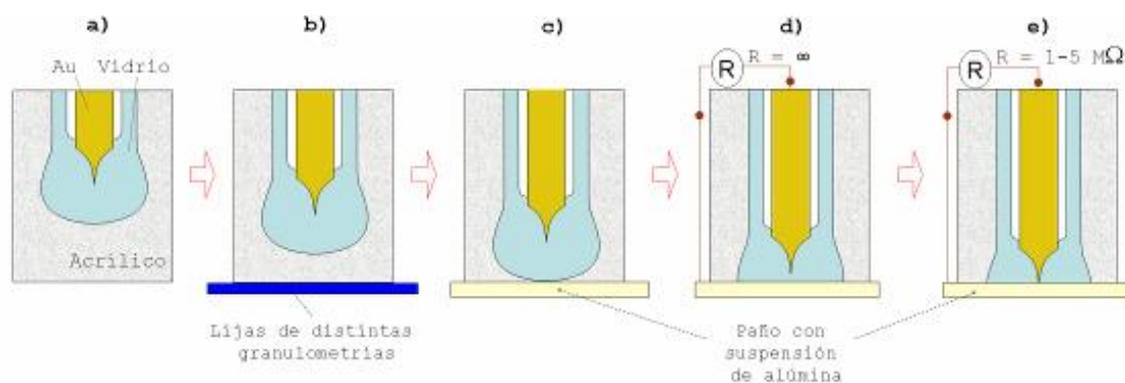


**Figura II.5.** Micrografías obtenidas sobre un alambre de oro afinado (a) y sobre un alambres de oro (b) y de platino (c) afinados y sellados en vidrio.

**\* Sellado del cono de Pt u Au en el capilar de vidrio:** En primer lugar, capilares de vidrio borosilicato (diámetro externo DE = 1,1 mm; diámetro interno DI = 0,9 mm) se limpiaron con solución piraña ( $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  6:4) durante 10 min, se enjuagaron con agua, y se secaron en

estufa a 100 °C. Luego un alambre afinado de Pt u Au (obtenido en el paso anterior) fue insertado cuidadosamente en el capilar limpio de modo que el cono quedase centrado y en el interior del mismo a aproximadamente 2 mm de su extremo. Posteriormente, se efectuó el calentamiento con un mechero Bunsen y el cono de Pt u Au fue sellado dentro del capilar por fundición del vidrio, no siendo necesario hacer vacío ya que el capilar y el alambre se encontraron perfectamente limpios. Las micrografías de la Figs. II.5b y II.5c muestran el aspecto de los alambres sellados en el capilar de vidrio.

**\* Embutido en acrílico:** Este paso fue realizado con el fin de proteger el capilar y brindarle mayor robustez y sección transversal para el posterior pulido. Cada capilar con su respectivo cono de Pt u Au sellado fue colocado de forma vertical dentro de un molde de teflón cilíndrico (DE = 7,2 mm, DI = 5 mm, longitud = 1,5 cm) quedando el cono hacia abajo. Se preparó acrílico líquido auto-curable (marca Subitón, típicamente utilizado para fabricación de piezas dentales) mezclando el polímero sólido y el monómero líquido utilizando una relación de masa/volumen de 0.5 g cm<sup>-3</sup>. Tan pronto como los dos componentes fueron mezclados completamente, el acrílico líquido se vertió en el molde de teflón y se dejó curar durante 24 h. Después de este tiempo de curado, se retiró el recipiente de teflón, resultando un cilindro de acrílico duro de 5 mm de diámetro conteniendo en su interior el capilar, como se esquematiza en la Fig. II.6a.



**Figura II.6.** Resumen de los pasos seguidos en el pulido de los UMEs infinitos.

**\* Pulido hasta exposición del disco de Pt u Au:** La sección inferior de la pieza de acrílico cilíndrica fue lijada con papel de lija gruesa hasta lograr que el cono del metal quede visiblemente a pocos milímetros de la superficie. Desde este punto, el pulido se continuó cuidadosamente con una secuencia de papeles de lija más finos verificando periódicamente en el microscopio el avance del pulido para no devastar prematuramente el cono metálico embutido (Fig. II.6b). El paso final de pulido se realizó con una suspensión acuosa de alúmina de  $0,3 \mu\text{m}$  hasta que el cono quedó a pocas micras por debajo de la superficie de acrílico (Fig. II.6c). A partir de este punto, el pulido se continuó suavemente monitoreando la resistencia entre el alambre de cobre unido al alambre de Pt u Au y un cable sumergido en la solución acuosa de alúmina. La lectura de resistencia inicial fue infinita ya que el alambre en este punto se encontraba aislado (Fig. II.6d). Sin embargo, cuando el pulido alcanzó el ápice del cono metálico, una pequeña sección del mismo fue expuesta, quedando esto evidenciado por el registro intermitente de valores inferiores de resistencia. Al continuar el pulido, la resistencia registrada se redujo a valores en el orden de  $\text{M}\Omega$  (Fig. II.6e). Es ahí cuando se detuvo el pulido para

evitar que el disco expuesto de Pt u Au se agrande en exceso, lográndose radios micro- y submicro-métricos.

**\* Remoción del cilindro de acrílico:** Como último paso se procedió a eliminar el cilindro de acrílico. Para ello, el acrílico se disolvió en cloroformo puro durante 12 h. Pasado el tiempo de disolución los capilares se enjuagaron sucesivamente por inmersión en cloroformo limpio, acetona y agua, y se secaron con aire caliente.

II.2.2.2 Películas de Rh y de Ir soportadas en UMEs discos:

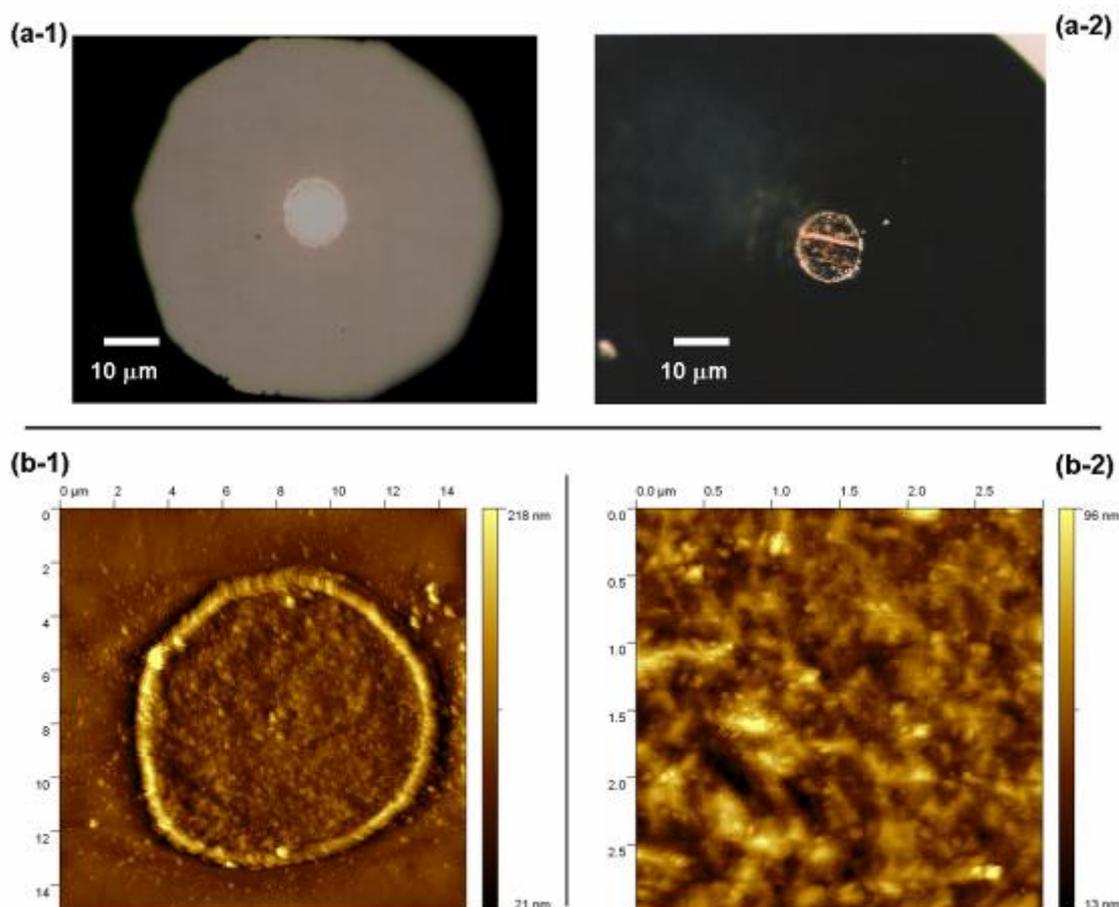
**\* Consideraciones generales:** La fabricación de UMEs usualmente se basa en la utilización de alambres (o fibras) del material de interés, tal como se describió previamente. Sin embargo, un problema es que no existe disponibilidad en el mercado de alambres de Rh y de Ir de sección suficientemente pequeña (diámetro  $< 100 \mu\text{m}$ ), a no ser que se encargue su fabricación específicamente (con el consecuente incremento del costo). De ahí que la fabricación de UMEs discos de estos metales se llevó a cabo por electrodeposición desde soluciones de los cationes correspondientes. La deposición de películas lisas de metales nobles se puede lograr vía electroquímica ejerciendo un adecuado control de las condiciones de electrodeposición (densidad de corriente, composición del baño, aditivos, etc. [<sup>111</sup>,<sup>112</sup>]). No obstante, debe mencionarse que dichos controles no son sencillos de aplicar en las dimensiones de un UME, y menos aun cuando se requieren condiciones de extrema pureza donde los aditivos no pueden ser utilizados.

**\* UMEs discos de oro modificados con películas de Rh:** Se han reportado diferentes procedimientos exitosos para

lograr la electrodeposición de películas de Rh [112-<sup>118</sup>]. Estos difieren principalmente en las características de la perturbación aplicada (galvanostática [112], potenciostática [113-115], potenciodinámica [116-118], entre otros). Luego de realizar una evaluación preliminar de cada una de estas opciones, en este trabajo las películas de Rh se electrodepositaron sobre UMEs discos de oro por deposición potenciostática desde una solución sin agitar de  $\text{RhCl}_3$  2 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M aplicando un potencial de -0,05 V vs. ECS durante 1 min. La morfología de un típico depósito se observa tanto en la micrografía óptica de la Fig. II.7a como en las imágenes AFM de la Fig. II.7b. En éstas puede observarse la naturaleza rugosa del film, la cual se aprecia con mayor claridad en la imagen AFM de mayor resolución (b-2). Si bien la película tiene una apariencia rugosa debida a un aparente crecimiento nodular, la misma también es compacta. Se observa un crecimiento más rápido del film en la periferia, causado por la distribución de corriente típica de los UMEs discos [79].

**\* UMEs discos de oro modificados con películas de Ir:**

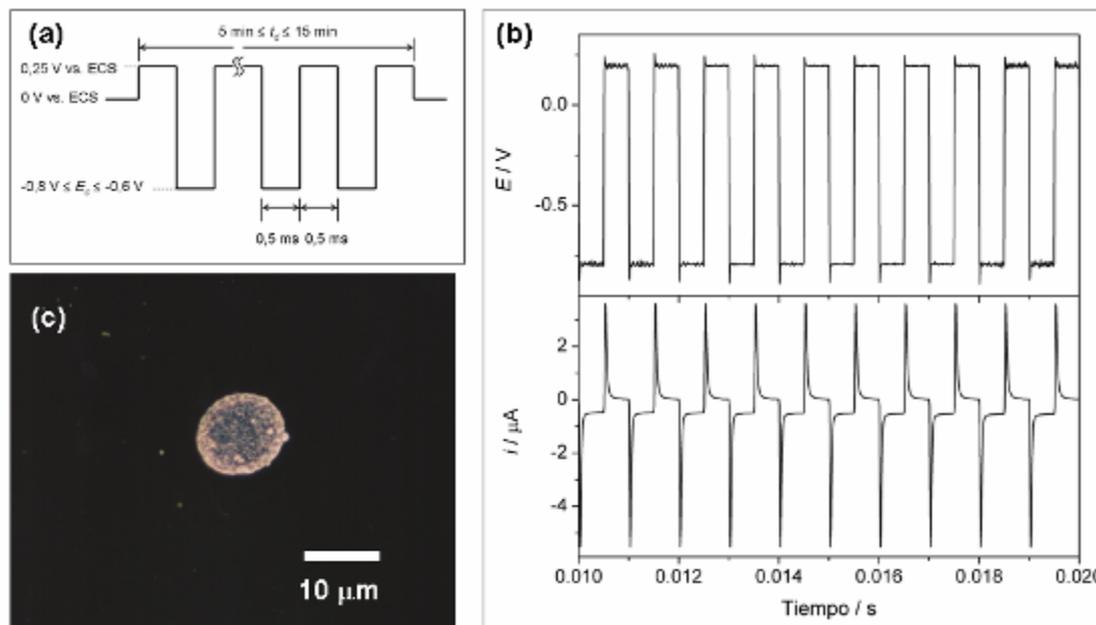
Si bien existen varios trabajos que reportan condiciones para lograr la electrodeposición de películas de iridio [<sup>119-121</sup>], al intentar reproducirlas se comprobó que la electro-deposición de Ir metálico puro no es sencilla. En general los métodos reportados conducen a mezclas de Ir y de óxidos no estequiométricos del metal. Por este motivo, se desarrolló y aplicó un método de electrodeposición por onda cuadrada de potencial, similar a los que se utilizan preferencialmente para electrodepositar metales fácilmente oxidables como rutenio [<sup>122</sup>].



**Figura II.7.** Micrografías ópticas en campo claro (a-1) y en campo oscuro (a-2), e imágenes AFM (b) de un UME disco de Rh electrodepositado sobre oro.

El UME de oro se sumergió en solución de  $(\text{NH}_4)\text{IrCl}_4$  2 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en una celda de tres electrodos. El potencial del mismo fue sometido a un programa de onda cuadrada como el que se esquematiza en la Fig. II.8a, siendo las respuestas de potencial y corriente resultantes las que se muestran en la Fig. II.8b. En este se aplica un escalón corto (0,5 ms) de potencial catódico ( $E_c$ ) tal que  $-0,8 \text{ V} \leq E_c \text{ vs. ECS} \leq -0,6 \text{ V}$ , donde ocurre la incipiente reducción de  $\text{Ir}^{3+}$  a  $\text{Ir}^0$ . Para evitar la formación de especies oxidadas típicamente observadas en los métodos de electrodeposición potenciostáticos [120,121], dicho escalón fue seguido por otro de igual duración a un potencial donde

no ocurre reacción (0,25 V vs. ECS). Esta perturbación fue aplicada durante un tiempo de deposición ( $t_d$ ) de entre 5 y 15 min.



**Figura II.8.** (a) Esquema del programa de onda cuadrada de potencial aplicado en la electrodeposición de Ir. (b) Respuesta de potencial y corriente resultante sobre un UME disco de oro en  $(\text{NH}_4)\text{IrCl}_4$  2 mM -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. (c) Micrografía óptica en campo oscuro del depósito resultante utilizando  $E_c = -0,8$  V vs. ECS y  $t_d = 15$  min.

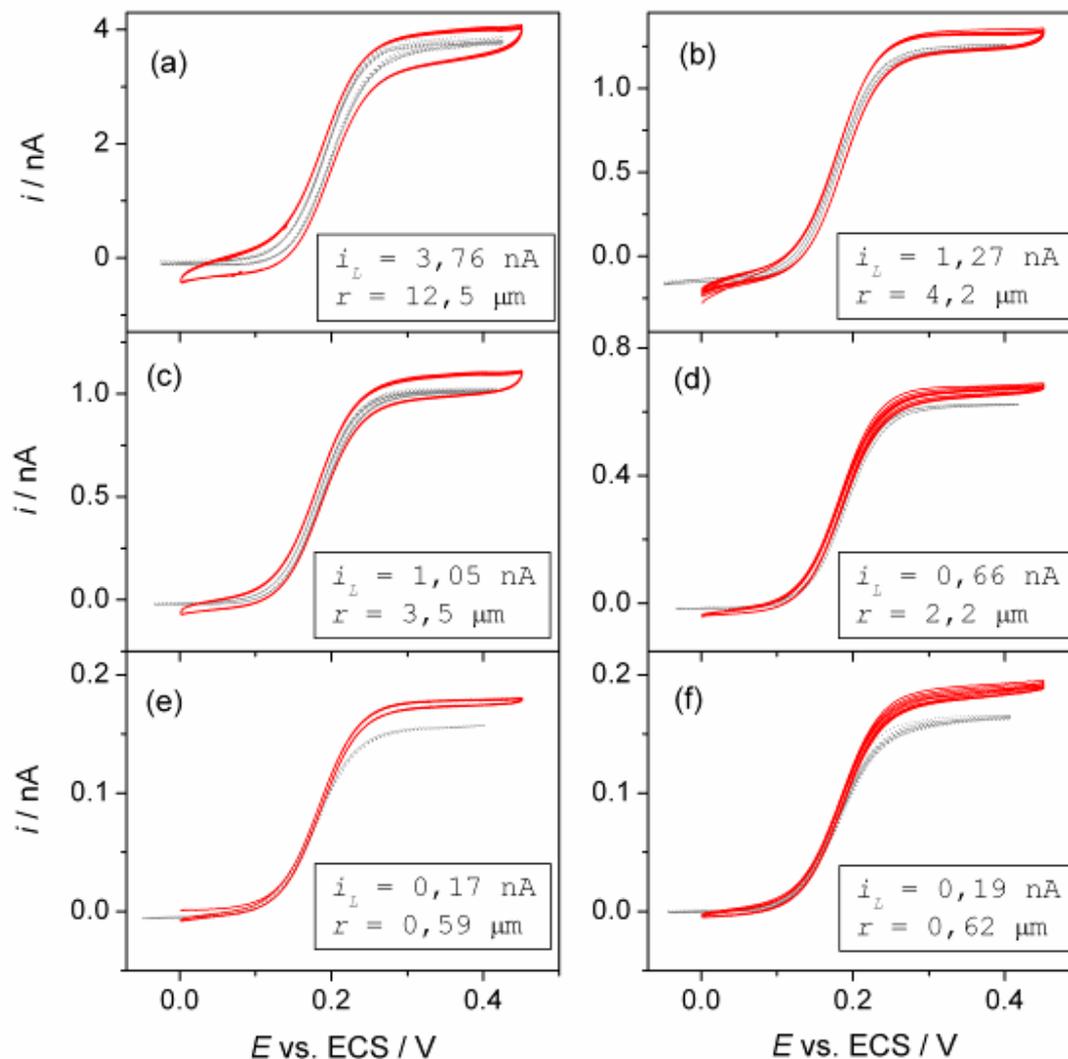
La morfología de un típico depósito resultante se observa en la micrografía óptica de la Fig. II.8c, donde puede observarse la geometría y la naturaleza rugosa del film. La aplicación de estas condiciones conduce a una geometría tipo esferoide achatada, que se aleja ligeramente de la morfología bidimensional tipo disco del soporte, siendo este apartamiento mayor cuanto menor es el tamaño de este último. Asimismo, el crecimiento es más parejo sobre

toda la superficie, no evidenciándose crecimiento preferencial en los bordes del disco.

### II.2.3. Caracterización electroquímica de los UMEs de Rh e Ir

#### II.2.3.1. Parámetros geométricos de UMEs de Rh e Ir - Voltametría cíclica en ferroceno

La observación mediante microscopía óptica y AFM de los UMEs resultantes luego de la electrodeposición de las películas de Rh e Ir indicó que el crecimiento del film conduce a una geometría tridimensional. Esta podría asociarse a un cilindro de baja altura, o a un oblató hemiesferoide. En cualquiera de estos dos casos se agrega una segunda dimensión (altura o radio menor, respectivamente) cuya determinación no es sencilla. No obstante, teniendo en cuenta que el espesor de la película no supera los 200 nm (tal como lo muestra por ejemplo la imagen AFM de la Fig. II.7b), se consideró esta magnitud despreciable y se asumió una geometría bidimensional tipo disco, similar a la del soporte. Los radios efectivos de estos discos fueron estimados mediante la corriente límite difusional ( $i_L$ ) de oxidación de ferroceno metanol (FcMeOH) [73,75] medida por voltametría cíclica, teniendo en cuenta que  $i_L = j_L(\pi r^2)$ , siendo  $j_L$  establecida por la ec. (II.3). En realidad, las medidas de  $i_L$  fueron relativizadas al valor medido sobre un UME disco patrón de 12,5  $\mu\text{m}$  de radio en el mismo medio, con el fin de prescindir conocer con exactitud los valores de coeficiente de difusión y concentración de FcMeOH. Como definiendo esto



**Figura II.9.** Voltagramas cíclicos de UMEs de Rh electrodepositados sobre discos de Au. Medio: FcMeOH 1 mM - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ . Las líneas punteadas son los voltagramas de los UMEs soportes de Au pulidos.

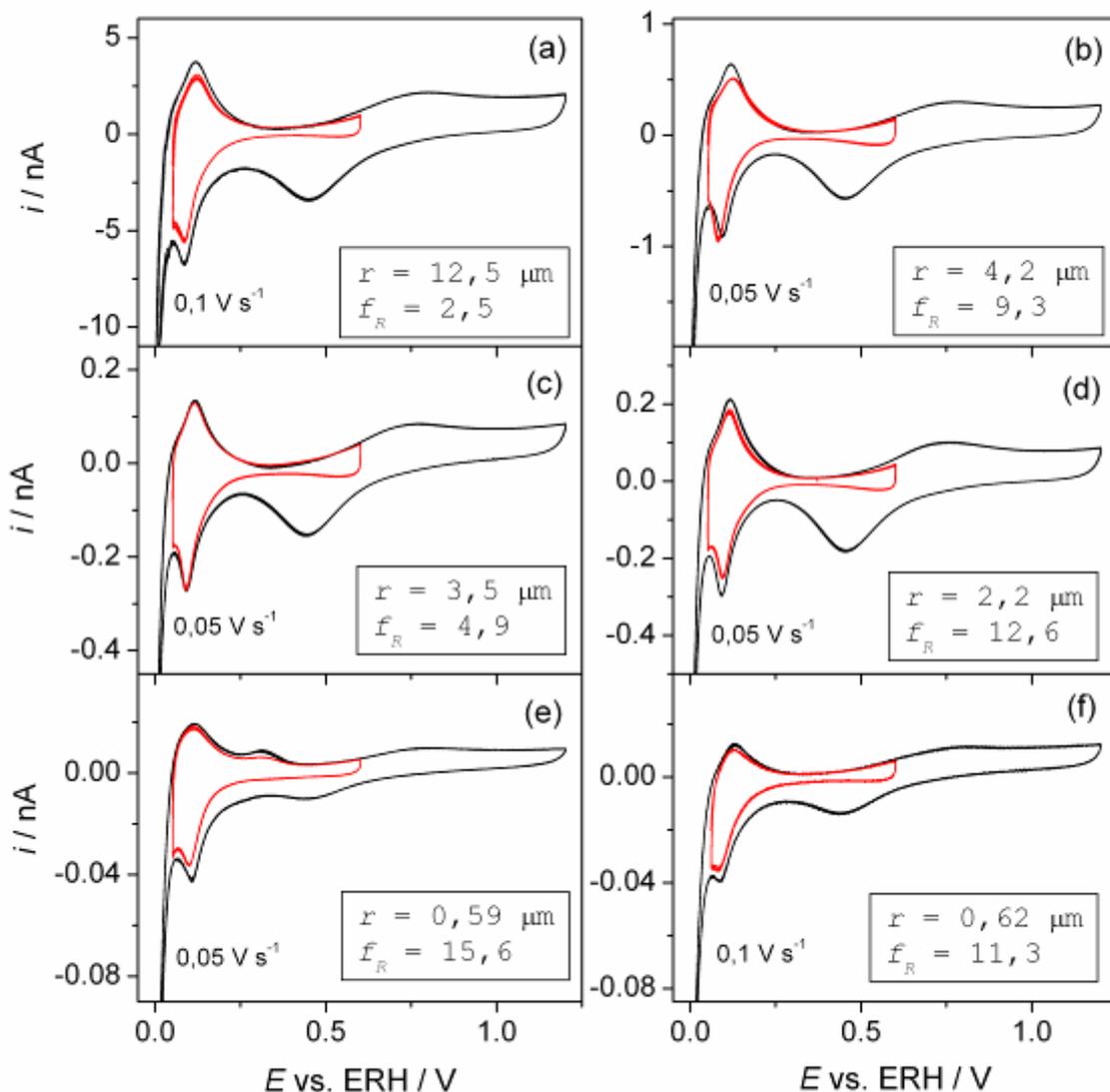
Así, la Fig. II.9 muestra los voltagramas cíclicos en solución de FcMeOH 1 mM (electrolito soporte: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M) de UMEs de Au con películas de Rh electrodepositadas tal como se describió en la Sección II.2.2.2.

Los resultados obtenidos sobre UMEs de Ir son similares, lo cual es lógico teniendo en cuenta que la oxidación de ferroceno es casi insensible al material del electrodo [75,109]. La Fig. II.9a incluye un voltagrama

obtenido sobre un disco liso de 12,5  $\mu\text{m}$  de radio, donde puede observarse que la corriente límite se mantiene invariante luego de la deposición. Esto también se verifica en UMEs ligeramente más pequeños (Figs. II.9b-c). Esta evidencia soporta la hipótesis realizada respecto a aproximar la geometría del UME a la de un disco plano similar a la base. A pesar de ello, se observa un crecimiento de la corriente capacitiva, seguramente asociado al incremento del área electroactiva del electrodepósito, tal como ya ha sido observado en otros casos [87]. Sin embargo, en los UMEs más pequeños (Figs. 9d-f) sí se detecta un leve cambio de  $i_L$  del UME de Rh respecto al valor de  $i_L$  del UME base. Esto ocurre porque la densidad de corriente de deposición de Rh es mayor en los UMEs más pequeños (y por ende la velocidad de crecimiento). Como definiendo que es despreciable este comportamiento, se aleja de la hipótesis de que es un disco plano.

#### II.2.3.2. Área real electroactiva de UMEs de Rh - Voltametría cíclica en medio ácido

La Fig. II.10 muestra los voltagramas cíclicos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M de los correspondientes UMEs de Rh previamente caracterizados. En ellos se observan las características distintivas de la respuesta voltamétrica del Rh en este medio [113,118,<sup>123</sup>,<sup>124</sup>]. Al igual que otros metales nobles, el voltagrama cíclico presenta tres regiones de potencial bien definidas, que corresponden a la electro-adsorción/desorción de hidrógeno (o  $\text{H}_{\text{UPD}}$ ), a la doble capa, y a la electro-formación/reducción de óxido [123].



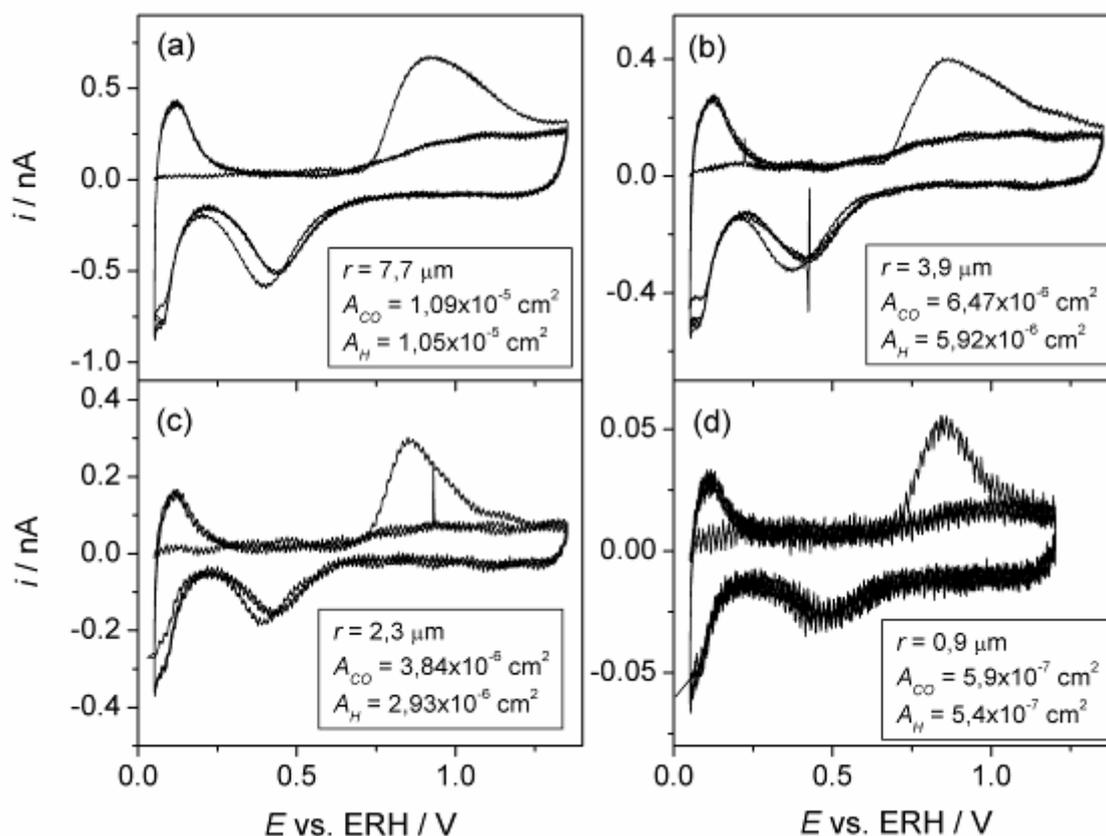
**Figura II.10.** Voltagramas cíclicos de UMEs de Rh electro-depositados sobre discos de Au. Medio:  $H_2SO_4$  0,5 M saturado con  $N_2$ .  $v = 0,1 V s^{-1}$ .

A diferencia del voltagrama de Pt policristalino [124], en el voltagrama de Rh la electro-adsorción de  $H_{UPD}$  se manifiesta como un único pico ancho que convoluciona las contribuciones de los distintos sitios, ocurriendo lo mismo con la desorción. Asimismo, la electro-oxidación de Rh ocurre a menores potenciales que sobre Pt, así como también la reducción del óxido se corre a potenciales más catódicos, y prácticamente llega a solaparse con el pico de

adsorción de  $H_{UPD}$ . No obstante, los límites de potencial pueden acotarse en el rango  $0,06 \text{ V} \leq E \text{ vs. ERH} \leq 0,6 \text{ V}$ , de manera de evitar la oxidación abundante del metal y la evolución de  $H_2$  (como en los voltogramas reducidos de la Fig. II.10). En estos casos se definen adecuadamente la región de la doble capa y la región de adsorción de  $H_{UPD}$ . Así, la carga de electro-adsorción de  $H_{UPD}$  puede ser utilizada para estimar el área real electroactiva de Rh ( $A_H$ ) tal como lo indica R. Woods [124] ( $A_H = Q_H/q_{H,Rh}$ , donde  $q_{H,Rh} = 0,59 \times 221 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Esto fue realizado a partir de voltogramas reducidos como los mostrados en la Fig. II.10, arribándose a valores de factores de rugosidad ( $f_R = A_H/\pi r^2$ , indicados en cada gráfica) entre 2 y 20, siendo mayor cuando menor fue el radio del UME. Esto concuerda con lo observado en la Fig. II.9, y se debe a la mayor velocidad de electro-deposición verificada sobre los UMEs de menor radio, por ser mayor la velocidad de transporte de masa. Debe mencionarse que los voltogramas fueron repetitivos en la escala de tiempo de los experimentos efectuados. Sin embargo, se detectó pérdida de material (evidenciada por una disminución de las corrientes involucradas en los voltogramas) cuando se sometió a los electrodos a potenciales muy anódicos ( $> 1,3 \text{ V vs. ERH}$ ) por tiempos considerables ( $> 5 \text{ min}$ ). Esto concuerda con los reportes de Mayrhofer y colaboradores [123], que demuestran la degradación oxidativa de este metal.

Por otra parte, y sólo a modo de confirmación de estos resultados por comparación de los mismos con datos provenientes de una técnica independiente, se realizó la medida del área electroactiva ( $A_{CO}$ ) a través de la carga de electro-oxidación de CO adsorbido irreversiblemente [125, 126]. En tal sentido, la Fig. II.11 muestra algunos voltogramas de electro-oxidación de una monocapa de CO

adsorbido, obtenidos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sobre UMEs de Rh electro-depositados.



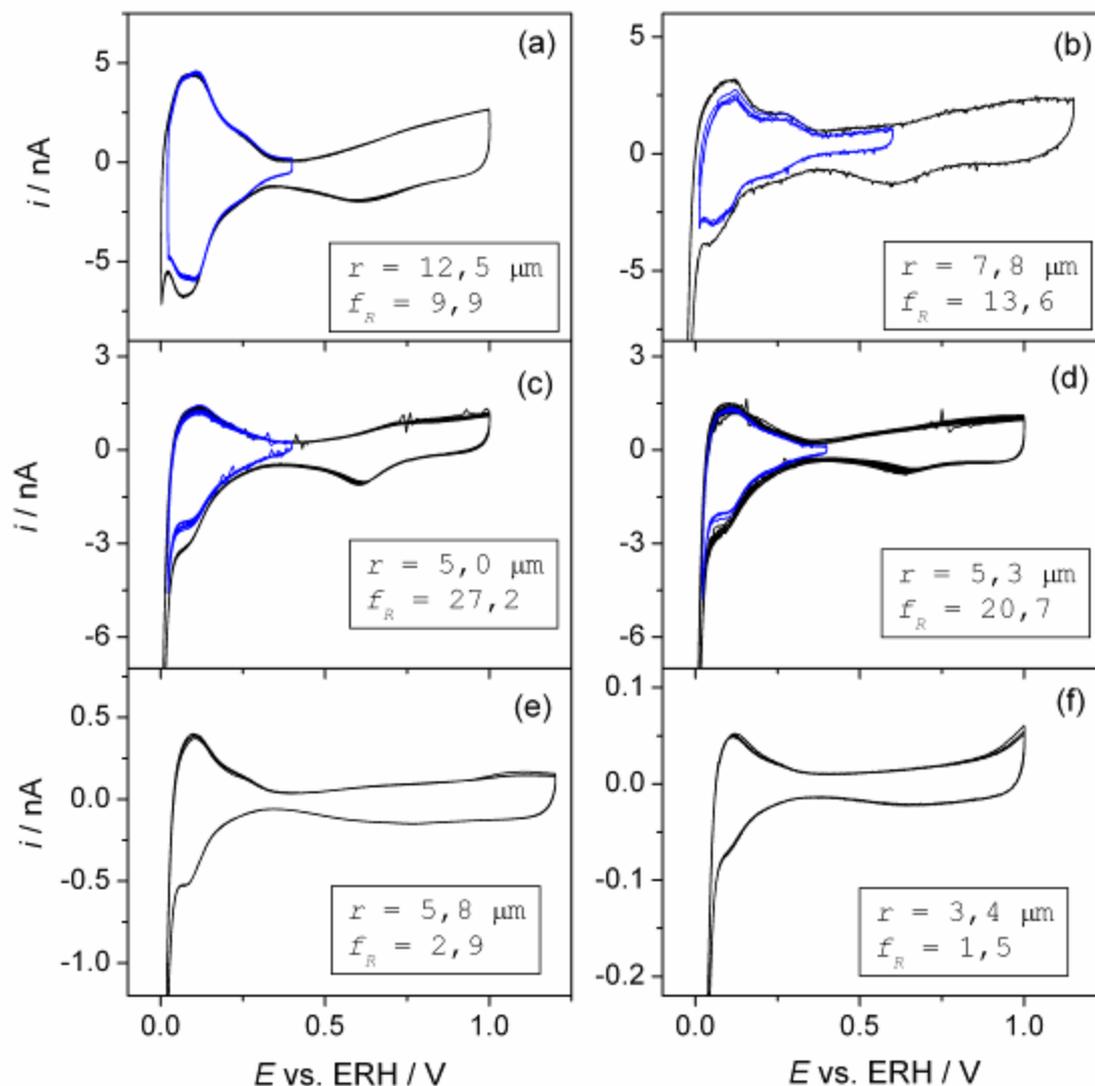
**Figura II.11.** Voltagramas de electro-oxidación de CO adsorbido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{N}_2$  sobre UMEs de Rh. Adsorción de CO en la misma solución saturada con CO (1 atm): 0,05 V vs. ERH durante 10 min.  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

Cabe remarcar que estas medidas se realizan bajo campana extractora, lo que origina un alto nivel de ruido en las menores escalas de corriente. A partir de la carga de oxidación de CO, obtenida de la integración del pico que aparece en el intervalo  $0,7 \text{ V} < E \text{ vs. ERH} < 1,1 \text{ V}$  puede estimarse el área real [126,<sup>127</sup>] ( $A_{\text{CO}} = Q_{\text{CO}}/q_{\text{CO,Rh}}$ , donde  $q_{\text{CO,Rh}} = 1,33 \times 221 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Al comparar ésta con el valor de área estimado de la carga de electro-adsorción de  $\text{H}_{\text{UPD}}$  se verifica que en general  $A_{\text{CO}}$  resulta algo mayor que  $A_{\text{H}}$ ,

siendo  $0,7 < A_H/A_{CO} < 0,95$  en todos los casos analizados. Esta diferencia podría estar asociada a variaciones en los valores de  $q_{CO,Rh}$  y de  $q_{H,Rh}$ , considerados valores medios correspondientes al material policristalino. Ante esta evidencia, se adoptó el valor de  $A_H$ , por la posibilidad de determinarlo en el mismo medio e inmediatamente antes o después de la evaluación de la HER sobre cada electrodo.

### II.2.3.3. Área real electroactiva de UMEs de Ir - Voltametría cíclica en medio ácido

La Fig. II.12 muestra los voltagramas cíclicos en  $H_2SO_4$  0,5 M de UMEs de Ir electro-depositados mediante el método de onda cuadrada descrito previamente, utilizando diferentes condiciones de potencial catódico y tiempo total de deposición. En general se observan las características distintivas del voltagrama de iridio metálico en este medio [120,124,<sup>128</sup>], con las tres regiones típicas previamente identificadas también sobre rodio ( $H_{UPD}$ , doble capa y óxido). No obstante, en algunos casos a potenciales anódicos se observan respuestas pseudocapacitivas que difícilmente puedan asignarse al metal, y que probablemente se deban a la presencia de fracciones de óxidos no estequiométricos en la película depositada [121,<sup>129</sup>,<sup>130</sup>].



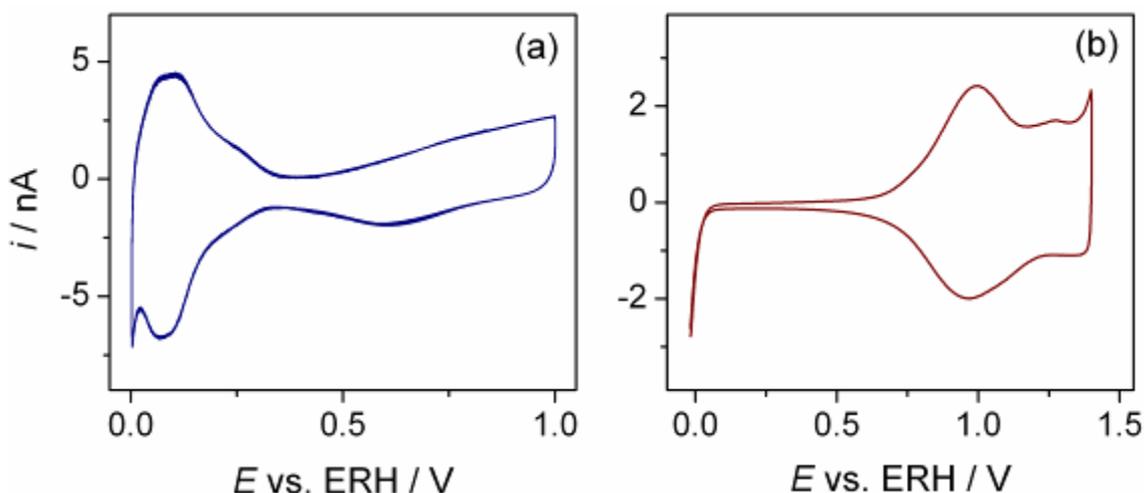
**Figura II.12.** Voltagramas cíclicos de UMEs de Ir electrodepositados sobre discos de Au mediante la técnica de onda cuadrada descrita utilizando: (a-c)  $E_c = -0,8$  V vs. ECS y  $t_d = 12$  min, (d)  $E_c = -0,6$  V vs. ECS y  $t_d = 12$  min, (e-f)  $E_c = -0,6$  V vs. ECS y  $t_d = 5$  min. Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{N}_2$ .  $v = 0,1$   $\text{V s}^{-1}$ .

En el intervalo de potenciales  $0,06 \text{ V} \leq E \text{ vs. ERH} \leq 0,4 \text{ V}$  se definen claramente los picos de electroadsorción/desorción de  $\text{H}_{\text{UPD}}$ . Así, a partir de la carga de electroadsorción ( $Q_H$ ) medida de los voltagramas reducidos mostrados en la Fig. II.12 se pudo estimar el área real electroactiva de Ir ( $A_H$ ) tal como lo indica R. Woods [124]

( $A_H = Q_H/q_{H,Ir}$ , donde  $q_{H,Ir} = 0,65 \times 218 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Se calcularon así valores de  $f_R$  (indicados en cada gráfica) entre 1,2 y 30, fuertemente dependiente de las condiciones de deposición.

En tal sentido, al utilizar condiciones muy extremas de electrodeposición, es decir valores de  $E_c$  y  $t_d$  muy catódicos y prolongados, se obtienen UMEs con buena respuesta voltamétrica (Fig. II.12a-c) pero con muy altos valores de  $f_R$ , siendo  $f_R$  mayor cuando menor es el radio del UME. Al disminuir el valor de alguna de las variables de deposición se verifica un descenso del valor de  $f_R$  (Fig. II.12d). Se llegan a obtener películas uniformes con muy bajos valores de  $f_R$  al disminuir el valor de  $t_d$  y llevar  $E_c$  a valores menos catódicos (Fig. II.12e-f), aunque los voltagramas evidencian respuestas provenientes de fases indeseadas a potenciales más anódicos. Al utilizar condiciones por debajo de estos valores se obtienen películas de Ir que no cubren totalmente el soporte.

Los electrodos de Ir tienen una gran facilidad para formar óxidos hidratados no estequiométricos superficiales por oxidación anódica a potenciales mayores a 1,2 V vs. ERH [121,130]. A diferencia de otros metales nobles como Pt o Rh, en Ir este proceso es altamente irreversible y no es posible regenerar el metal por vía electroquímica, como se ve, por ejemplo, en la Fig. II.13.



**Figura II.13.** Voltagramas cíclicos de un UME de Ir sin uso (a) y luego de ciclar su potencial entre 0 y 1,4 V vs. ERH (b). Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{N}_2$ .  $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

La misma muestra la variación de la respuesta voltamétrica de un UME de Ir luego de ciclar su potencial entre 0 y 1,4 V vs. ERH (Fig. II.13b), donde se observa la respuesta voltamétrica típica del óxido de iridio obtenido electroquímicamente [129,130].

### II.3. Análisis cinético de la HER - Aspectos teóricos

#### II.3.1. Modelado teórico de la HER

##### II.3.1.1. Aspectos generales

Como se indicó en el Cap. I, los avances que puedan darse en nuestro entendimiento de la HER se apoyan tanto en una adecuada descripción teórica del mecanismo de reacción como en la cuantificación más exacta posible de sus parámetros cinéticos. En tal sentido, hoy por hoy la herramienta más útil y confiable para llevar a cabo estas determinaciones todavía sigue siendo el análisis de las

dependencias experimentales de  $j$  con  $\eta$  y/o con otras variables operativas (por ej. pH y presión parcial de hidrógeno). Cuanto más completa es la descripción teórica de la reacción, mayor es la exactitud del análisis. Por ello, para este tipo de estudio es importante disponer de modelos que describan lo más ampliamente posible la funcionalidad de  $j$  con las diferentes variables en cuestión.

La HER comprende la evolución de hidrógeno molecular en su rama catódica (conocida como reacción de evolución de hidrógeno, *her*) y la oxidación de hidrógeno molecular en su rama anódica (conocida como reacción de oxidación de hidrógeno, *hor*). La dependencia de esta reacción con el pH y la presión parcial de hidrógeno involucra efectos mecanísticos y de transporte de masa. No obstante, la variación de pH también afecta a la HER a través de una contribución adicional que debe ser tomada en cuenta en el modelado, originada por la existencia de un potencial donador de  $H^+$ , como es el agua. En tal sentido, generalmente se asume que la HER procede a través de la ec. (II.10) en medio alcalino y de la ec. (II.11) en medio ácido [83,84,<sup>131</sup>].



Usualmente la HER se analiza en base a la ec. (II.10) o a la ec. (II.11) como si se tratara de procesos independientes, según la reacción sea estudiada en condiciones de extrema acidez o alcalinidad. En consecuencia se evalúan parámetros cinéticos sobre un cierto material de electrodo (por ej. en Pt) en medios muy ácidos [89,95,98] y en medios muy alcalinos [<sup>132-134</sup>] sin una aparente relación entre los mismos. Sin embargo, en

realidad la reacción definida por la ec. (II.10) es una combinación de la ec. (II.11) con la reacción de disociación química del agua, dada por la ec. (II.12). Bajo condiciones extremas de pH, como la concentración de  $H^+$  o de  $HO^-$  es varios órdenes de magnitud mayor que el producto de disociación del agua, en el análisis no es necesario tener en cuenta la ec. (II.12), sino sólo la ec. (II.10) o la ec. (II.11).



Los reportes más antiguos sobre los posibles efectos de la reacción de disociación del agua sobre reacciones de electrodo que involucran protones fueron realizados por Albery en la década del 60. En uno de estos trabajos [<sup>135</sup>] se reportó un análisis teórico que concluyó que la influencia de la reacción (II.12) sería importante cuando la concentración de  $H^+$  es  $\sim 10^{-4}$  M o menor. Esto significa que debería existir un dominio de valores de pH donde la HER se vería significativamente afectada tanto por la velocidad de la reacción (II.11), o (II.10), como de la reacción (II.12). Un número de reportes más recientes [<sup>136-142</sup>] confirmaron estas predicciones teóricas, e investigaron sus efectos en la HER bajo diferentes condiciones de transporte de masa y en escenarios cinéticos muy simples. En tal sentido, trabajos recientes de Mayrhofer y colaboradores [136,137] analizaron la modificación del pH superficial durante la HER en condiciones de pH cercanos al neutro y evaluaron su efecto en las curvas corriente-potencial sobre electrodos de disco rotante (EDR) de Pt. En estos trabajos se asumió que las reacciones (II.11) y (II.12) operaban en equilibrio, con lo cual la HER fue considerada puramente bajo control por transporte de masa. Uno de los aspectos más importantes fue la verificación de

una corriente catódica constante ( $i_{H^+}$ ) establecida por el transporte de masa de  $H^+$  ( $pH < 7$ ), y de una corriente anódica constante ( $i_{HO^-}$ ) establecida por el transporte de masa de  $HO^-$  ( $pH > 7$ ). La primera se verificó a potenciales menos catódicos que la descarga de agua, mientras que la última se verificó a potenciales menores a los requeridos para alcanzar la corriente límite anódica debida al transporte de masa de  $H_2$  disuelto.

En adición a estos trabajos, la *her* también ha sido estudiada en soluciones ligeramente ácidas ( $pH > 2$ ) bajo condiciones de altas velocidades de transporte de masa como las definidas sobre UMEs [141-143]. En estas condiciones se establece un valor de  $i_{H^+}$  constante debida a la difusión del  $H^+$  siempre y cuando la concentración de  $H^+$  sea lo suficientemente baja y/o el UME sea suficientemente pequeño para evacuar rápidamente el  $H_2$  disuelto generado y evitar la nucleación de burbujas. En tanto la fuente de  $H^+$  sea un ácido fuerte y la fuerza iónica de la solución sea alta, la dependencia de  $i_{H^+}$  con la concentración de  $H^+$  en la solución ( $C_{H^+}^*$ ) sigue las leyes teóricas para el transporte de masa difusional [142,143]. El valor de  $i_{H^+}$  es mantenido sobre un rango de potencial cuya extensión depende del  $pH$ , ya que se hace más angosto a medida que el  $pH$  se acerca al neutro. A potenciales más catódicos la corriente se incrementa exponencialmente debido a la reacción (II.12). Si bien se analizó el efecto de varios factores sobre esta conducta, tales como los efectos migracionales en soluciones de baja fuerza iónica [137,142], o la presencia de ácidos débiles como fuentes de protones [139-141], los efectos cinéticos de la HER en estas dependencias no fueron analizados aun. Un análisis de este tipo para modelar las dependencias de  $j$  con  $\eta$ , con la concentración de protones ( $C_{H^+}^*$ ), y con la presión parcial de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ), debería involucrar la resolución del mecanismo de la HER con todos sus parámetros

cinéticos, en adición a las contribuciones de los cambios superficiales de las concentraciones de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto, así como de la reacción (II.12).

En este contexto, con el fin de disponer de una herramienta para interpretar resultados medidos sobre UMEs a distintos valores de pH, se realizó un análisis teórico de la HER operando a través del mecanismo de VHT, incluyendo el transporte de masa de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto, y la reacción de disociación de agua. En primer lugar se examinó la capacidad descriptiva del modelo y la sensibilidad de la respuesta  $j(\eta)$  a los diferentes parámetros cinéticos, con el fin de identificar potenciales aplicaciones del modelo para calcular estos parámetros. Paralelo las ecuaciones resultantes fueron utilizadas para simular curvas de polarización  $j(\eta)$  a cualquier pH sobre un amplio rango de  $\eta$  que incluya la *her* y la *hor*. También se analizó la dependencia de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) con el pH. Asimismo, y simplemente para contrastar el modelo respecto a un sistema conocido, se analizaron datos medidos sobre UMEs de Pt. Esto permitió detectar virtudes y falencias del modelo, para su posterior potencial empleo sobre UMEs de otros metales de interés.

### II.3.1.2. Desarrollo teórico

**\* Modelado del transporte de masa:** El modelo asume un esquema de reacción similar al presentado en reportes previos [136-139], donde la HER procede mediante la descarga de protones (o de iones hidronios) a través de la reacción (II.11). En medio ácido, las únicas fuentes de  $H^+$  que fijan el valor de  $C_{H^+}^*$  son el ácido fuerte que forma parte del electrolito y las moléculas de agua a través de la reacción (II.12), considerada en equilibrio. En soluciones alcalinas,  $C_{H^+}^*$  es indirectamente ajustada por

una base fuerte a través de la reacción (II.12). La concentración de  $H_2$  disuelto en el seno de la solución ( $C_{H_2}^*$ ) se controla fijando el valor de  $P_{H_2}$ . Dado que el modelo fue concebido para ser usado en resultados obtenidos sobre UMEs, se parte de la base que la HER ocurre en estado estacionario en soluciones quietas (sin agitación) con un exceso de electrolito soporte que mantiene la fuerza iónica constante en un valor alto. Además, se asume que no se forman burbujas de  $H_2$  durante la her debido a la sobresaturación de  $H_2$  disuelto en la superficie del electrodo [93] y a su rápida evacuación por difusión hacia el seno de la solución. De este modo, se desprecian las contribuciones migracionales y convectivas al transporte de masa, siendo la difusión el único mecanismo considerado para el transporte de reactivos y productos hacia/desde la superficie del electrodo. La misma se manejó a través del modelo de película difusional de Nernst [74] (que asume un gradiente de concentración lineal), aunque este sólo fue aplicado al transporte de  $H_{2(\text{dis})}$ , ya que las concentraciones de  $H^+$  y de  $HO^-$  también se ven afectadas por la reacción (II.12).

Bajo las condiciones descritas, al realizar un balance de masas en la superficie del electrodo, se obtiene la relación entre la velocidad de la HER ( $v$ ) y los gradientes de concentraciones de  $H^+$ ,  $HO^-$  e  $H_{2(\text{dis})}$  dada por la ec. (II.13), donde  $D_i$  y  $C_i$  son coeficientes de difusión y concentraciones superficiales, respectivamente.

$$v = D_{H^+} \nabla C_{H^+} - D_{HO^-} \nabla C_{HO^-} = -2D_{H_2} \nabla C_{H_2} \quad (\text{II.13})$$

Dado que la reacción (II.12) se considera en equilibrio, se puede obtener la relación entre los gradientes de concentración de  $H^+$  y  $HO^-$  dada por la ec. (II.14), donde  $K_w$  es la constante de equilibrio de la

reacción (II.12) (o producto de disociación del agua). Luego, al sustituir ésta en (II.13) se obtiene la ec. (II.15), cuya segunda igualdad relaciona las concentraciones superficiales de  $H^+$  e  $H_2$ .

$$\nabla C_{HO^-} = -\frac{K_w}{C_{H^+}^2} \nabla C_{H^+} \quad (II.14)$$

$$v = D_{H^+} \nabla C_{H^+} \left[ 1 + \left( \frac{D_{HO^-}}{D_{H^+}} \right) \frac{K_w}{C_{H^+}^2} \right] = -2D_{H_2} \nabla C_{H_2} \quad (II.15)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de borde dadas por la ec. (II.16), la segunda igualdad de (II.15) conduce a la ec. (II.17), en la cual los valores de concentración superficial se relativizan a los volumétricos según  $c_i = C_i/C_i^*$ , y las constantes  $\psi$  y  $\xi$  se definen en las ecs. (II.18) y (II.19).

$$v = 0 : C_{H^+} = C_{H^+}^* ; C_{H_2} = C_{H_2}^* \quad (II.16)$$

$$C_{H_2} = 1 + \xi \left[ (1 - c_{H^+}) + \psi \left( \frac{1}{c_{H^+}} - 1 \right) \right] \quad (II.17)$$

$$\psi = \frac{D_{HO^-} K_w}{D_{H^+} (C_{H^+}^*)^2} \quad (II.18)$$

$$\xi = \frac{D_{H^+} C_{H^+}^*}{2D_{H_2} C_{H_2}^*} \quad (II.19)$$

Considerando que el gradiente de concentración de  $H_2$  puede ser escrito en término del espesor de la película difusional ( $\delta$ ), la densidad de corriente de la HER ( $j = Fv$ , donde  $F$  es la constante de Faraday) queda definida por la ec. (II.20), que resulta de combinar las ecs. (II.15) y (II.17). Asimismo, la densidad de corriente límite

difusional anódica (ya definida como  $j_{L,a}$ ), que se establece cuando  $C_{H_2} = 0$ , queda establecida por la ec. (II.21).

$$j = \frac{2FD_{H_2}C_{H_2}^*}{\delta} (1 - c_{H_2}) = -\frac{FD_{H^+}C_{H^+}^*}{\delta} \left[ (1 - c_{H^+}) + \psi \left( \frac{1}{c_{H^+}} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.20})$$

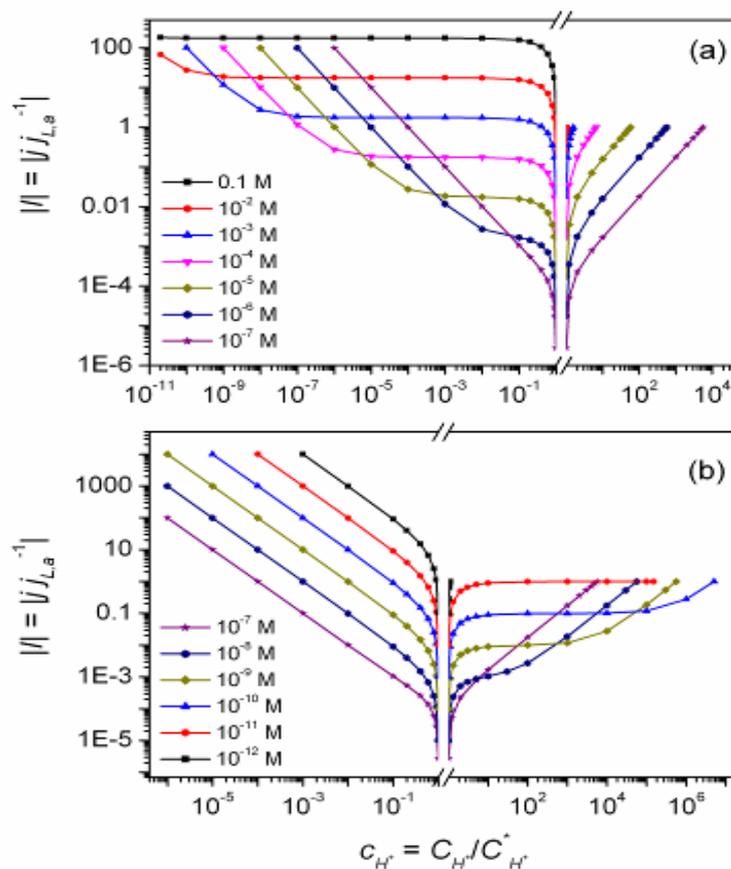
$$j_{L,a} = \frac{2FD_{H_2}C_{H_2}^*}{\delta} \quad (\text{II.21})$$

Finalmente, combinando las ecs. (II.20) y (II.21) se obtiene la relación entre la densidad de corriente y la concentración superficial de  $H^+$  dada por la ec. (II.22). Cabe mencionar que esta dependencia es idéntica a la reportada por Mayrhofer et al. [136,137], la cual fue obtenida asumiendo un espesor de película difusional efectivo que promedió las contribuciones de  $H^+$  y  $HO^-$ . La misma es válida siempre y cuando el electrodo sea liso (es decir  $f_R = 1$ ).

$$\frac{j}{j_{L,a}} = -\xi \left[ (1 - c_{H^+}) + \psi \left( \frac{1}{c_{H^+}} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.22})$$

Si bien la capacidad descriptiva de la ec. (II.22) ya fue analizada por Mayrhofer et al [136,137], se consideró conveniente efectuar una discusión breve con un análisis de la misma más enfocado en aspectos que serán relevantes para los estudios cinéticos de la HER a través de las curvas de polarización. Respecto a ello, debe remarcarse que el parámetro  $\psi$  es el factor clave que gobierna el efecto del pH de la solución en las dependencias  $j(\eta)$ . En particular, la aparición y desaparición de las corrientes constantes anódica y catódica observadas en ciertos rangos de pH puede ser explicado en términos del valor de  $\psi$ . Así, las

dependencias  $j(C_{H^+})$  fueron calculadas con la ec. (II.22) sobre intervalos amplios de  $C_{H^+}$  y de  $C_{H^+}^*$ , adoptando valores reportados para los coeficientes de difusión y para la solubilidad de  $H_2$  ( $D_{H^+} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{HO^-} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{H_2} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C_{H_2}^* = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$  [136]). Las mismas se grafican en la Fig. II.14a (soluciones ácidas) y en la Fig. II.14b (soluciones alcalinas).



**Figura II.14.** Dependencias de la densidad de corriente (relativa a  $j_{L,a}$ ) con la concentración superficial de  $H^+$  normalizada en condiciones ácidas (a) y alcalinas (b), calculadas con la ec. (II.22) para diferentes valores de  $C_{H^+}^*$  indicados la gráfica.

Como fue demostrado en análisis previos y en concordancia con evidencias experimentales [136-142], las curvas presentadas en la Fig. II.14a indican que en medios

ácidos la densidad de corriente de la *her* alcanza un valor constante limitado por la difusión de  $H^+$  ( $j_{H^+}$ ). Del análisis de la ec. (II.22), se comprueba que esta podría definir un valor de corriente catódica constante sólo cuando se cumple que  $\psi \ll c_{H^+} \ll 1$ . En tal caso, el valor de  $j_{H^+}$  queda definido por la ec. (II.23). Por otra parte, como puede observarse en la Fig. II.14b, en algunas condiciones levemente alcalinas la *hor* tiende a alcanzar un valor constante controlado por la difusión de  $HO^-$  ( $j_{HO^-}$ ), el cual es más pequeño que el correspondiente valor de  $j_{L,a}$ . Este valor surge de la ec. (II.22) cuando se cumple que  $1 \ll c_{H^+} \ll \psi$ , y queda definido por la ec. (II.24).

$$j_{H^+} = -\frac{FD_{H^+}C_{H^+}^*}{\delta} = -\xi j_{L,a} \quad ; \quad \psi \ll c_{H^+} \ll 1 \quad (II.23)$$

$$j_{HO^-} = \frac{FD_{HO^-}C_{HO^-}^*}{\delta} = \xi\psi j_{L,a} \quad ; \quad 1 \ll c_{H^+} \ll \psi \quad (II.24)$$

**\* Modelado cinético:** Tal como se indicó previamente, el mecanismo de VHT involucra tres etapas elementales representadas por las ecs. (II.7) a (II.9), 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.25) [84, 85, 98].

$$\frac{j}{F} = v = v_V + v_H = 2(v_V - v_T) = 2(v_H + v_T) \quad (II.25)$$

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.26) a (II.28), donde  $f = F/RT$ .

$$v_V = v_V^e e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - c_{H^+} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (\text{II.26})$$

$$v_H = v_H^e e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[ c_{H_2} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha f \eta} - c_{H^+} \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha) f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right] \quad (\text{II.27})$$

$$v_T = v_T^e e^{-2\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[ c_{H_2} \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta^e)^2} - \frac{\theta^2}{\theta^{e2}} e^{2u(\theta - \theta^e)} \right] \quad (\text{II.28})$$

En estas ecuaciones se adoptó la convención 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 ( $v_i^e$ ) [144]. 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 ( $\alpha$ ) de ambas etapas electroquímicas son idénticos. La conducta del intermediario adsorbido fue modelada mediante una isoterma de adsorción tipo Frumkin [98], siendo  $\theta$  y  $\theta^e$  los cubrimientos de  $H_{(ad)}$  a  $\eta$  y a  $\eta = 0$  V (potencial de equilibrio) respectivamente,  $u$  (o  $U/RT$ ) la energía de interacción entre los átomos de  $H_{(ad)}$ , y  $\lambda$  el factor de simetría de la adsorción.

Teniendo en cuenta que  $c_{H_2} = 1 - j(\eta)/j_{L,a}$ , lo cual surge por ejemplo de las ecs. (II.17) y (II.22), y sustituyendo las ecs. (II.26) a (II.28) en (II.25), se pueden obtener dependencias  $j(\eta)$  independientes, dos de las cuales son definidas por las ecs. (II.29) y (II.30). Estas dos ecuaciones junto a la ec. (II.22), establecen las dependencias de  $j$ ,  $\theta$  y  $C_{H^+}$  con  $\eta$ , y pueden ser utilizadas para correlacionar curvas experimentales  $j(\eta)$  medidas para

la HER con el fin de obtener de estas correlaciones lo parámetros mecanísticos involucrados.

$$I = \frac{j}{j_{L,a}} = \frac{v_V^e e^{\alpha f \eta} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta - \theta^e)} - c_{H^+} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-f \eta} \right] + \frac{j_{L,a}}{F} e^{\lambda u(\theta - \theta^e)} + v_H^e \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha f \eta}}{+ v_H^e e^{\alpha f \eta} \left[ \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} - c_{H^+} \frac{\theta}{\theta^e} e^{-f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (\text{II.29})$$

$$I = \frac{j}{j_{L,a}} = \frac{v_V^e e^{\alpha f \eta} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta - \theta^e)} - c_{H^+} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-f \eta} \right] - \frac{j_{L,a}}{2F} e^{\lambda u(\theta - \theta^e)} - v_T^e \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)}}{- v_T^e e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{2u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (\text{II.30})$$

Las velocidades de equilibrio son evaluadas en el potencial de equilibrio, el cual depende de  $C_{H^+}^*$  y de  $P_{H_2}$  a través de la ecuación de Nernst. De ahí que las mismas dependen de estas dos variables según las ecs. (II.31) a (II.33) [144], donde  $K_T$  es la constante de equilibrio de la etapa de Tafel ( $K_T = k_{+T}/k_{-T}$ ), y  $\theta^e$  es una función de  $P_{H_2}$  dada por la ec. (II.34).

$$v_V^e = k_{+V} (C_{H^+}^*)^\alpha (P_{H_2})^{\frac{1-\alpha}{2}} (1 - \theta^e) e^{\lambda u \theta^e} \quad (\text{II.31})$$

$$v_H^e = k_{+H} (C_{H^+}^*)^\alpha (P_{H_2})^{\frac{1-\alpha}{2}} \theta^e e^{(1-\lambda)u \theta^e} \quad (\text{II.32})$$

$$v_T^e = k_{+T} \left[ \theta^e e^{(1-\lambda)u \theta^e} \right]^2 \quad (\text{II.33})$$

$$\sqrt{\frac{K_T}{P_{H_2}}} = \frac{(1 - \theta^e)}{\theta^e} e^{-u \theta^e} \quad (\text{II.34})$$

Por otra parte, la resistencia de polarización en el potencial de equilibrio ( $R_p = \partial\eta/\partial j|_{\eta=0}$ ) puede ser obtenida derivando la ec. (II.22) y las igualdades de la ecs. (II.25) a (II.28) y evaluando estas derivadas en  $\eta = 0$  V, lo cual resulta en las ecs. (II.35) a (II.37).

$$\left. \frac{\partial j}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = \xi (1 + \psi) j_{L,a} \left. \frac{\partial c_{H^+}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \quad (\text{II.35})$$

$$\left. \frac{\partial j}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = \frac{v_V^e \left( f - \left. \frac{\partial c_{H^+}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \right) + (v_V^e + 2v_T^e) \left( \frac{1}{1 - \theta^e} + \frac{1}{\theta^e} + u \right) \left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right)_{\eta=0}}{\frac{1}{2F} - \frac{v_T^e}{j_{L,a}}} \quad (\text{II.36})$$

$$\left. \frac{\partial j}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = \frac{v_H^e \left( f - \left. \frac{\partial c_{H^+}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \right) - (v_H^e + 2v_T^e) \left( \frac{1}{1 - \theta^e} + \frac{1}{\theta^e} + u \right) \left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right)_{\eta=0}}{\frac{1}{2F} - \frac{(v_H^e + v_T^e)}{j_{L,a}}} \quad (\text{II.37})$$

Al combinar estas últimas y reordenar los términos se obtiene la dependencia de  $R_p$  con los parámetros cinéticos y de transporte de masa dada por la ec. (II.38).

$$R_p = R_p^o + \frac{RT}{Fj_{L,a}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\xi (1 + \psi)} \right) \quad (\text{II.38})$$

Las contribuciones del transporte de masa y de la cinética de la reacción se separan claramente en esta dependencia. Por un lado, el parámetro  $R_p^o$  es la resistencia de polarización activada, que depende sólo de las velocidades de equilibrio (y por ende de las constantes cinéticas elementales) a través de la ec. (II.39) [145]. Por otra parte, el segundo término de la ec. (II.38) involucra

los efectos tanto del transporte de masa de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto, como de la reacción de disociación de agua. En soluciones muy ácidas donde  $\psi \ll 1$  y  $\xi$  es muy grande, la ec. (II.38) se reduce a la dependencia reportada previamente de  $R_p$  con  $j_{L,a}$  [99].

$$R_p^o = \frac{RT}{4F^2} \left( \frac{v_V^e + v_H^e + 4v_T^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_H^e v_T^e} \right) \quad (II.39)$$

Debe notarse que si se diera el caso de que las velocidades elementales de equilibrio fueran extremadamente grandes ( $R_p^o \rightarrow 0$ ), las dependencias definidas por las ecs. (II.29), (II.30) y (II.38) se reducen a las correspondientes a una reacción controlada por difusión ( $j^{dif}$  y  $R_p^{dif}$ ), dadas por las ecs. (II.40) y (II.41).

$$\frac{j^{dif}}{j_{L,a}} = 1 - e^{2f\eta} c_{H^+}^2 \quad (II.40)$$

$$R_p^{dif} = \frac{RT}{Fj_{L,a}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\xi(1+\psi)} \right) \quad (II.41)$$

También puede calcularse el parámetro que hoy por hoy se utiliza como principal indicador de la actividad electrocatalítica del electrodo, que es la densidad de corriente de intercambio ( $j^o$ ). Esta puede obtenerse de la ec. (II.42), la cual fue deducida en trabajos previos [145].

$$j^o = 2F \left( \frac{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_H^e v_T^e}{v_V^e + v_H^e + 2v_T^e} \right) \quad (II.42)$$

Otro parámetro importante para caracterizar la actividad electrocatalítica del electrodo es la densidad de

corriente límite cinética anódica ( $j_{C,a}$ ) [85]. Esta puede llegar a manifestarse en la *hor* como una densidad de corriente máxima ( $j_{max}$ ) que también involucra el efecto del transporte de masa, y se define cuando la velocidad de la ruta de Volmer-Heyrovsky es varios órdenes de magnitud mayor que la velocidad de Volmer-Tafel. En tal caso el cubrimiento de  $H_{(ad)}$  tiende a 0 (debida al consumo del mismo vía la etapa de Tafel) y la *hor* alcanza una velocidad de reacción independiente de  $\eta$ , es decir  $j_{max} = j(\theta \cong 0, v_H^e \cong 0)$ . Así, las expresiones tanto de  $j_{max}$  como de  $j_{C,a}$  pueden obtenerse de las ecs. (II.29) y (II.30) fijando  $\theta = 0$  y  $v_H^e = 0$  [85], lo cual resulta en las ecs. (II.43) y (II.44).

$$\frac{1}{j_{max}} = \frac{1}{j_{C,a}} + \frac{1}{j_{L,a}} \quad (II.43)$$

$$j_{C,a} = \frac{2Fv_T^e e^{2\lambda u \theta^e}}{1 - \theta^e} \quad (II.44)$$

### II.3.1.3. Análisis de la capacidad descriptiva

**\* Consideraciones generales:** Las concentraciones superficiales de  $H_2$  disuelto,  $H^+$  y  $HO^-$  a cualquier pH y potencial son controladas por la velocidad de reacción de la HER, el transporte de masa, y la reacción de disociación de agua a través de las ecs. (II.22), (II.29) y (II.30). Con el fin de analizar y entender de qué manera tanto estos fenómenos como los parámetros cinéticos afectan a la respuesta global, se efectuaron simulaciones de las dependencias  $j(\eta)$  utilizando estas tres ecuaciones. Estos cálculos fueron realizados utilizando el programa de cálculo Mathcad 2000 Professional (Mathsoft).

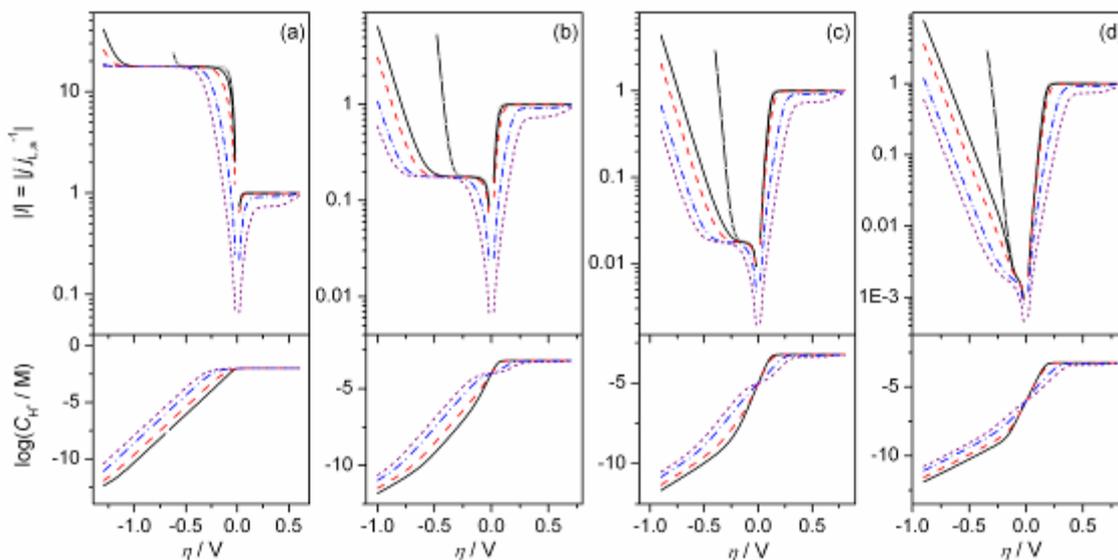
Los parámetros cinéticos independientes que están involucrados en estas ecuaciones son  $k_{+V}$ ,  $k_{+H}$ ,  $k_{+T}$  y  $K_T$ .

Todas las otras constantes cinéticas pueden ser calculadas a partir de este set, y constituyen la solución única para cada dependencia  $j(\eta)$  [144]. Así, las magnitudes y valores relativos de estas constantes, así como los de  $u$  y de los factores de simetría ( $\alpha$  y  $\lambda$ ), gobiernan las dependencias  $j(\eta)$ ,  $\theta(\eta)$  y  $C_{H^+}(\eta)$ . La información sobre la totalidad de estos parámetros cinéticos no es completa en la mayoría de los metales que han sido analizados como electrodos para la HER. Sólo en el caso de Pt, el metal más estudiado, se conocen con buena exactitud estos parámetros [98]. En este marco, el presente análisis se efectuó utilizando valores de las constantes cinéticas del orden de las que pueden calcularse en base a las velocidades y cubrimientos de equilibrio reportados para la HER sobre Pt. Asimismo, no se analizó el efecto de los factores de simetría, que fueron asumidos iguales ( $\alpha = \lambda = 0,5$ ), y los análisis se efectuaron asumiendo  $u = 0$  (excepto cuando se exploró el efecto de este parámetro).

Cabe aclarar que en este análisis se asume que la solubilidad de  $H_2$  y los coeficientes de difusión de  $H^+$ ,  $HO^-$  y de  $H_{2(dis)}$  son independientes del pH de la solución. En realidad, es esperable que existan ligeros cambios de estos valores, y por ende de  $\xi$  y  $\psi$ , al cambiar la acidez. Por otro lado, no menos importante es la hipótesis que la naturaleza de la superficie del electrodo es invariante con el pH. Esta aproximación ignora posibles cambios del potencial zeta, que seguramente ocurren al cambiar el pH en un amplio rango de valores cruzando el punto de carga cero de cualquier material. No obstante, aun teniendo presente estas aproximaciones, las simulaciones pueden proveer una idea acertada de las principales capacidades descriptivas del modelo desarrollado.

**\* Efectos del pH y de la velocidad de transporte de masa:** Las dependencias simuladas de  $j(\eta)$ , relativizadas respecto a  $j_{L,a}$  ( $I = j(\eta)/j_{L,a}$ ), se grafican en las Figs. II.15 y II.16 para diferentes valores de  $j_{L,a}$  y de  $C_{H^+}^*$ , en condiciones ácidas y alcalinas, respectivamente. Estas gráficas ilustran el efecto de la velocidad de transporte de masa en las respuestas  $I(\eta)$  a diferentes valores de pH para los parámetros cinéticos seleccionados. Si se hace un paralelo con condiciones reales, debe mencionarse que un EDR puede alcanzar como máximo la situación definida por las líneas cortadas ( $j_{L,a} < 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Los valores mayores de  $j_{L,a}$  pueden ser alcanzados con configuraciones especiales de electrodos, tales como UMEs con dimensiones en el rango comprendido entre 10  $\mu\text{m}$  y 10 nm [95].

Las curvas  $I(\eta)$  que corresponden a una reacción controlada puramente por difusión (o reversible) señalan la situación límite más rápida posible. Estas curvas puramente difusionales, calculadas con la ec. (II.40), indican los valores de  $j_{L,a}$  que se requieren para observar contribuciones cinéticas a la respuesta  $I(\eta)$ , para los parámetros cinéticos utilizados. Estas simulaciones muestran que la magnitud de separación de las curvas  $I(\eta)$  de la correspondiente al control difusional puro depende fuertemente del pH y del intervalo de potencial analizado.



**Figura II.15.** Dependencias teóricas  $I(\eta)$  y  $C_{H^+}(\eta)$  en condiciones ácidas.  $C_{H^+}^* = 10^{-2}$  M (a),  $10^{-4}$  M (b),  $10^{-5}$  M (c),  $10^{-6}$  M (d).  $j_{L,a}$  ( $\text{A cm}^{-2}$ ) = 0,001 (líneas sólidas), 0,005 (líneas cortadas), 0,05 (líneas cortadas con puntos), 0,2 (líneas punteadas). Se incluyen las dependencias  $I(\eta)$  controladas por difusión (líneas + símbolos). Parámetros cinéticos:  $k_{+V} = 7 \times 10^{-5}$ ;  $k_{+H} = 2 \times 10^{-7}$ ;  $k_{+T} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $K_T = 35$ ;  $u = 0$  ( $k_{+i}$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ).

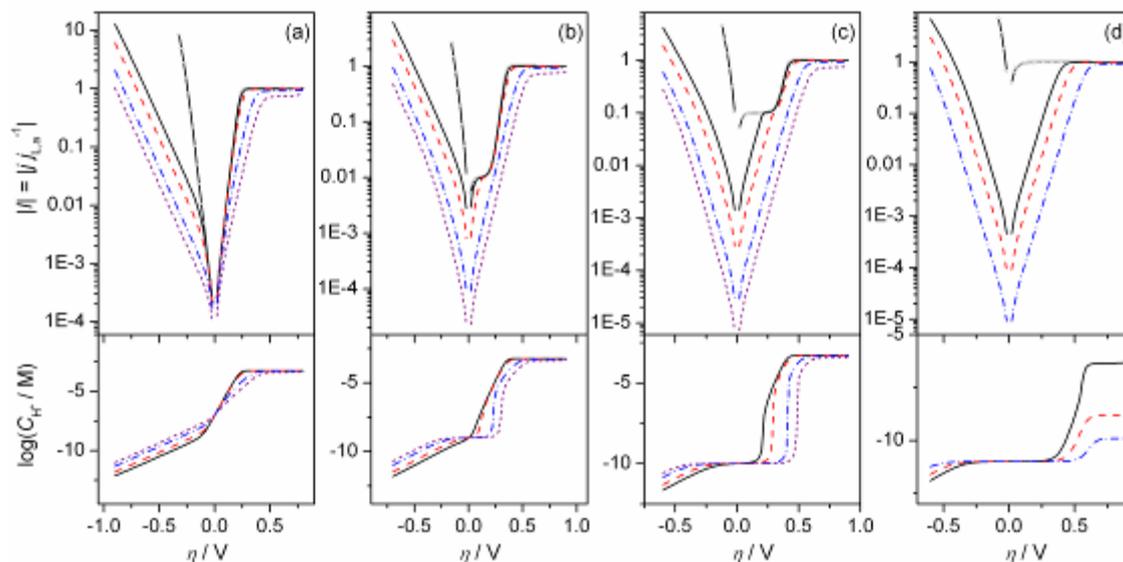
En condiciones ácidas (Fig. II.15) la *her* siempre debería alcanzar una densidad de corriente constante debida la difusión de  $\text{H}^+$  ( $j_{H^+}$ ) sobre un rango de potenciales que depende del pH y de los parámetros cinéticos. Como este valor de  $j_{H^+}$  es proporcional a  $C_{H^+}^*$  a través de la ec. (II.23), en realidad en soluciones muy ácidas el valor de  $j_{H^+}$  es muy grande y no llega a definirse experimentalmente ya que se produce la formación de burbujas de  $\text{H}_2$  a menores sobrepotenciales. A valores de  $\eta$  más catódicos donde  $C_{H^+}$  cae por debajo a  $10^{-7}$  M, la contribución de la reducción de los protones provenientes de la disociación de la molécula de agua comienza a ser importante, y se verifica un nuevo

incremento de la corriente (conocida como descarga del agua). Se verifica que hay un fuerte efecto de las condiciones de transporte sobre este proceso, en adición al claro efecto de la acidez del medio. Asimismo, en soluciones más ácidas el potencial al cual ocurre la descarga de agua, para estos parámetros cinéticos, está significativamente separado del correspondiente a una respuesta controlada difusionalmente, aunque estos se acercan al aumentar el pH. Más aun, la extensión del intervalo de potenciales donde se mantiene el valor de  $j_{H^+}$  se hace más angosto a medida que aumenta el pH, y desaparece a valores de pH cercanos al neutro.

Por otra parte, en estas condiciones levemente ácidas la conducta de la *hor* es similar a la verificada en soluciones fuertemente ácidas [86,87,95]. En tal sentido, a bajos sobrepotenciales ( $\eta < 0,2$  V)  $j$  alcanza el valor de  $j_{max}$  [85], cuyo valor es muy próximo a  $j_{L,a}$  cuando la velocidad de transporte de masa es baja. Los valores de  $j_{max}$  y  $j_{L,a}$  pueden distinguirse claramente sólo cuando la relación  $j_{max}/j_{L,a}$  se hace menor a 0,95, lo cual ocurre cuando  $j_{L,a} > 2$  mA cm<sup>-2</sup> para estos parámetros cinéticos. A mayores valores de  $\eta$ , la densidad de corriente para la *hor* sufre un nuevo incremento debido a la etapa de Heyrovsky [86] (que se vuelve importante a altos  $\eta$ ) y termina alcanzando el valor de  $j_{L,a}$ .

Por otro lado, en condiciones neutras y alcalinas (Fig. II.16) la *her* procede utilizando agua como su principal fuente de H<sup>+</sup>. De ahí que la densidad de corriente no define el valor de  $j_{H^+}$  y crece continuamente hacia valores de  $\eta$  más negativos. A pesar que el reactivo principal es el agua, en medios neutros aun se observa un claro efecto de las condiciones de transporte de masa en la respuesta  $I(\eta)$ . Asimismo, la reacción es claramente más lenta en soluciones alcalinas, ya que las velocidades de

equilibrio de las etapas de Volmer y de Heyrovsky decrecen al disminuir  $C_{H^+}^*$  según las ecs. (II.31) y (II.32). Así, las dependencias  $j(\eta)$  en medios alcalinos se separan mucho más marcadamente de las correspondientes curvas controladas por difusión en todas las condiciones analizadas de transporte de masa.

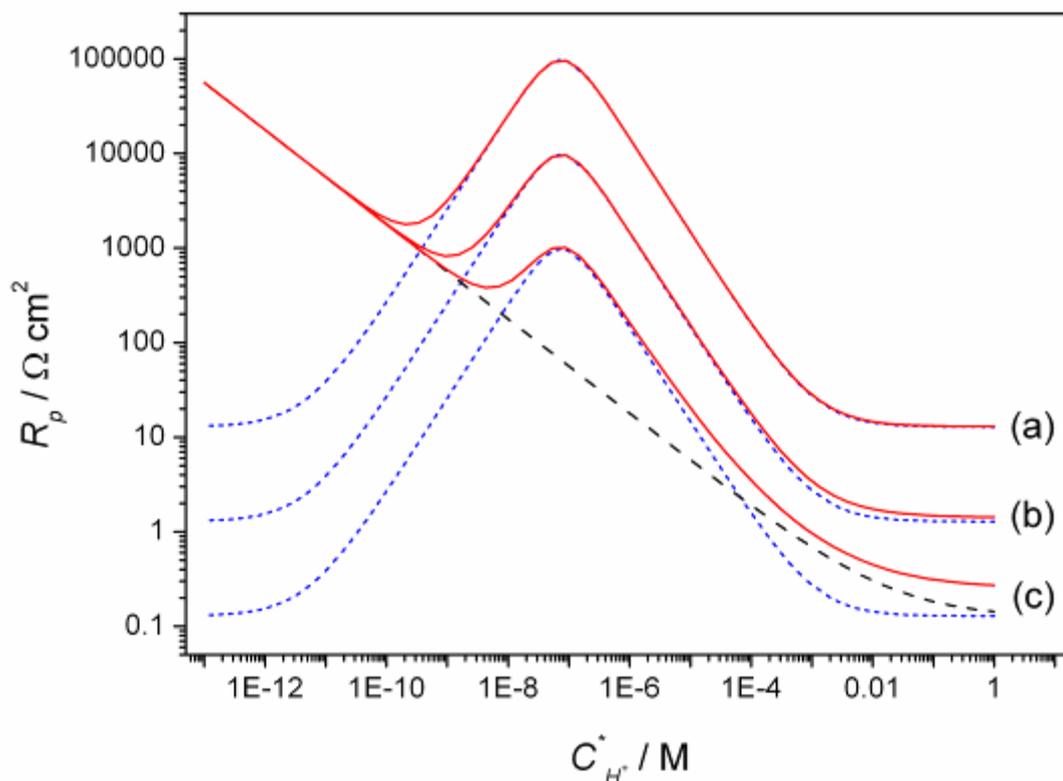


**Figura II.16.** Dependencias teóricas  $I(\eta)$  y  $C_{H^+}(\eta)$  en condiciones alcalinas.  $C_{H^+}^* = 10^{-7}$  M (a),  $10^{-9}$  M (b),  $10^{-10}$  M (c),  $10^{-11}$  M (d). Otras condiciones similares a Fig. II.15.

Asimismo, la *hor* en medio alcalino presenta algunas particularidades. Al igual que en medio ácido, la densidad de corriente para la *hor* tiende a alcanzar el valor de  $j_{max}$  a bajos valores de  $\eta$ , y eventualmente vuelve a crecer hasta alcanzar  $j_{L,a}$  a mayores valores de  $\eta$ . No obstante, en ciertas condiciones de  $C_{H^+}^*$  comprendidas en el intervalo  $10^{-8}$  M  $< C_{H^+}^* < 10^{-11}$  M, la *hor* verifica la presencia de la densidad de corriente constante  $j_{HO^-}$  controlada por la difusión de  $HO^-$ , definida por la ec. (II.24). Este valor de  $j_{HO^-}$  es en general más pequeño que  $j_{max}$ . Sin embargo, en

condiciones de muy altos valores de  $j_{L,a}$ , la magnitud de  $j_{max}$  puede hacerse menor a la de  $j_{HO-}$ .

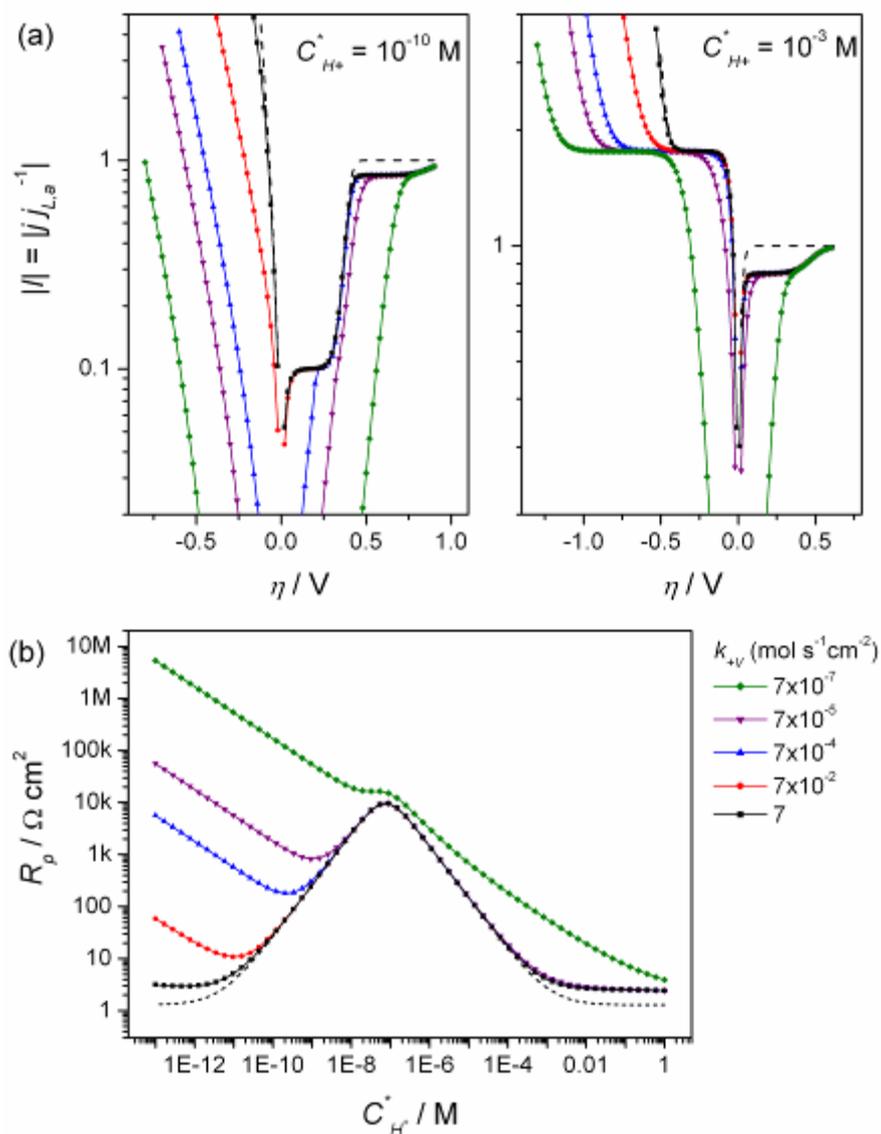
Es interesante analizar las dependencias  $I(\eta, C_{H+}^*)$  que resultan de las simulaciones en condiciones de pH casi neutro cerca del potencial de equilibrio ( $-0,1 \text{ V} < \eta < 0,1 \text{ V}$ ). En estas condiciones las dependencias  $I(\eta)$  se aproximan considerablemente a la correspondiente curva difusional pura. Esto puede apreciarse mejor en la Fig. II.17, que muestra las dependencias de  $R_p$  con  $C_{H+}^*$  calculadas con la ec. (II.38) para diferentes velocidades de transporte de masa. En esta misma gráfica, las dependencias  $R_p(C_{H+}^*)$  son contrastadas con las respectivas funcionalidades  $R_p^o(C_{H+}^*)$  y  $R_p^{dif}(C_{H+}^*, j_{L,a})$  calculadas con las ecs. (II.39) y (II.41). En las soluciones más ácidas ( $\text{pH} \leq 2$ ),  $R_p$  se separa claramente de  $R_p^{dif}$ , siendo esta diferencia más amplia para valores de  $j_{L,a}$  mayores. Esto se da porque si bien tanto  $R_p^o$  como  $R_p^{dif}$  crecen al disminuir  $C_{H+}^*$ , en este dominio de pH la sensibilidad de  $R_p^o$  es mayor. Sin embargo, para valores de pH mayores a 2,  $R_p^{dif}$  se hace más sensible a  $C_{H+}^*$  y su valor crece con mayor velocidad al disminuir  $C_{H+}^*$ , aunque luego pasa por un máximo a  $\text{pH} \cong 7$ , y nuevamente decrece al aumentar el pH (mientras  $R_p^o$  sigue creciendo). De ahí que la contribución de  $R_p^{dif}$  a  $R_p$  se hace mayoritaria en el rango  $10^{-8} \text{ M} \leq C_{H+}^* \leq 10^{-3} \text{ M}$ , especialmente en condiciones de bajo valores de  $j_{L,a}$ . Sólo en condiciones donde  $j_{L,a}$  es muy grande ( $> 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ ), el valor de  $R_p$  se separa del difusional puro en este dominio de pH. Contrariamente, en soluciones alcalinas como  $R_p^{dif}$  decrece y  $R_p^o$  sigue creciendo al disminuir  $C_{H+}^*$ ,  $R_p$  pasa a estar casi puramente controlada cinéticamente ( $R_p \cong R_p^o$ ) independientemente del valor de  $j_{L,a}$ .



**Figura II.17.** Dependencias de  $R_p$  (líneas continuas),  $R_p^\circ$  (líneas cortadas) y  $R_p^{dif}$  (líneas punteadas) con  $C_{H^+}^*$  calculadas con los parámetros cinéticos indicados en la Fig. II.15 y diferentes velocidades de transporte de masa.  $j_{L,a}$  ( $A\ cm^{-2}$ ) = 0,001 (a), 0,01 (b), 0,1 (c).

**\* Efectos de los parámetros cinéticos:** Se analizó el efecto de cada una de las constantes cinéticas ( $k_{+V}$ ,  $k_{+H}$  y  $k_{+T}$ ), así como de los parámetros asociados con la adsorción del intermediario ( $K_T$  y  $u$ ).

El efecto de  $k_{+V}$  se observa en la Fig. II.18, la cual muestra curvas  $I(\eta)$  calculadas para dos valores representativos de pH y curvas  $R_p(C_{H^+}^*)$ .

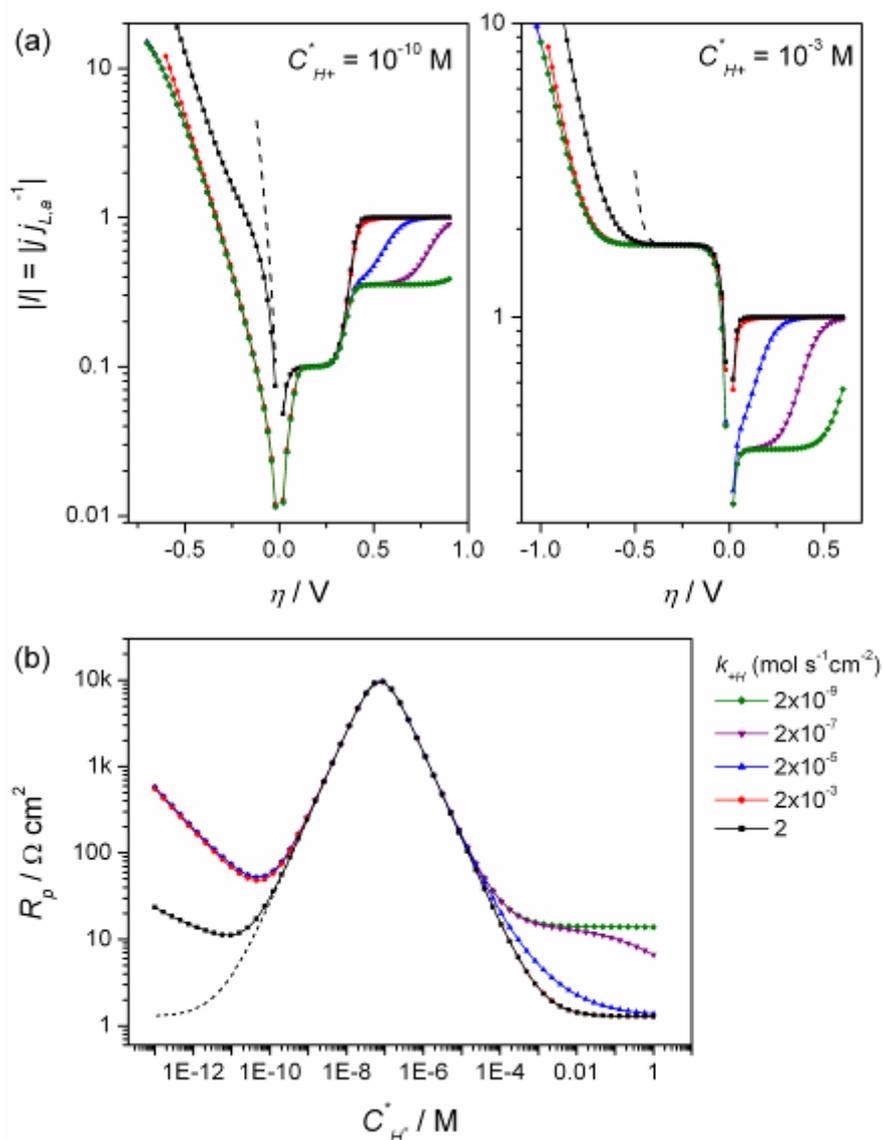


**Figura II.18.** Efecto de  $k_{+V}$  en las dependencias  $I(\eta)$  (a) y  $R_p(C_{H^+}^*)$  (b).  $j_{L,a} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ . Parámetros cinéticos constantes:  $k_{+H} = 2 \times 10^{-7}$ ;  $k_{+T} = 1 \times 10^{-5}$ ;  $K_T = 35$  ( $k_{+i}$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ).  $u = 0$ . Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  y  $R_p^{dif}$  (líneas cortadas).

Para estas condiciones, una disminución de  $k_{+V}$  produce un corrimiento de la curva  $I(\eta)$  de la *her* hacia valores de  $\eta$  más negativos. Este corrimiento es mucho más prominente en condiciones donde el agua actúa como principal fuente de  $H^+$ . Así, mientras  $k_{+V}$  gobierna la curva  $I(\eta)$  completa de la

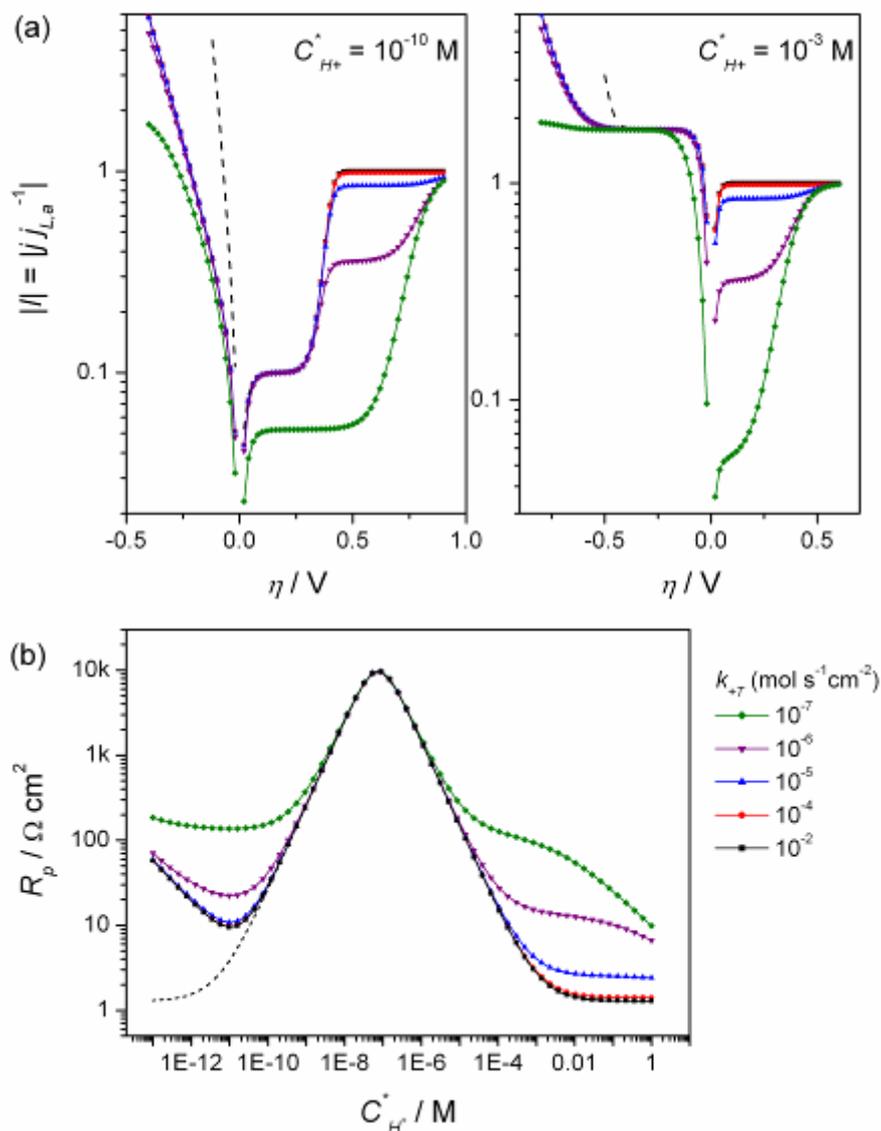
*her* en medios alcalinos, su efecto en la misma en condiciones ácidas es más evidente a altos valores de  $\eta$ , donde ocurre la descarga del agua. Se comprueba así que la *her* es fuertemente sensible al valor de  $k_{+V}$  en condiciones donde el agua actúa como reactivo principal de la reacción. Por otra parte, el mismo corrimiento observado en la *her* al disminuir  $k_{+V}$  se verifica en la *hor*, aunque en general esta rama no es tan sensible al valor de  $k_{+V}$  a no ser que esta sea muy pequeña ( $< 10^{-5}$ ). En tal sentido, se ve en la Fig. II.18b que  $R_p$  se ve afectada fuertemente por  $k_{+V}$  en medio alcalino, mientras que se detecta poco efecto de este parámetro en medios neutros y ácidos.

El efecto de  $k_{+H}$  se ilustra en las simulaciones mostradas en la Fig. II.19. El efecto más importante de este parámetro se da en la *hor*. En tal sentido, cuando  $k_{+H} \ll k_{+T}$ , la densidad de corriente máxima se establece claramente sobre un rango de potencial cuya extensión disminuye a medida que el valor de  $k_{+H}$  se aproxima al de  $k_{+T}$ . Cuando el valor de  $k_{+H}$  es del orden del de  $k_{+T}$ , sólo se define un hombro en la respuesta  $I(\eta)$ , que señala la transición entre las rutas de Tafel-Volmer y de Heyrovsky-Volmer. Cuando  $k_{+H} \gg k_{+T}$  la corriente para la *hor* tiende rápidamente al valor controlado por difusión. Por otra parte, llama la atención la pobre sensibilidad de la *her* al valor de  $k_{+H}$ , ya que este parámetro sólo muestra un efecto apreciable en la descarga de agua cuando su valor es muy grande. Finalmente, el efecto de  $k_{+H}$  sobre  $R_p$  sólo es importante cuando el valor de  $k_{+H}$  es del orden o mayor al valor de  $k_{+T}$  en medio ácido, o varios órdenes de magnitud mayor al del  $k_{+T}$  en medio alcalino.



**Figura II.19.** Efecto de  $k_{+H}$  en las dependencias  $I(\eta)$  (a) y  $R_p(C_{H+}^*)$  (b).  $j_{L,a} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ . Parámetros cinéticos constantes:  $k_{+V} = 7 \times 10^{-3}$ ;  $k_{+T} = 1 \times 10^{-5}$ ;  $K_T = 35$  ( $k_{+i}$  en mol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>).  $u = 0$ . Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  y  $R_p^{dif}$  (líneas cortadas).

Como puede verse en la Fig. II.20, el valor de  $k_{+T}$  tiene un efecto sobre la curva  $I(\eta)$  que es más importante en la región anódica, es decir en la *hor* (Fig. II.20a), ya que este parámetro determina el valor de  $j_{max}$  a través de la ec. (II.44).



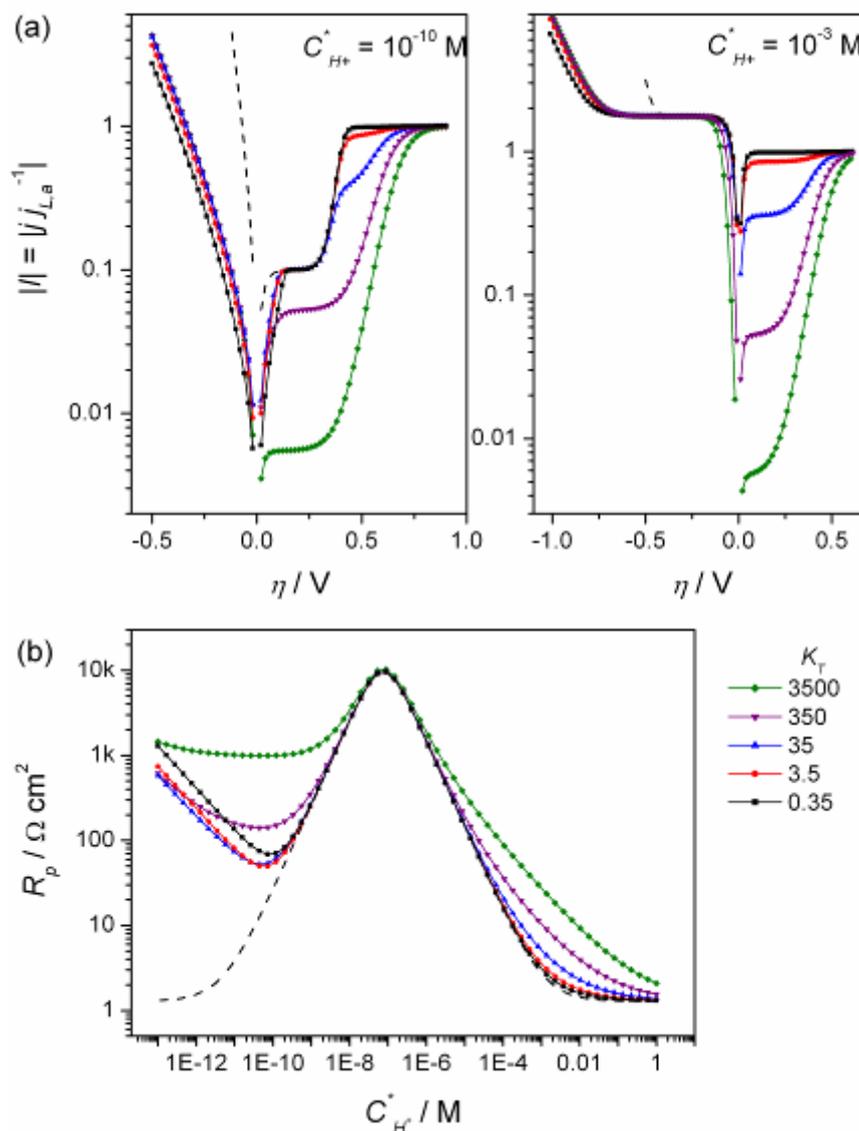
**Figura II.20.** Efecto de  $k_{+T}$  en las dependencias  $I(\eta)$  (a) y  $R_p(C_{H+}^*)$  (b).  $j_{L,a} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ . Parámetros cinéticos constantes:  $k_{+V} = 7 \times 10^{-3}$ ;  $k_{+H} = 2 \times 10^{-7}$ ;  $K_T = 35$  ( $k_{+i}$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ).  $u = 0$ . Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  y  $R_p^{dif}$  (líneas cortadas).

Cuando  $k_{+T}$  crece a valores muy grandes,  $j_{max}$  tiende a  $j_{L,a}$ , y por ende  $I_{max}$  ( $= j_{max}/j_{L,a}$ ) tiende a 1. Por el contrario, cuando  $k_{+T}$  disminuye, el valor de  $I_{max}$  tiende a bajar pudiendo llegar a hacerse menor al valor de  $I_{HO-}$  ( $=$

$j_{HO-}/j_{L,a}$ ) en las soluciones levemente alcalinas. Por otra parte, bajo las condiciones analizadas la *her* es mucho menos sensible al valor de  $k_{+T}$ , ya que sólo se observa un claro efecto de este parámetro cuando el valor de  $k_{+T}$  es del orden o menor a  $k_{+H}$ . Más aun, la Fig. II.20b muestra que  $R_p$  se ve afectada fuertemente por el valor de  $k_{+T}$  en condiciones ácidas, pero es poco sensible a este parámetro en medio alcalino.

La Fig. II.21 muestra que el valor de  $K_T$ , el cual junto al de  $u$  fija el cubrimiento de  $H_{(ad)}$  a través de la ec. (II.34), produce efectos significativos en la región anódica (o la *hor*) de la curva  $I(\eta)$  (Fig. II.21a), y particularmente sobre  $I_{max}$ . En general, un incremento de  $K_T$  produce una disminución de  $\theta^\circ$  vía la ec. (II.34), lo cual conduce a menores valores de  $I_{max}$ . Asimismo, la *her* se ve mucho menos afectada por  $K_T$  para estos parámetros cinéticos, y sólo se observa un leve corrimiento de las curvas hacia valores de  $\eta$  más negativos al incrementar  $K_T$ . Por otro lado, como puede verse en la Fig. II.21b, la dependencia  $R_p(C_{H^+}^*)$  es muy sensible a  $K_T$  tanto en medio ácido (donde  $R_p$  crece al incrementarse el valor de  $K_T$ ) como en medio alcalino.

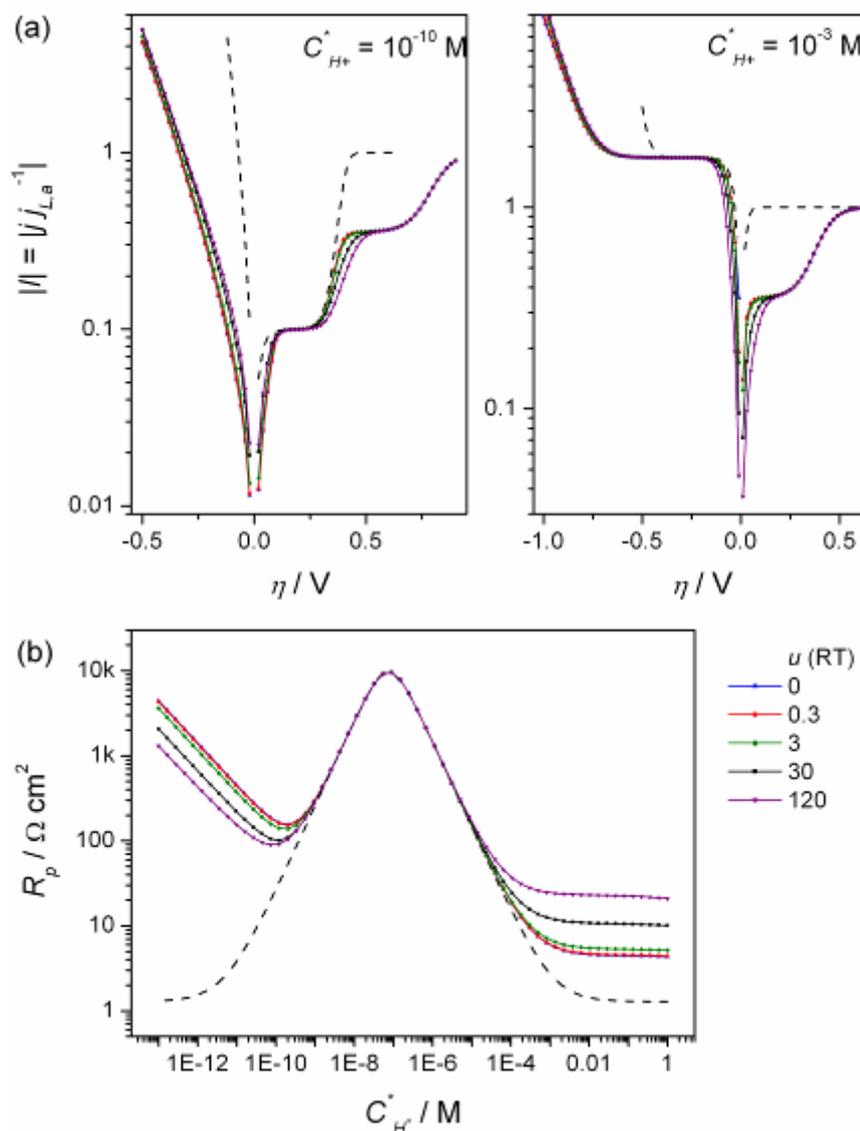
Finalmente, el efecto del parámetro  $u$  puede apreciarse en la Fig. II.22. Se verifica que la respuesta  $I(\eta)$  es sensible al valor de  $u$  en la *hor* a bajos valores de  $\eta$ , y en la *her*. No obstante, la *hor* a altos sobrepotenciales es poco sensible a  $u$ , lo cual es esperable ya que en estas condiciones el cubrimiento de  $H_{(ad)}$  tiende a 0.



**Figura II.21.** Efecto de  $K_T$  en las dependencias  $I(\eta)$  (a) y  $R_p(C_{H^+}^*)$  (b).  $j_{L,a} = 0,01 A cm^{-2}$ . Parámetros cinéticos constantes:  $k_{+V} = 7 \times 10^{-3}$ ;  $k_{+H} = 2 \times 10^{-5}$ ;  $k_{+T} = 1 \times 10^{-6}$  ( $k_{+i}$  en  $mol s^{-1} cm^{-2}$ ).  $u = 0$ . Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  y  $R_p^{dif}$  (líneas cortadas).

En medio ácido donde el  $H^+$  es el reactivo principal, un aumento del parámetro  $u$  va en detrimento de la velocidad de la HER, lo que conduce a un aumento de  $R_p$ . Este hecho es mucho más evidente cuando  $u > 1$ . La tendencia se invierte en medio alcalino donde el reactivo principal pasa a ser el

agua, ya que en estas condiciones un aumento de  $u$  produce una disminución de  $R_p$ , así como mayores valores de corriente a cada potencial.

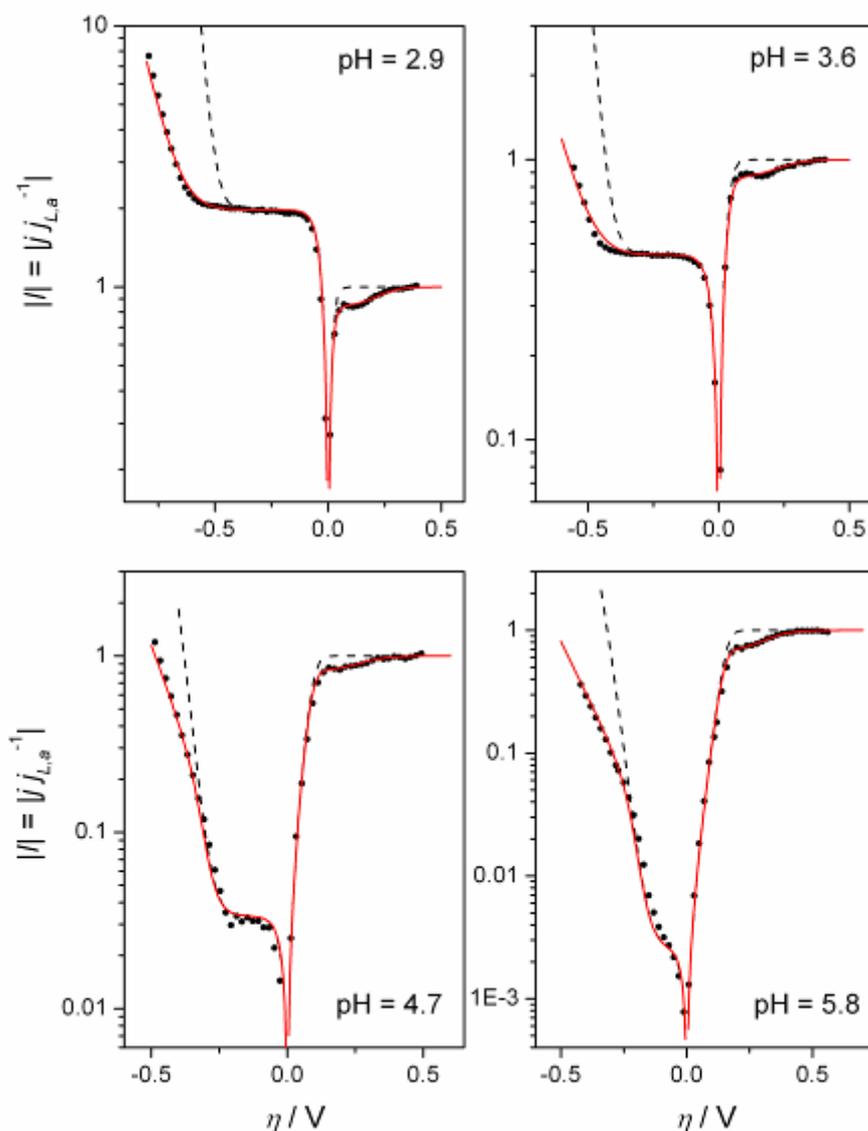


**Figura II.22.** Efecto de  $u$  en las dependencias  $I(\eta)$  (a) y  $R_p(C_{H^+}^*)$  (b).  $j_{L,a} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ . Parámetros cinéticos constantes:  $k_{+V} = 7 \times 10^{-3}$ ;  $k_{+H} = 2 \times 10^{-7}$ ;  $k_{+T} = 1 \times 10^{-6}$ ;  $K_T = 35$  ( $k_{+i}$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  y  $R_p^{dif}$  (líneas cortadas).

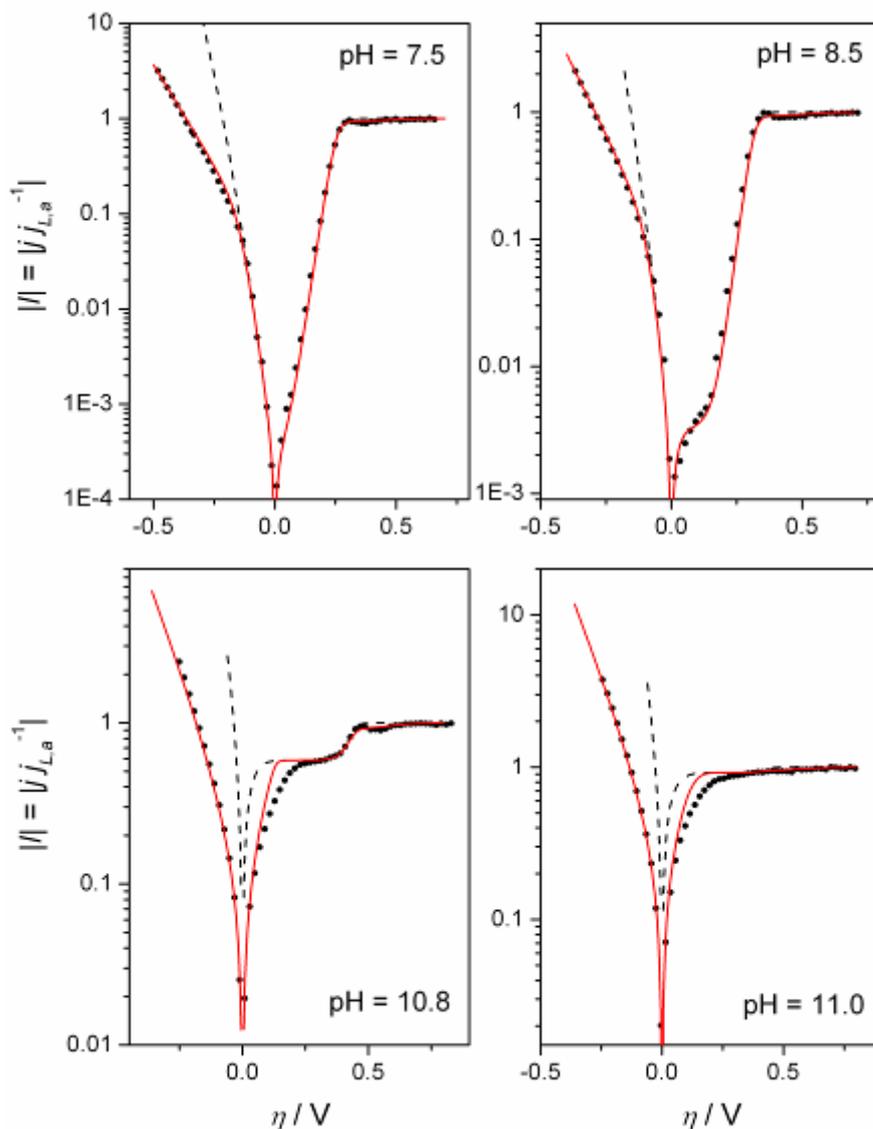
II.3.2. *Contraste modelo teórico vs. datos experimentales*II.3.2.1. Análisis de la dependencia  $j(\eta)$  en UMEs de Pt

Con el fin de contrastar las ecuaciones desarrolladas con la respuesta de un sistema cuya conducta está bastante bien conocida, se midieron las curvas experimentales  $j(\eta)$  en estado estacionario sobre UMEs discos de Pt en soluciones con diferentes valores de pH, tal como se describe en el Apéndice A. Un set completo de curvas  $I(\eta)$  medidas sobre un UME de Pt de radio  $r = 4,5 \mu\text{m}$  se muestra en la Fig. II.23 (soluciones ácidas) y en la Fig. II.24 (soluciones alcalinas). Estas curvas experimentales muestran las características previamente descritas relacionadas tanto al transporte de masa de las especies participantes como a la reacción de disociación de agua, así como también las contribuciones de la cinética. En tal sentido, se detectan las densidades de corriente constantes debidas a la difusión de  $\text{H}^+$  (catódica) y de  $\text{HO}^-$  (anódica) en los medios levemente ácidos y levemente alcalinos, respectivamente. Los valores de  $C_{\text{H}^+}^*$  (o  $C_{\text{HO}^-}^*$ ) que se calculan a partir de estas densidades de corriente mediante la ecuación de  $j_L$  correspondiente a un UME disco, es decir ec. (II.6) y Tabla II.1 (asumiendo valores reportados para  $D_{\text{H}^+}$  y  $D_{\text{HO}^-}$  [136]), coinciden con los valores de pH medidos con un electrodo de vidrio. Esto corrobora que las mismas corresponden a corrientes limitadas por la difusión de  $\text{H}^+$  y de  $\text{HO}^-$ , respectivamente. Asimismo, se observa que el incremento de corriente catódica debido a la descarga de agua se va corriendo hacia menores sobrepotenciales a medida que aumenta el pH, y pasa a ser la reacción dominante en soluciones neutras y alcalinas. También es posible observar los aspectos cinéticos principales de la reacción, tanto en la *hor* (presencia de  $j_{\text{max}} < j_{L,a}$ ) como en

la *her* (corrimiento del sobrepotencial para la descarga de agua respecto a la curva controlada por difusión).

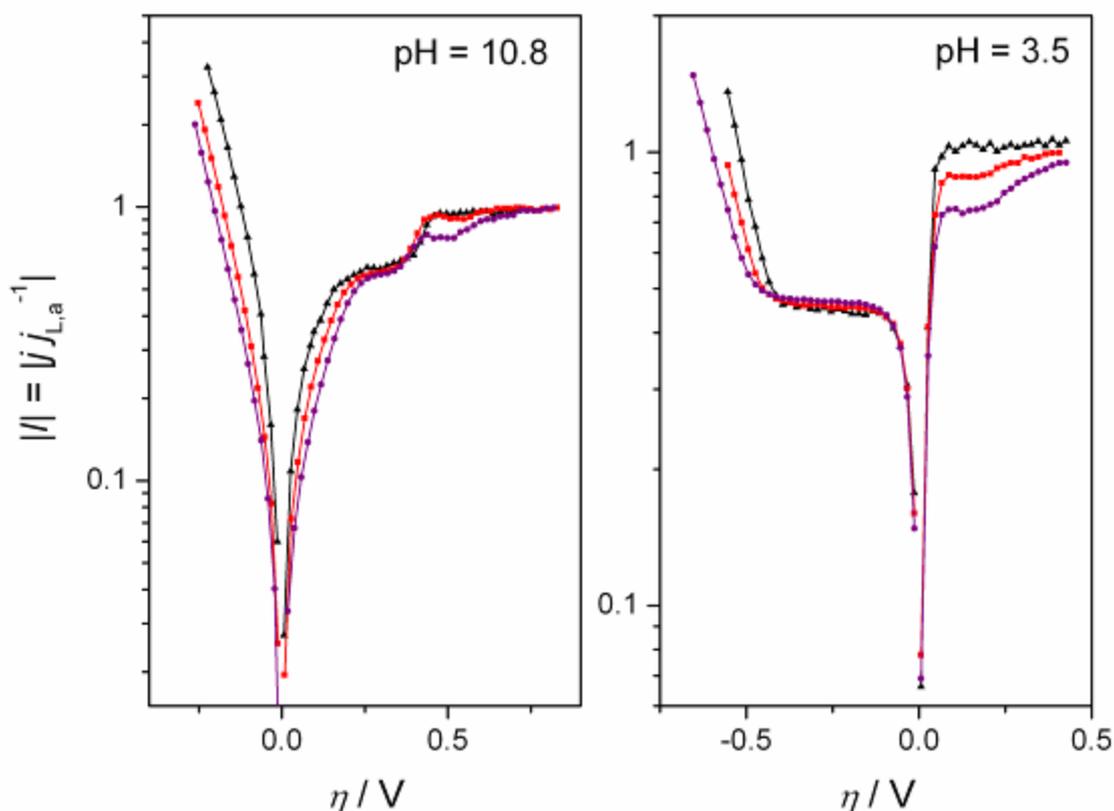


**Figura II.23.** Dependencias experimentales  $I(\eta)$  (símbolos) medidas sobre un UME disco de Pt ( $r = 4,5 \mu\text{m}$ ;  $j_{L,a} = 0,014 \pm 0.001 \text{ A cm}^{-2}$ ) en soluciones ácidas ( $\text{ClO}_4^- 0,2 \text{ M}$ ) y dependencias teóricas (líneas continuas) calculadas usando los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla II.2. Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  (líneas cortadas).



**Figura II.24.** Dependencias experimentales  $I(\eta)$  (símbolos) medidas sobre un UME disco de Pt ( $r = 4,5 \mu\text{m}$ ;  $j_{L,a} = 0,014 \pm 0.001 \text{ A cm}^{-2}$ ) en soluciones alcalinas ( $\text{ClO}_4^- 0,2 \text{ M}$ ) y dependencias teóricas (líneas continuas) calculadas usando los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla II.2. Se incluyen las dependencias de  $I^{dif}$  (líneas cortadas).

Asimismo, la Fig. II.25 ilustra los efectos de la velocidad de transporte de masa sobre estos dos aspectos, ya que en ella pueden verse curvas  $I(\eta)$  medidas en UMEs de Pt de diferentes tamaños.



**Figura II.25.** Dependencias experimentales  $I(\eta)$  medidas sobre UMEs discos de Pt de diferentes tamaños en soluciones alcalina y ácida ( $\text{ClO}_4^-$  0,2 M).  $r$  ( $\mu\text{m}$ ) /  $j_{L,a}$  ( $\text{A cm}^{-2}$ ): 12,5 / 0,005 (triángulos); 4,5 / 0,014 (cuadrados); 2,1 / 0,031 (círculos).

De un primer análisis cualitativo de estas gráficas, es claro que la velocidad de reacción de la HER sobre Pt disminuye a medida que el pH crece, pasando por un mínimo valor en condiciones cercanas al pH neutro, confirmando las predicciones teóricas del modelo. En general, a altos sobrepotenciales las curvas  $I(\eta)$  se separan claramente de las respuestas reversibles (líneas cortadas) en la *hor* a cualquier pH y en la descarga de agua. Sin embargo, aun cuando en condiciones neutras y casi neutras la HER es muy lenta, la respuesta  $I(\eta)$  casi no se separa de la curva

teórica reversible. Este hecho es un primer indicio muy fuerte que el análisis de las respuestas  $I(\eta)$  en condiciones casi neutras presenta dificultades no sólo desde un punto de vista experimental sino también en la posibilidad de extraer a partir de estas los parámetros cinéticos.

Los resultados experimentales mostrados en las Figs. II.23 y II.24 fueron correlacionados con las ecs. (II.22), (II.29) y (II.30), principalmente para corroborar si las dependencias teóricas pueden aproximar de una manera autoconsistente los datos experimentales medidos en Pt y con parámetros cinéticos razonables. Para ello, ya que no fue posible desarrollar un algoritmo que efectúe el ajuste por métodos no lineales de estas ecuaciones implícitas, la comparación entre curvas simuladas y parámetros experimentales fue realizada manualmente. En tal sentido, los parámetros cinéticos más relevantes ( $k_{+V}$ ,  $k_{+H}$ ,  $k_{+T}$  y  $K_T$ ) fueron variados sistemáticamente uno por vez hasta localizar la combinación que mejor reproduzca la curva  $I(\eta)$  completa. Algunos parámetros que a priori fueron considerados poco influyentes (tales como  $u$ ,  $\alpha$  y  $\lambda$ ) se mantuvieron en valores constantes aceptados para Pt ( $u = 0,3$  [98];  $\alpha = \lambda = 0,5$ ). Las curvas teóricas resultantes se muestran en las Figs. II.23 y II.24 como líneas continuas, y los parámetros cinéticos utilizados para calcular las mismas se presentan en la Tabla II.2. Se puede verificar que prácticamente en todos los casos analizados a los diferentes valores de pH el modelo desarrollado tiene una capacidad aceptable para describir las dependencias  $I(\eta)$  sobre todo el dominio analizado de  $\eta$ . Las constantes cinéticas que resultan del análisis independiente de cada curva son razonablemente similares. Probablemente el aspecto más remarcable que se evidencia de estos análisis

es el alto valor de  $k_{+V}$  requerido para describir apropiadamente la dependencia  $I(\eta)$  en la *her* sobre el dominio de  $\eta$  donde ocurre la descarga de agua. No menos importante es la fuerte sensibilidad de la *hor* al valor de  $k_{+T}$  relativo al de  $k_{+H}$  y al de  $j_{L,a}$ .

**Tabla II.2.** Parámetros cinéticos utilizados para calcular las dependencias  $I(\eta)$  mostradas en las Figs. II.23 y II.24 y correspondientes valores de  $v_i^e$ ,  $\theta^e$  y  $j^o$  calculados con la ecs. (II.31)-(II.34) y (II.42) ( $k_{+i}$  y  $v_i^e$  en  $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ).  $u$  (RT) = 0,3;  $\alpha = \lambda = 0,5$ .

pH	$k_{+V}$ ( $v_V^e$ )	$k_{+H}$ ( $v_H^e$ )	$k_{+T}$ ( $v_T^e$ )	$K_T$ ( $\theta^e$ )	$j^o$ (A $\text{cm}^{-2}$ )
2.9	$3,65 \times 10^{-3}$ ( $1,2 \times 10^{-4}$ )	$0,81 \times 10^{-5}$ ( $6,0 \times 10^{-9}$ )	$8,21 \times 10^{-4}$ ( $4,0 \times 10^{-7}$ )	2002 (0,022)	0,078
3.6	$1,90 \times 10^{-3}$ ( $3,0 \times 10^{-5}$ )	$0,99 \times 10^{-5}$ ( $4,0 \times 10^{-9}$ )	$7,15 \times 10^{-4}$ ( $4,5 \times 10^{-7}$ )	1544 (0,025)	0,085
4.7	$2,21 \times 10^{-3}$ ( $9,5 \times 10^{-6}$ )	$1,03 \times 10^{-5}$ ( $9,0 \times 10^{-10}$ )	$3,73 \times 10^{-4}$ ( $1,5 \times 10^{-7}$ )	2430 (0,021)	0,028
5.8	$0,92 \times 10^{-3}$ ( $1,1 \times 10^{-6}$ )	$1,74 \times 10^{-5}$ ( $6,0 \times 10^{-10}$ )	$2,53 \times 10^{-4}$ ( $2,0 \times 10^{-7}$ )	1226 (0,028)	0,029
7.5	$2,08 \times 10^{-3}$ ( $3,5 \times 10^{-7}$ )	$1,64 \times 10^{-5}$ ( $1,0 \times 10^{-10}$ )	$7,27 \times 10^{-4}$ ( $9,0 \times 10^{-7}$ )	776 (0,035)	0,029
8.5	$2,65 \times 10^{-3}$ ( $1,4 \times 10^{-7}$ )	$1,81 \times 10^{-5}$ ( $4,2 \times 10^{-11}$ )	$5,56 \times 10^{-4}$ ( $9,1 \times 10^{-7}$ )	590 (0,040)	0,0013
10.8	$2,74 \times 10^{-3}$ ( $1,1 \times 10^{-8}$ )	$8,05 \times 10^{-5}$ ( $1,1 \times 10^{-11}$ )	$8,81 \times 10^{-4}$ ( $8,0 \times 10^{-7}$ )	1064 (0,031)	0,00102
11.0	$7,84 \times 10^{-3}$ ( $2,5 \times 10^{-8}$ )	$17,3 \times 10^{-5}$ ( $2,0 \times 10^{-11}$ )	$6,46 \times 10^{-4}$ ( $7,9 \times 10^{-7}$ )	776 (0,035)	0,00228

Los correspondientes valores de velocidades de equilibrio de cada etapa ( $v_i^e$ ), y las respectivas densidades de corriente de intercambio de la HER ( $j^o$ ),

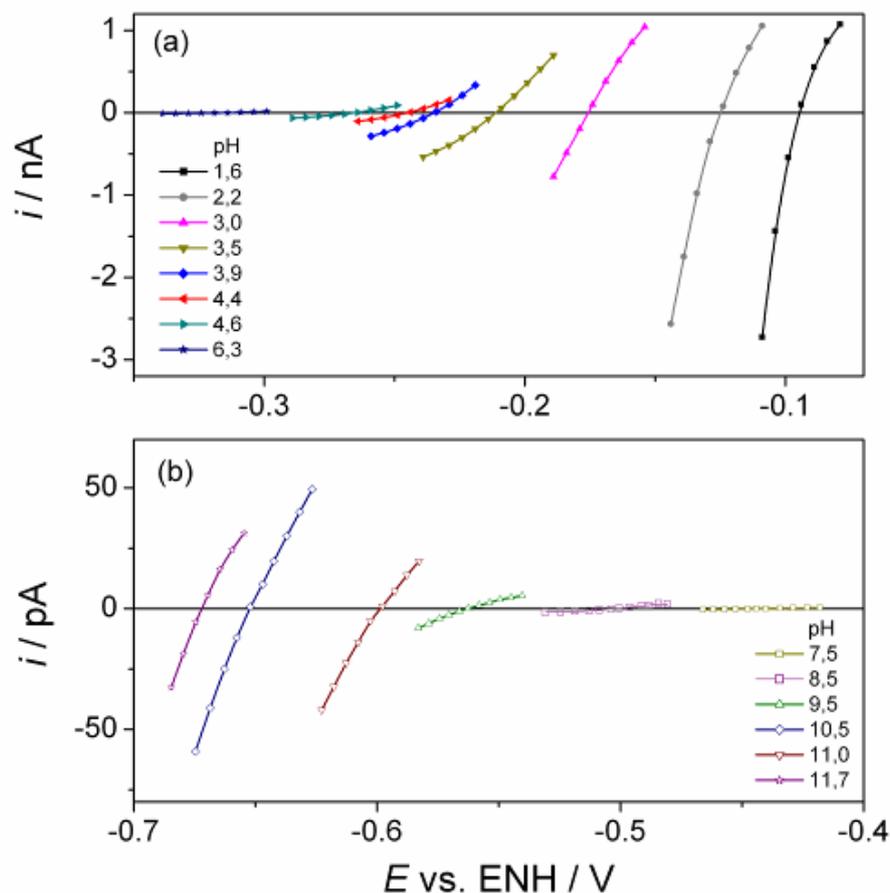
fueron calculados con las ecs. (II.31)-(II.34) y (II.42), respectivamente. Los valores de  $j^0$  son del orden de los reportados previamente para Pt policristalino medidos en condiciones de altas velocidades de transporte de masa [95], y varían desde aproximadamente  $0,08 \text{ A cm}^{-2}$  en medio ácido a cerca de  $0,001 \text{ A cm}^{-2}$  en medio alcalino, lo cual también es un hecho previamente observado [134].

Sin embargo puede observarse en las dos últimas gráficas de la Fig. II.24 que en realidad las ecuaciones fallan a la hora de reproducir parte de las curvas  $I(\eta)$  medidas en soluciones alcalinas. En tal sentido, la región de la *hor* a bajos sobrepotenciales no puede ser seguida apropiadamente por el modelo a menos que se utilicen parámetros cinéticos muy diferentes, lo que vuelve inconsistente el análisis. Estas condiciones corresponden a la oxidación de  $\text{H}_2$  a agua, y el efecto neto es que la pendiente de la curva experimental tiende a ser mayor a la teórica antes que la curva alcance la corriente constante por difusión de  $\text{HO}^-$ . Tal efecto no podría ser explicado con una variación ni del parámetro  $u$  (ver Fig. II.22), ni de los coeficientes  $\alpha$  y  $\lambda$ . Si bien es posible que ocurra un cambio real de la superficie del electrodo en estas condiciones respecto a la verificada en medio ácido, por ejemplo por verificarse un cambio del potencial zeta, es más probable que la discrepancia se deba a una sobresimplificación del modelo. Más precisamente, es posible que las desviaciones debidas a alguna de las suposiciones realizadas (por ejemplo que la reacción de disociación de agua opera en equilibrio) se hagan más evidentes en medio alcalino.

#### II.3.2.2. Análisis de la dependencia $R_p(C_{H^+}^*)$ en UMEs de Pt

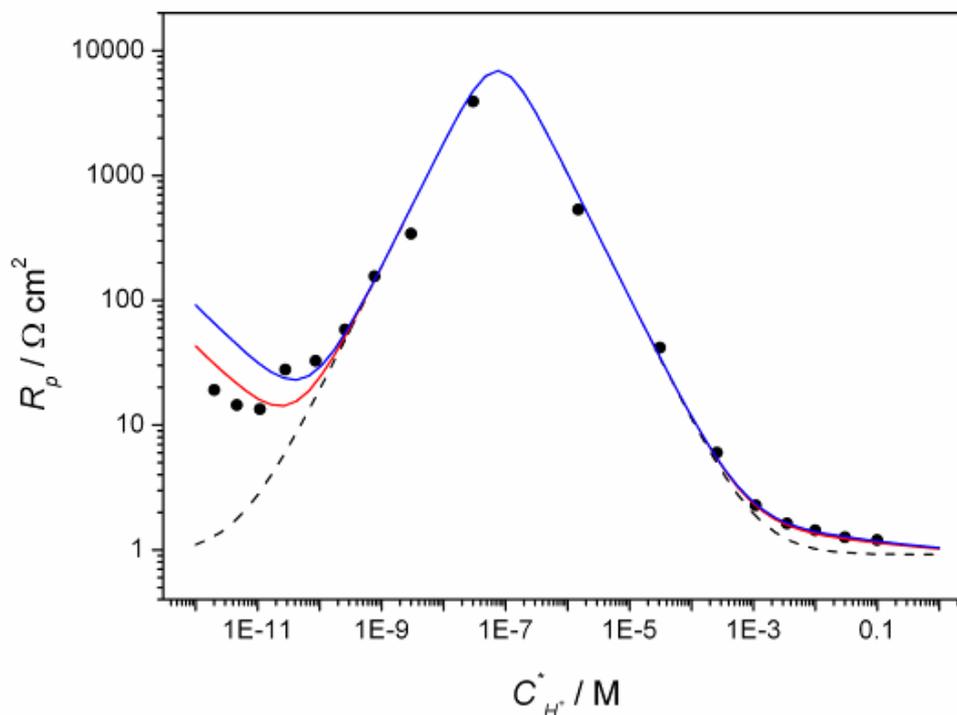
Con el mismo objetivo anterior de analizar las dependencias teóricas respecto a la respuesta de un sistema conocido, en este caso  $R_p(C_{H^+}^*)$ , se midieron las curvas

experimentales  $i(\eta)$  en estado estacionario alrededor del potencial de equilibrio ( $-0,05 \text{ V} \leq \eta \leq 0,05 \text{ V}$ ) sobre UMEs discos de Pt en soluciones con diferentes valores de pH. Algunas de estas curvas se muestran en la Fig. II.26.



**Figura II.26.** Dependencias  $i(E)$  medidas alrededor del potencial de equilibrio sobre un UME de Pt ( $r = 4,5 \mu\text{m}$ ) en soluciones de  $\text{ClO}_4^-$   $0,2 \text{ M}$  con diferentes pHs. Potenciales referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Las mismas fueron ajustadas con un polinomio, calculándose  $R_p$  como la derivada de esta función en  $\eta = 0$ . Los valores resultantes de  $R_p$  se grafican en función de  $C_{H^+}^*$  en la Fig. II.27. Esta dependencia experimental muestra las características previamente descritas en las simulaciones teóricas, es decir un crecimiento de  $R_p$  con el pH pasando por un máximo en soluciones de pH cercanos al neutro.



**Figura II.27.** Dependencia  $R_p(C_{H^+}^*)$  medida sobre un UME de Pt ( $r = 4,5 \mu\text{m}$ ,  $j_{L,a} = 0,014 \pm 0,001 \text{ A cm}^{-2}$ ) en soluciones de  $\text{ClO}_4^-$   $0,2 \text{ M}$  (símbolos). Las líneas continuas son dependencias teóricas calculadas con valores medios de las constantes cinéticas presentadas en Tabla II.2 ( $k_{+V} = 3 \times 10^{-3}$ ;  $k_{+H} = 3.3 \times 10^{-5}$ ;  $k_{+T} = 6.8 \times 10^{-4}$ ) y adoptando  $K_T = 4900$  y  $u = 0$  (línea continua azul) o  $K_T = 2 \times 10^5$  y  $u = 20$  (línea continua roja). Se incluye la dependencia  $R_p^{dif}(C_{H^+}^*)$  (líneas cortadas).

Bajo estas condiciones de transporte de masa ( $j_{L,a} = 0,014 \text{ A cm}^{-2}$ ), los valores experimentales de  $R_p$  en medio ácido ( $C_{H^+}^* > 10^{-3} \text{ M}$ ) se separan en una cantidad apreciable de los correspondientes valores de  $R_p^{dif}$ . En el otro extremo de pH, los valores de  $R_p$  medidos son al menos un orden de magnitud mayores a los correspondientes valores de  $R_p^{dif}$  en soluciones alcalinas ( $C_{H^+}^* < 10^{-9} \text{ M}$ ). Sin embargo, en el

rango de  $C_{H^+}^*$  comprendido entre  $10^{-3}$  M y  $10^{-9}$  M, los valores experimentales de  $R_p$  crecen hasta casi cuatro órdenes de magnitud debido al aumento de  $R_p^{dif}$  en este dominio de pH. Por las magnitudes de las corrientes medidas para obtener los valores de  $R_p$  en estas condiciones (del orden de los picoamperes), la exactitud de los mismos tiene una gran incertidumbre. Este hecho, sumado a que es esperable que el valor medido sea casi puramente difusional, indican que el análisis de la dependencia  $R_p(C_{H^+}^*)$  en este rango de pH no tiene utilidad para la determinación de parámetros cinéticos.

Asimismo, en coincidencia con lo observado del análisis de las dependencias  $j(\eta)$ , se verifica que la dependencia experimental completa  $R_p(C_{H^+}^*)$  no puede ser correlacionada apropiadamente utilizando un único set de constantes. En tal sentido, si bien al utilizar un valor medio de los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste  $I(\eta)$  se logra reproducir la dependencia  $R_p(C_{H^+}^*)$  en medios ácidos (línea punteada azul en la Fig. II.27), los valores de  $R_p$  medidos en medio alcalino son mucho menores que los esperables. La correlación puede mejorarse si se ajusta el parámetro  $u$  (línea continua roja en la Fig. II.27), aunque esto conduce a valores sin sentido del mismo. Esta evidencia nuevamente señala una posible falencia del modelo para reproducir con exactitud la respuesta experimental en el dominio de pH alcalino.

### II.3.3. Sumario y consideraciones para futuros análisis

Antes de utilizar el modelo desarrollado para el análisis de la HER sobre UMEs de cualquier otro material, es importante resumir las principales observaciones del análisis previo. En tal sentido, el modelo describe las dependencias  $j(\eta)$  y  $R_p(C_{H^+}^*)$  sobre el rango completo de pH, incluyendo medios neutros, levemente ácidos y levemente

alcalinos. Este se basa en una descripción de la HER a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel, con  $H^+$  como único reactivo (*her*) o producto (*hor*), independientemente del pH y del potencial, e incluyendo el equilibrio de disociación del agua. Se demostraron algunas particularidades que pueden ser explotadas para efectuar un cálculo más preciso de las constantes cinéticas al usar UMEs, como también algunas limitaciones, las que se resumen a continuación:

- Se verificó una fuerte sensibilidad de la dependencia  $j(\eta)$  a la constante cinética de la etapa de Volmer ( $k_{+V}$ ) en el dominio de  $\eta$  donde ocurre la descarga de agua. De ahí que el análisis de esta porción de la respuesta puede conducir a valores precisos de este parámetro.

- La dependencia  $j(\eta)$  en la *hor* está fuertemente afectada por los valores relativos de los parámetros de Tafel ( $k_{+T}$  y  $K_T$ ) respecto a los de Heyrovsky ( $k_{+H}$ ), como también por el valor de  $u$ , ya que se define una densidad de corriente máxima significativamente menor a  $j_{L,a}$ . De ahí que el análisis de esta parte de la curva puede conducir a valores muy precisos de estos parámetros.

- A los fines del cálculo cinético, el análisis de la dependencia  $R_p(C_{H^+}^*)$  sólo es útil en soluciones ácidas ( $C_{H^+}^* > 10^{-3}$  M) y alcalinas ( $C_{H^+}^* < 10^{-10}$  M). Esto se debe a que en condiciones cercanas a la neutralidad los valores de  $R_p$  se hacen casi idénticos a los valores controlados por difusión, aun en condiciones de muy altas velocidades de transporte de masa. Sumado a ello, por tratarse de valores muy altos, su medición es muy susceptible a errores en la lectura de tan bajas corrientes.

- Si bien las ecuaciones desarrolladas describen satisfactoriamente bien las dependencias  $j(\eta)$  (tanto en la *hor* como en la *her*) y  $R_p(C_{H^+}^*)$  medidas sobre UMEs de Pt en

medios ácidos y neutros, se detectaron ciertos problemas en medios alcalinos. Más precisamente, se verificó que el modelo no es capaz de reproducir parte de la *hor* en condiciones donde la disociación de agua es importante. Esto sugiere que la aproximación efectuada para modelar esta reacción (asumida en equilibrio) puede no ser válida en estas condiciones. Más aun, la dependencias  $R_p(C_{H^+}^*)$  en medio alcalino y en medio ácido no son autoconsistentes. Ante estas evidencias, el modelo teórico desarrollado aun debe ser mejorado para su aplicación en condiciones alcalinas.

#### **II.4. Análisis cinético de la HER en UMEs de Rodio e Iridio**

Tal como se ha detallado en la sección anterior, en esta Tesis se desarrolló un formalismo teórico que expande la aplicabilidad de los modelos actuales para interpretar la HER a partir de dependencias completas  $j(\eta, C_{H^+}^*)$  y  $R_p(C_{H^+}^*)$ . No obstante, el análisis experimental de la HER sobre Rh e Ir se enfocó en datos obtenidos en medio fuertemente ácido ( $H_2SO_4$  0,5 M), y poniendo especial énfasis en el análisis de la *hor*. Como se detallará más adelante, esta situación representa un caso particular simplificado de las ecuaciones desarrolladas, y constituye un buen punto de partida para entender la conducta de la HER sobre estos dos metales.

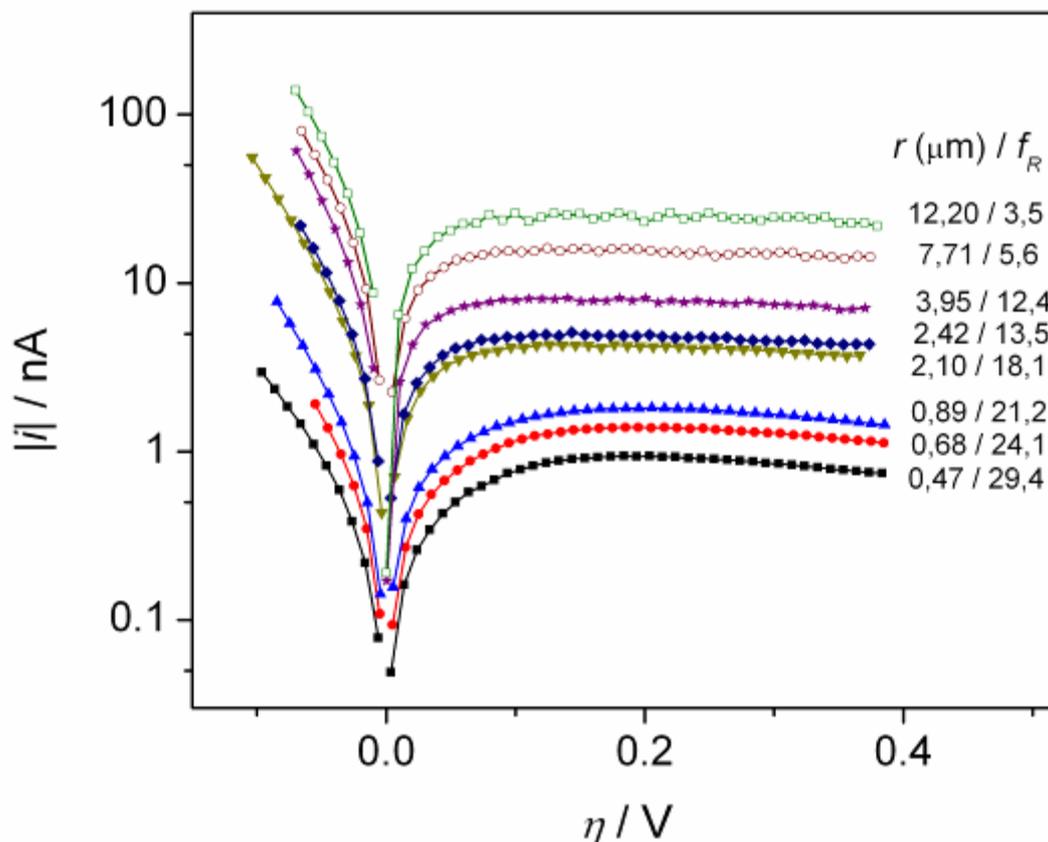
##### *II.4.1. HER sobre Rh en medio fuertemente ácido*

###### *II.4.1.1. Análisis de curvas de polarización*

**\* Datos experimentales:** En la Fig. II.28 se muestran dependencias experimentales  $i(\eta)$  medidas tal como se indica

en el Apéndice A, en estado estacionario sobre UMEs discos de diferentes tamaños de Rh electrodepositado sobre Au. En ellas se puede apreciar que en dirección anódica (*hor*) la corriente alcanza un valor constante ( $i_{hor}$ ) sobre un intervalo de  $\eta$  entre 0,1 y 0,35 V, el cual se hace más estrecho al disminuir el tamaño del electrodo. No obstante, a potenciales mayores la corriente de la *hor* decae. Esta conducta también fue observada en otros metales como platino [146] y rutenio [147], y se asigna a la inhibición de los sitios por electro-oxidación. Si bien el modelo cinético completo que incluye este efecto ha sido ya desarrollado [146,147] y podría utilizarse para efectuar los ajustes, se enfocó la atención del análisis en el intervalo de  $\eta$  donde la *hor* ocurre sobre el metal libre de óxido ( $\eta < 0,25$  V).

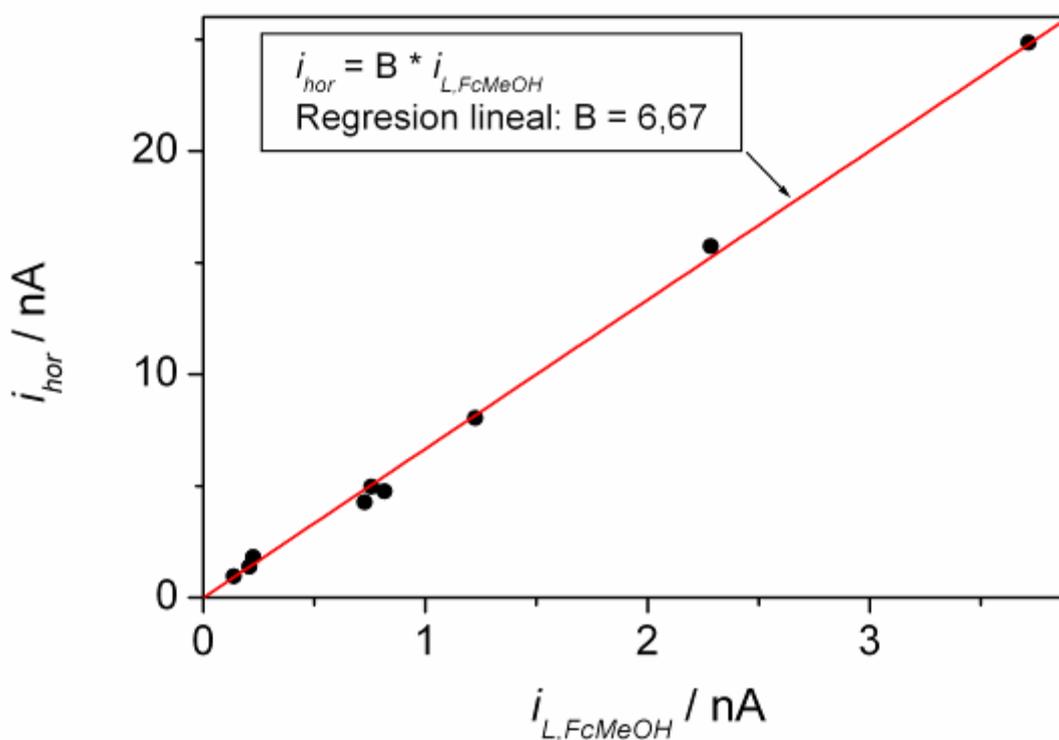
Por otra parte, en la región de la *her* es posible llegar a valores de  $\eta$  no más catódicos que -0,1 V, ya que aproximadamente desde este valor se verifica la formación de burbujas, particularmente en los UMEs de mayores tamaños. De ahí que el análisis completo de la HER sobre estos UMEs se llevó a cabo en el intervalo  $-0,1$  V  $< \eta < 0,25$  V.



**Figura II.28.** Curvas de polarización  $i(\eta)$  para la HER medidas sobre UMEs de Rh electrodepositados sobre discos de Au. Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{H}_2$  (1 atm).

La corriente constante observada en la *hor* puede ser asignada a la corriente límite difusional de  $\text{H}_2$  (es decir  $i_{L,a}$ ), aunque esto debe ser corroborado ya que se ha visto que la *hor* puede también establecer una corriente máxima ( $i_{max}$ ) con contribuciones difusionales y cinéticas [85,98] según las ecs. (II.43) y (II.44). Para verificar este hecho se comparó el valor de  $i_{hor}$  con el correspondiente valor de corriente límite para la oxidación de FcMeOH ( $i_{L,FcMeOH}$ ) medido a partir de voltogramas en FcMeOH 1 mM. La dependencia obtenida se muestra en la Fig. II.29, donde puede observarse que existe una dependencia lineal con ordenada nula, cuya pendiente podría dar indicios de la

naturaleza de  $i_{hor}$ . En tal sentido, la pendiente obtenida en este caso ( $B = 6,67$ ) es muy cercana al valor teórico calculado asumiendo un origen difusional para  $i_{hor}$ . En este caso, se comprueba que  $B = 2D_{H_2}C_{H_2}^*/(D_{FcMeOH}C_{FcMeOH}^*) = 7,02$ , que resulta de tomar valores reportados para  $D_i$  y  $C_{H_2}^*$  (1 atm) [136]. Esta evidencia es un indicio muy fuerte que el valor de corriente constante detectado en la *hor* corresponde a la corriente límite difusional de  $H_2$  ( $i_{hor} = i_{L,a}$ ).



**Figura II.29.** Relación entre los valores de corrientes constantes  $i_{hor}$  ( $P_{H_2} = 1$  atm) y los valores  $i_{L,FcMeOH}$  (FcMeOH 1 mM) medidas sobre cada UME de Rh.

**\* Ajuste de datos:** Las dependencias  $i(\eta)$  mostradas en la Fig. II.28 fueron ajustadas con las ecs. (II.45) y (II.46), resultantes de la resolución del mecanismo de la HER. Las mismas surgen de reacomodar las ecs. (II.22), (II.29) y (II.30) en las condiciones utilizadas, es decir  $c_{H^+} \cong 1$  (invariante por la alta acidez). Cabe remarcar que

en el caso de analizar un electrodo cuyo  $f_R \neq 1$ , es decir donde el área real ( $A_R$ ) es distinta al área geométrica ( $A_g$ ), se verifica que  $c_{H_2} = 1 - (j/j_{L,a})$ , donde tanto  $j$  como  $j_{L,a}$  se refieren a  $A_g$  [148]. Asimismo, al igualar las ecs. (II.29) y (II.30) surge la dependencia implícita  $\theta(\eta)$  dada por la ec. (II.46).

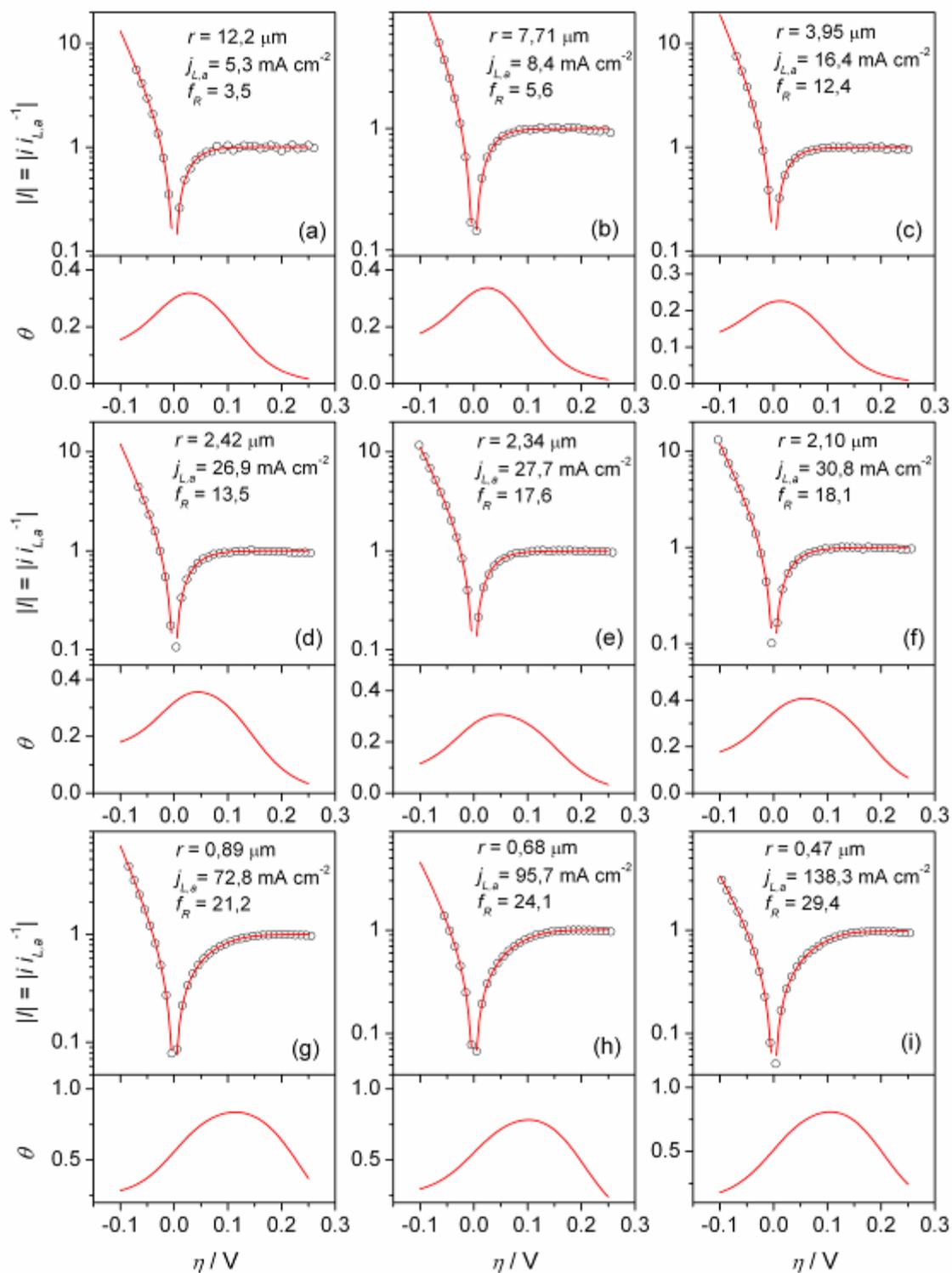
$$I = \frac{i}{i_{L,a}} = \frac{j}{j_{L,a}} = \frac{\left( \frac{f_R v_V^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{u(\theta - \theta^e)} - \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-f \eta} \right] + \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{F} + \left( \frac{f_R v_H^e}{j_{L,a}} \right) \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha f \eta}}{\left( \frac{f_R v_H^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} \left[ \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (II.45)$$

Es importante notar que, tal como están reordenadas las ecs. (II.45) y (II.46), el ajuste de las curvas experimentales con las mismas es independiente del valor de  $A_R$  (o de  $f_R$ ), ya que tal ajuste conduce a velocidades de equilibrio aparentes ( $v_{i,ap}^e$ ) que incluyen el efecto de  $f_R$  y  $j_{L,a}$  según  $v_{i,ap}^e = f_R v_i^e / j_{L,a}$ . No obstante,  $f_R$  es absolutamente necesario para calcular cada valor de  $v_i^e$  a partir de los valores de  $v_{i,ap}^e$  determinados de los ajustes.

$$\begin{aligned}
& 2 \left( \frac{f_R V_T^e}{j_{L,a}} \right) \left[ e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - e^{(2-\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + \\
& + \left[ \left( \frac{f_R V_H^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} + \left( \frac{f_R V_V^e}{j_{L,a}} \right) e^{-(1-\alpha)f \eta} \right] \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) - \\
& - \left[ \left( \frac{f_R V_H^e}{j_{L,a}} \right) e^{-(1-\alpha)f \eta} + \left( \frac{f_R V_V^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} \right] e^{u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \\
& + 2F \left( \frac{f_R V_T^e}{j_{L,a}} \right) \left[ \left( \frac{f_R V_H^e}{j_{L,a}} \right) e^{-(1-\alpha)f \eta} + \left( \frac{f_R V_V^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} \right] e^{(1-2\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \\
& + 2F \left( \frac{f_R V_T^e}{j_{L,a}} \right) \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \left[ \left( \frac{f_R V_V^e}{j_{L,a}} \right) e^{-2\lambda u(\theta - \theta^e)} e^{-(1-\alpha)f \eta} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - \right. \\
& - \left. \left( \frac{f_R V_H^e}{j_{L,a}} \right) e^{\alpha f \eta} e^{2(1-\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + 2F \left( \frac{f_R V_V^e}{j_{L,a}} \right) \left( \frac{f_R V_H^e}{j_{L,a}} \right) \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \times \\
& \times \left[ e^{-(1-2\alpha)f \eta} e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) - e^{2\alpha f \eta} e^{(1-\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] = 0
\end{aligned}$$

(II.46)

Al utilizar estas ecuaciones sobre los datos  $i(\eta)$  previamente mostrados se obtienen los ajustes que se presentan en la Fig. II.30 (líneas). Las curvas experimentales (símbolos) están normalizadas respecto al valor de  $i_{L,a}$ , cuya naturaleza puramente difusional fue previamente verificada. En los mismos, los únicos parámetros que no fueron ajustados son los coeficientes  $\alpha$  y  $\lambda$ , asumidos igual a 0,5. Asimismo, los valores de  $j_{L,a}$  indicados en cada gráfica fueron calculados como  $j_{L,a} = i_{L,a}/A_g$ , donde  $A_g = \pi r^2$  (siendo  $r$  estimado como se detalló en la Sección II.2.3.1.). En la Fig. II.30 también se incluye junto a cada ajuste la dependencia  $\theta(\eta)$  simulada con los parámetros provenientes de los ajustes. Los parámetros cinéticos resultantes, así como cada valor de  $R_p^0$  calculado a partir de estos mediante la ec. (II.39), se muestran en la Tabla II.3.



**Figura II.30.** Ajustes de curvas  $I(\eta)$  para la HER medidas sobre UMEs de Rh de diferentes radios indicados en cada gráfica. Se incluyen las dependencias  $\theta(\eta)$  simuladas. Los parámetros cinéticos resultantes se dan en la Tabla II.3.

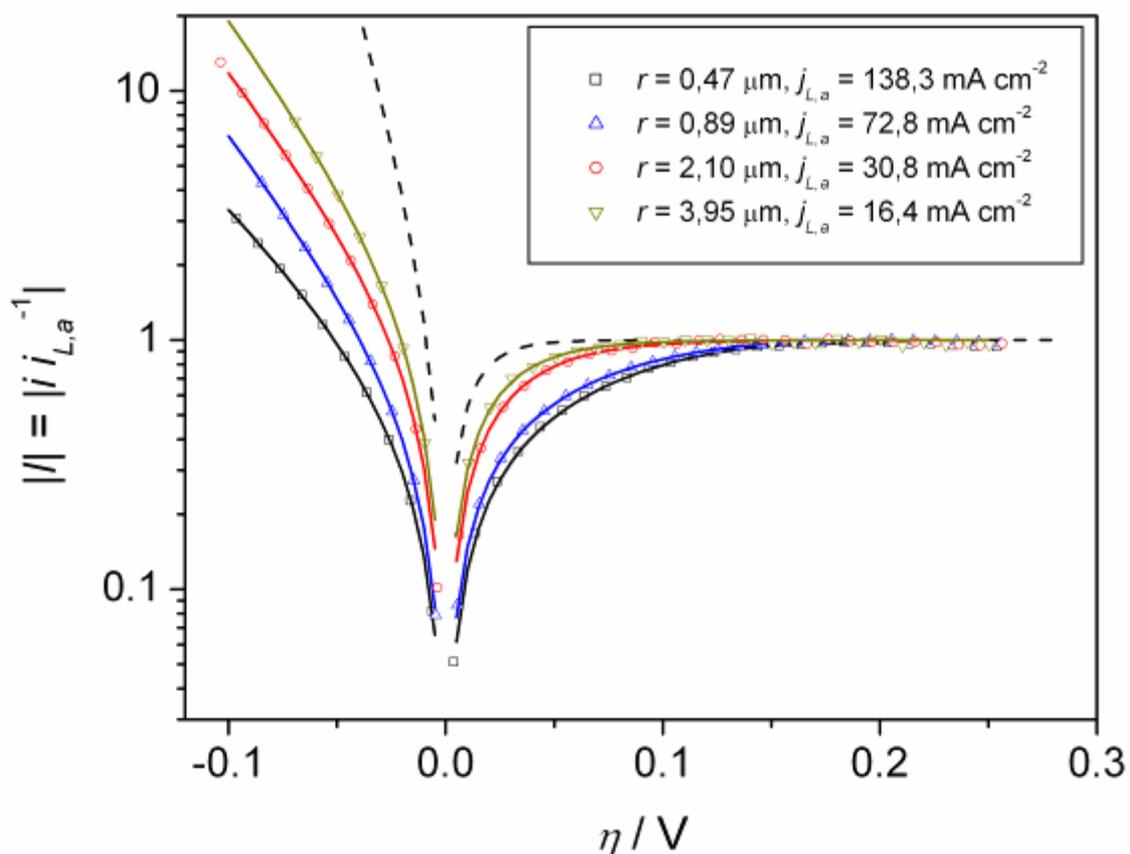
Por otra parte, la Fig. II.31 presenta algunas de estas curvas superpuestas en la misma gráfica, con el fin de remarcar el efecto del aumento de la velocidad de transporte de masa en la respuesta  $i(\eta)$ . Si bien esta variación es claramente observable, debe mencionarse que el aumento de  $f_R$  que se da al disminuir  $r$  (que se discute en la Sección II.2.3.2.) atenúa tal efecto [88,<sup>148</sup>].

**Tabla II.3.** Parámetros cinéticos resultantes de los ajustes de la HER sobre Rh mostrados en la Fig. II.30.  $v_i^e$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ,  $u$  en unidades de RT,  $R_p^\circ$  en  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $j^\circ$  en  $\text{A cm}^{-2}$ .

	$v_V^e$	$v_H^e$	$v_T^e$	$\theta^e$	$u$	$R_p^\circ$	$j^\circ$
(a)	$9,49 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$4,67 \times 10^{-9}$	0,301	0,005	13,5	$1,012 \times 10^{-3}$
(b)	$1,194 \times 10^{-9}$	$1,32 \times 10^{-7}$	$4,49 \times 10^{-9}$	0,322	0,026	13,3	$1,026 \times 10^{-3}$
(c)	$9,67 \times 10^{-10}$	$1,35 \times 10^{-7}$	$4,41 \times 10^{-9}$	0,224	0,023	14,0	$0,973 \times 10^{-3}$
(d)	$6,79 \times 10^{-10}$	$1,28 \times 10^{-7}$	$5,30 \times 10^{-9}$	0,319	0,070	13,0	$1,065 \times 10^{-3}$
(e)	$4,32 \times 10^{-10}$	$1,56 \times 10^{-7}$	$4,87 \times 10^{-9}$	0,272	0,023	14,1	$0,962 \times 10^{-3}$
(f)	$3,11 \times 10^{-10}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$5,06 \times 10^{-9}$	0,346	0,022	14,3	$0,963 \times 10^{-3}$
(g)	$1,45 \times 10^{-10}$	$2,14 \times 10^{-7}$	$4,78 \times 10^{-9}$	0,566	0,338	14,7	$0,909 \times 10^{-3}$
(h)	$3,58 \times 10^{-10}$	$0,82 \times 10^{-7}$	$5,30 \times 10^{-9}$	0,552	0,885	14,8	$0,966 \times 10^{-3}$
(i)	$3,57 \times 10^{-10}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$4,98 \times 10^{-9}$	0,513	0,640	14,4	$0,957 \times 10^{-3}$

También se verifica que la respuesta difusional pura (línea punteada) calculada con la ec. (II.40) se separa notoriamente de las medidas realizadas en todos los electrodos de Rh. Por otra parte, cabe resaltar que, a diferencia de lo observado sobre Pt (por ej. en las refs. [86-88,95,148] y en la Fig. II.25 de este trabajo), un aumento de  $j_{L,a}$  no produce la aparición de un hombro en la respuesta  $i(\eta)$  anódica. Más allá de los valores obtenidos de los parámetros, esto ya es un fuerte indicio que las

contribuciones de cada ruta de reacción son muy diferentes en este metal respecto al Pt.



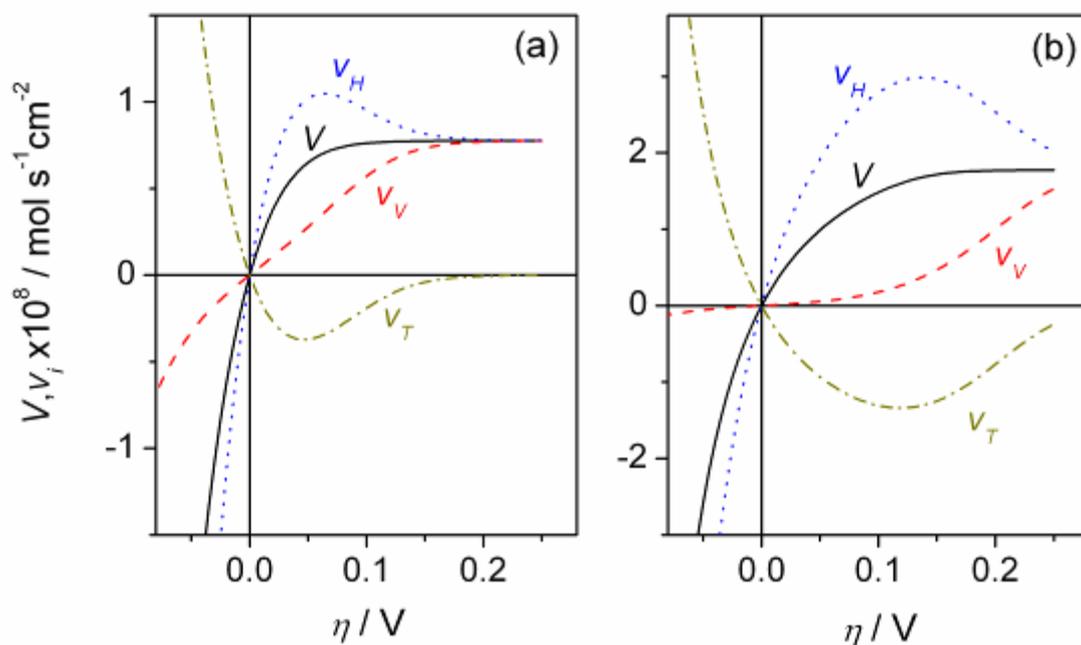
**Figura II.31.** Curvas  $I(\eta)$  experimentales (símbolos) y teóricas (líneas), superpuestas para apreciar el efecto de  $j_{L,a}$ . La línea punteada muestra la respuesta difusional pura.

Al analizar los valores de los parámetros cinéticos obtenidos, puede decirse que en realidad, las diferencias del comportamiento del Rh frente a la HER respecto al Pt son notorias. Por una parte, globalmente la HER es mucho más lenta en Rh, lo que se comprueba al comparar los valores de  $R_p^\circ$  (y de  $j^\circ$ ), que son casi dos órdenes de magnitud mayores (y menores en el caso de  $j^\circ$ ) en Rh. Esto parece ser consecuencia de una drástica disminución de las

velocidades de equilibrio de las etapas de Volmer ( $\sim 10^{-10}$  en Rh contra  $\sim 10^{-5}$  en Pt) y de Tafel ( $\sim 10^{-9}$  en Rh contra  $\sim 10^{-6}$  en Pt), aun cuando la velocidad de la etapa de Heyrovsky es algo mayor en Rh. Cabe destacar la repetitividad de los valores de  $v_H^e$  y  $v_T^e$  obtenidos en los ajustes, aunque los valores de  $v_V^e$  obtenidos se dispersan en un rango mayor (casi un orden de magnitud). Por otra parte, los valores de  $\theta^e$  resultantes en general fueron altos, aunque también se observó una dispersión excesiva en las magnitudes de este parámetro ( $0,22 < \theta^e < 0,57$ ). La misma situación ocurre con el valor de  $u$ , que varía desde números muy pequeños en los UMEs de mayor tamaño hasta cerca de 0,9 en los UMEs de menor radio. La sensibilidad de las curvas al parámetro  $u$  es mucho mayor en estos últimos, de manera que es probable que el valor de  $u$  sea del orden de 0,3 - 0,9.

Es sumamente interesante analizar las contribuciones de las velocidades de cada una de las etapas elementales ( $v_i$ ) a la velocidad de la HER ( $V$ ). Así, la Fig. II.32 muestra las dependencias simuladas  $v_i(\eta)$  para dos de los UMEs de Rh (de diferentes tamaños) previamente analizados. Notar que estas velocidades son relativas al área real de cada electrodo. La característica más llamativa es que, para los valores de parámetros cinéticos determinados, mientras la etapa de Heyrovsky es el motor principal de la reacción global, la etapa de Tafel procede en dirección opuesta y resta eficiencia a la reacción. Esto ocurre porque al ser esta última una etapa química, su velocidad queda establecida por los valores de cubrimiento de H(ad) y de  $C_{H_2}$  respecto a los de equilibrio. Esta conclusión marca un aspecto muy trascendente para el diseño de un catalizador mejorado, ya que debería esperarse una mejora de la velocidad de reacción (por unidad de área de Rh) en un electrodo cuya configuración superficial minimice la

posibilidad de recombinación de los intermediarios H(ad) (y por ende la velocidad de la etapa de Tafel).

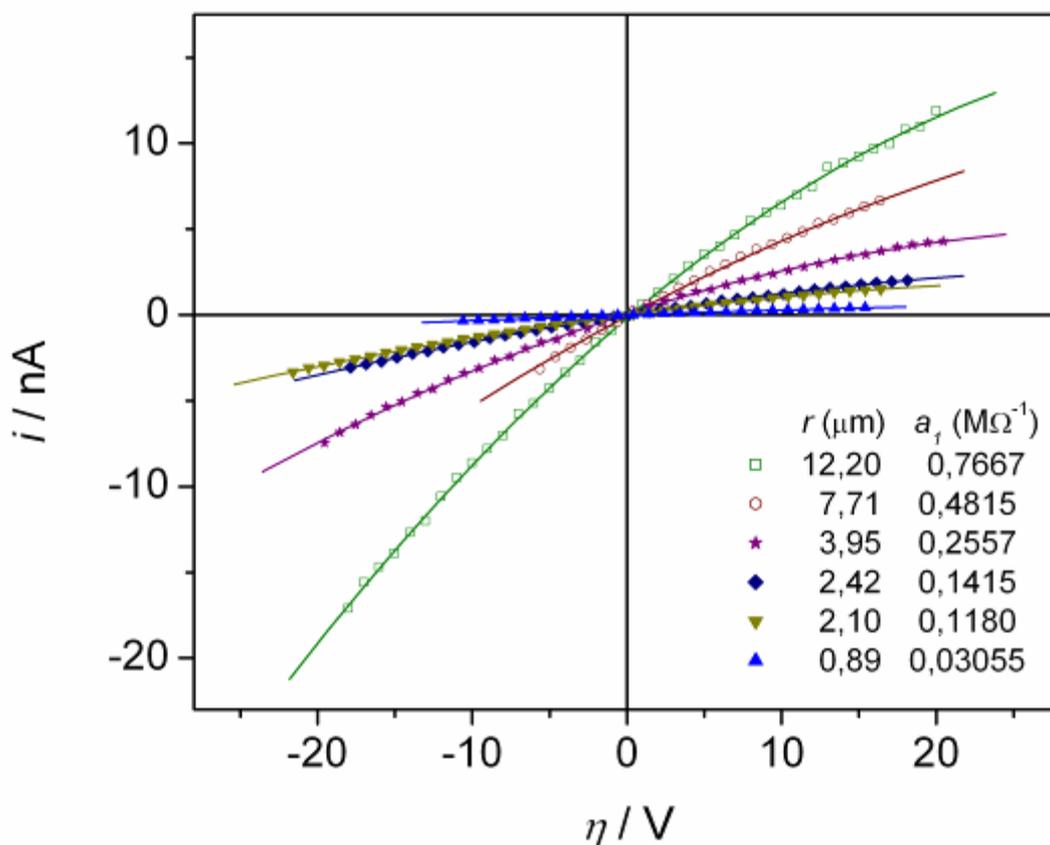


**Figura II.32.** Dependencias de las velocidades de las etapas elementales y de la velocidad de reacción global simuladas con los parámetros cinéticos calculados en los UMEs de Rh (b) y (g) de la Fig. II.30 y de la Tabla II.3.

#### II.4.1.2. Análisis de la resistencia de polarización

**\* Datos experimentales:** Se analizó la dependencia de  $R_p$  con  $j_{L,a}$ , para lo cual se midió este parámetro sobre los UMEs de Rh de diferentes radios previamente analizados. Así, en la Fig. II.33 se muestran algunas de las dependencias experimentales  $i(\eta)$  estacionarias medidas alrededor del potencial de equilibrio (símbolos) sobre estos UMEs. Se incluyen en esta gráfica los correspondientes ajustes de las mismas con un polinomio de segundo orden ( $i = a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2$ ). El coeficiente del

término lineal de este polinomio ( $a_1$ ) permitió calcular el valor de  $R_p = A_R \partial \eta / \partial i \Big|_{\eta=0} = A_R / a_1$ .



**Figura II.33.** Curvas de polarización  $i(\eta)$  para la HER medidas alrededor del potencial de equilibrio en UMEs de Rh electrodepositados sobre discos de Au, para la determinación de  $R_p$ . Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{H}_2$  (1 atm). Las líneas son ajustes de los puntos con un polinomio de segundo orden.

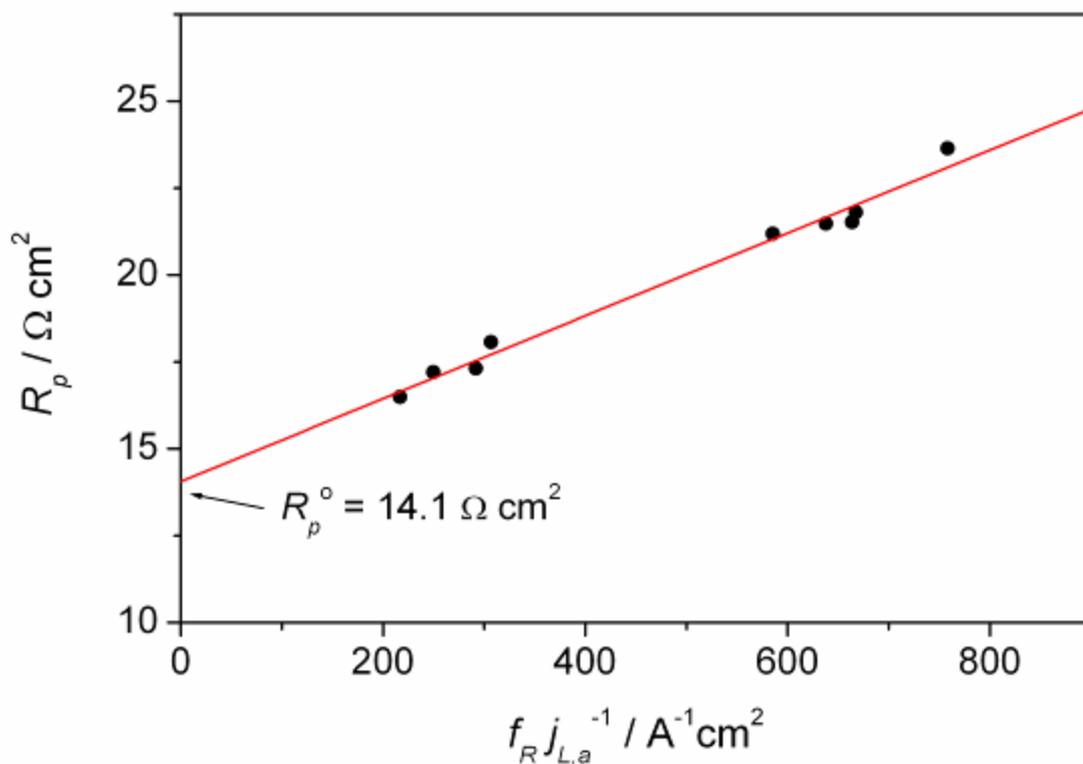
**\* Procesamiento de datos:** La dependencia de  $R_p$  con  $j_{L,a}$  está dada por la ec. (II.38), que en las condiciones empleadas en este análisis donde la acidez es alta y  $f_R \neq 1$ , se reduce a la ec. (II.47). La misma ya ha sido utilizada en trabajos previos para calcular  $R_p^o$  sobre

electrodos de disco rotante [98] y microelectrodos [86] en similares condiciones.

$$R_p = R_p^o + \frac{f_R}{2fj_{L,a}} \quad (\text{II.47})$$

La ec. (II.47) indica que debe existir una dependencia lineal entre  $R_p$  y  $f_R/j_{L,a}$ , cuya pendiente debe ser cercana a  $(2f)^{-1}$ . Este análisis constituye un riguroso test de consistencia de los datos, ya que una desviación de esta conducta sólo podría ser justificada por un problema experimental, ya sea en la determinación de  $R_p$ , del área real, o de  $j_{L,a}$ . Así, al aplicar este análisis sobre los valores experimentales de  $R_p$  obtenidos como se indicó previamente se obtiene la dependencia mostrada en la Fig. II.34 (símbolos).

Al ajustar los puntos por regresión lineal con la ec. (II.47) se obtiene una correlación aceptable, cuya pendiente es igual a 0,0119 V. Este valor es muy cercano al esperado  $(2f)^{-1} = 0,0125$  V, lo cual indica que los datos medidos son autoconsistentes. Más aun, la ordenada al origen de esta regresión, que corresponde al valor de  $R_p^o$ , en este caso resultó igual a 14,1  $\Omega \text{ cm}^2$ . Si se compara este valor con los calculados previamente mediante los ajustes de las curvas  $i(\eta)$  indicados en la Tabla II.3, se comprueba que el mismo se ubica en este intervalo de valores, es decir en el rango  $13 \leq R_p^o (\Omega \text{ cm}^2) \leq 14,8$ . La coincidencia lograda a partir del procesamiento de datos independientes, obtenidos sobre UMEs diferentes, resulta un riguroso test de autoconsistencia tanto de los datos medidos como de los resultados obtenidos.



**Figura II.34.** Dependencia de  $R_p$  con  $j_{L,a}$  en la HER medida sobre UMEs de Rh de diferentes radios (círculos) y ajuste con la ec. (II.47) (línea).

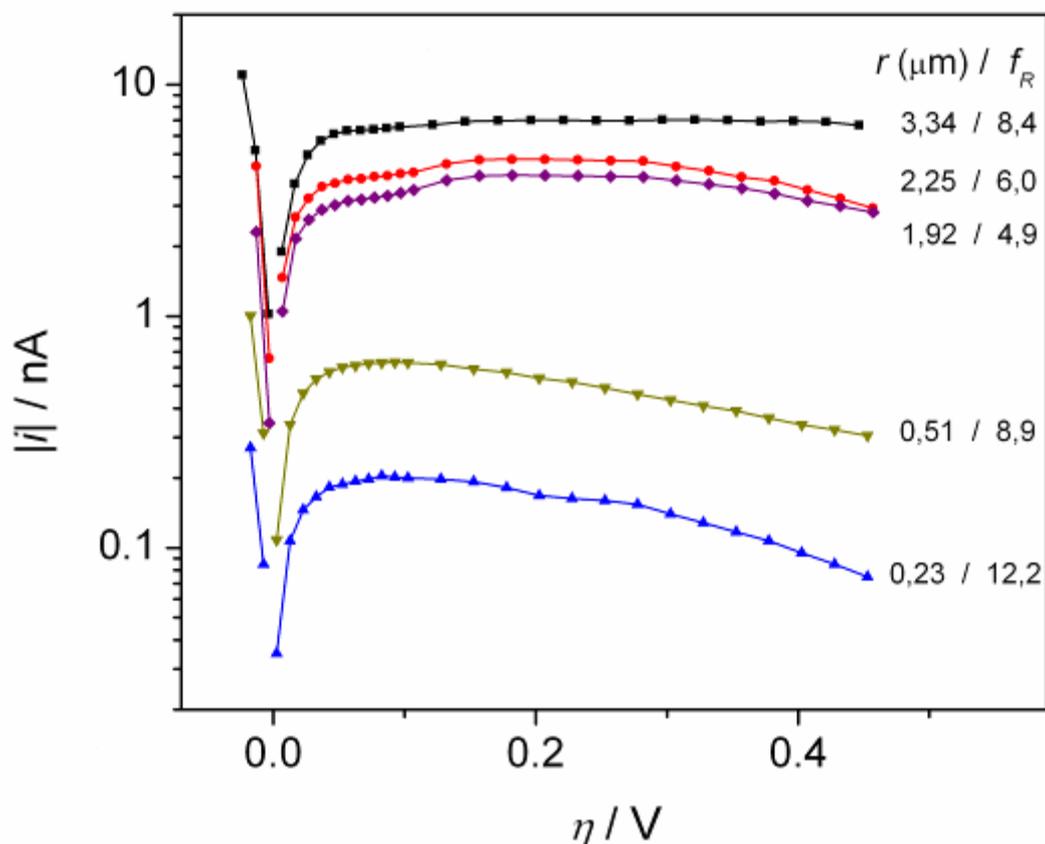
#### II.4.1.3. Conclusiones respecto a la HER sobre UMEs de Rh en medio fuertemente ácido

Los resultados obtenidos permiten afirmar que en medio ácido la HER procede principalmente a través de la Ruta de Volmer-Heyrovsky, con valores de  $j^o \cong 0,981 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $R_p^o \cong 14,0 \Omega \text{ cm}^{-2}$ . Paralelamente, la Ruta de Volmer-Tafel ocurre en dirección opuesta a la reacción global, yendo esto en detrimento de la velocidad de la reacción. Los parámetros cinéticos estimados de los ajustes de las curvas de polarización resultaron los siguientes:  $v_V^e \cong 5 \times 10^{-10}$ ,  $v_H^e \cong 1,4 \times 10^{-7}$ ,  $v_T^e \cong 4,9 \times 10^{-9}$ ,  $\theta^e = 0,25 - 0,55$ ,  $u \cong 0,6$ .

## II.4.2. HER sobre Ir en medio fuertemente ácido

## II.4.2.1. Análisis de curvas de polarización

\* **Datos experimentales:** En la Fig. II.35 se muestran dependencias experimentales  $i(\eta)$  medidas según se detalla en el Apéndice A, en estado estacionario sobre UMEs de Ir en discos de Au. Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{H}_2$  (1 atm).



**Figura II.35.** Curvas de polarización  $i(\eta)$  estacionarias para la HER medidas en UMEs de Ir electrodepositados sobre discos de Au. Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturado con  $\text{H}_2$  (1 atm).

En estas curvas se puede apreciar que en dirección anódica (*hor*), la dependencia  $i(\eta)$  define un hombro en un intervalo de  $\eta$  entre 0,08 y 0,1 V. Luego, a mayores valores

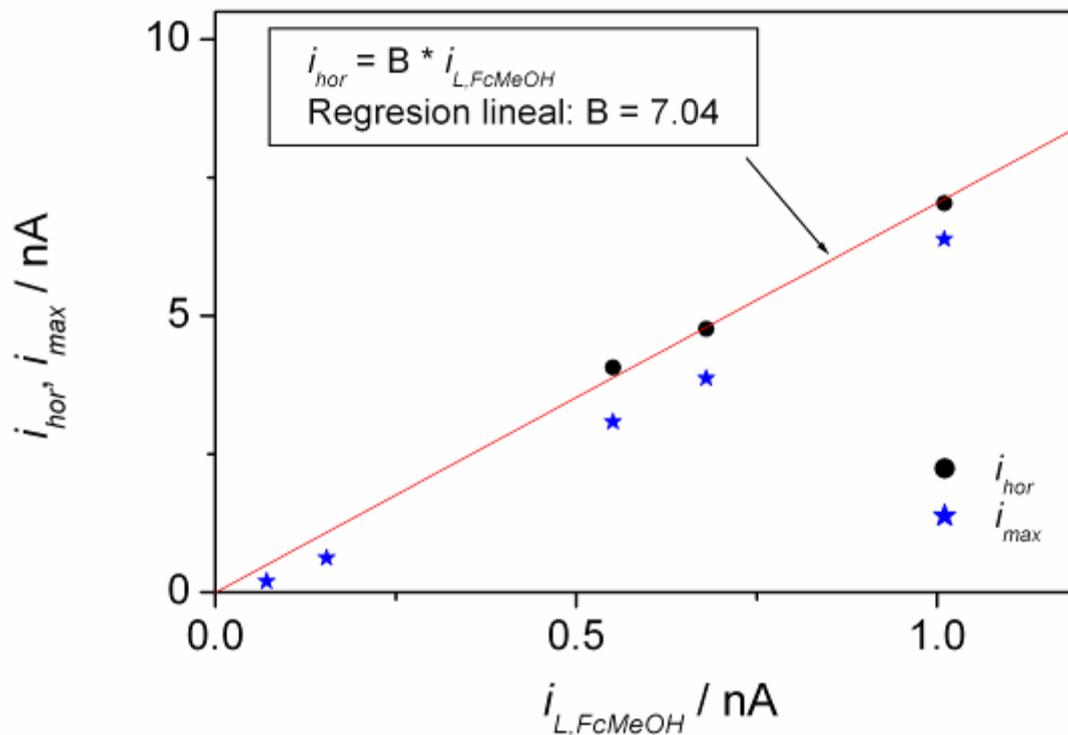
de  $\eta$ , en los electrodos de mayor tamaño la corriente vuelve a crecer con  $\eta$  hasta alcanzar un valor constante ( $i_{hor}$ ) sobre un intervalo entre 0,15 y 0,25 V. A mayores valores de  $\eta$  la corriente decae debido a la inhibición por electro-oxidación de sitios [146]. Sin embargo, esto no ocurre en los UMEs más pequeños donde la corriente si bien define una meseta en el mismo rango de  $\eta$ , a potenciales mayores esta decae en lugar de crecer. Es decir que el efecto inhibitorio de la electro-oxidación se produce a menores sobrepotenciales en los electrodos más pequeños. La presencia de un plateau de corriente sugiere la existencia de una corriente máxima mixta ( $i_{max}$ ), dada por la ec. (II.43), que precede a la corriente límite difusional de  $H_2$ . Cabe mencionar que esta conducta frente a la *hor* es similar a la del platino [147], aunque el efecto inhibitorio de la oxidación es mucho más acentuado en Ir, conducta que es más cercana a lo que sucede en Ru [146]. Al analizar las dependencias de  $i_{hor}$  y de  $i_{max}$  con la corriente límite de oxidación de FcMeOH, como puede observarse en la Fig. II.36, se comprueba que  $i_{hor}$  corresponde a  $i_{L,a}$ , mientras que efectivamente  $i_{max}$  tiene contribuciones mixtas.

Más aun, según las ecs. (II.43) y (II.6), la dependencia de  $j_{max}$  (calculada como  $i_{max}/A_R$ ) con  $r$  debería responder a la ec. (II.48).

$$\frac{1}{j_{max}} = \frac{1}{j_{C,a}} + \left( \frac{\pi / 8}{FD_{H_2} C_{H_2}^*} \right) f_R r \quad (II.48)$$

Esto significa que  $j_{max}^{-1}$  tiene una dependencia lineal con  $f_R r$ , lo cual efectivamente se verifica al graficar los valores obtenidos de la Fig. II.35, tal como se muestra en la Fig. II.37. Cabe remarcar que el valor de pendiente obtenido del ajuste por regresión lineal es muy cercano al

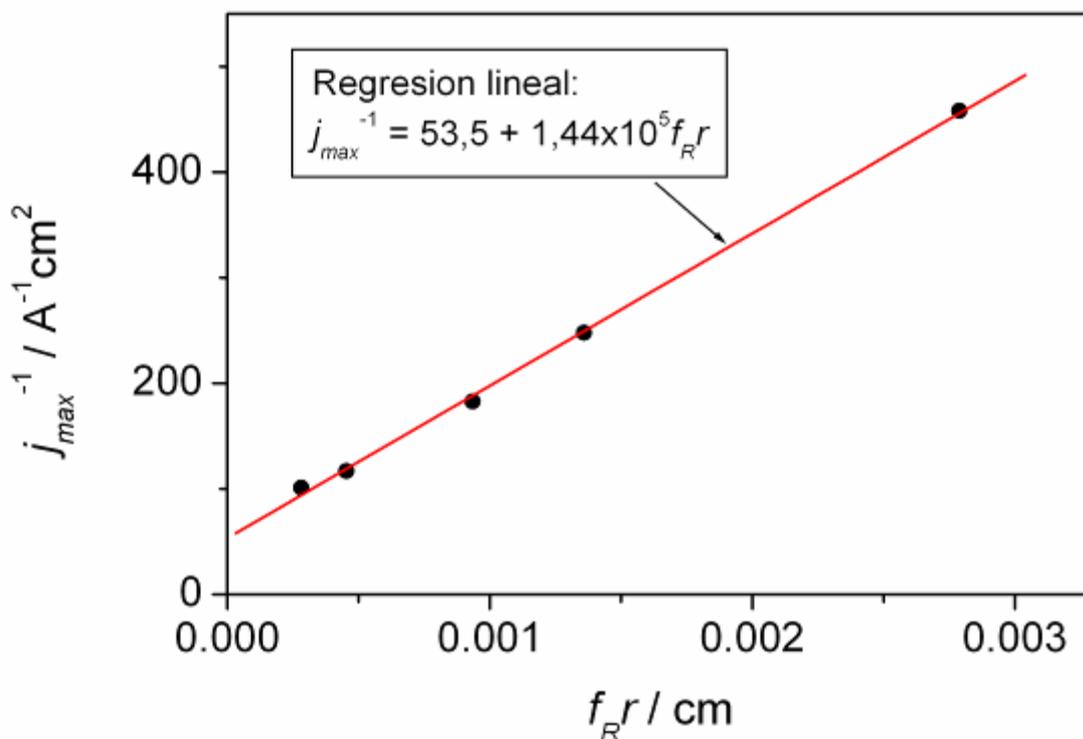
valor teórico calculado con datos reportados de  $D_{H_2}$  y  $C_{H_2}^*$  [136] ( $\sim 1,55 \times 10^5 \text{ A}^{-1}\text{cm}$ ). Asimismo, la ordenada al origen permite calcular un valor de  $j_{C,a}$  de  $0,019 \text{ A cm}^{-2}$ .



**Figura II.36.** Relación de los valores de corrientes constantes  $i_{hor}$  ( $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ) y de  $i_{max}$  obtenidos de la Fig. II.35. con los valores  $i_{L,FcMeOH}$  (FcMeOH 1 mM), medidas sobre cada UME de Ir.

**\* Ajuste de datos:** Las curvas de polarización de la Fig. II.35 fueron correlacionadas con las ecuaciones cinéticas del mecanismo de VHT, es decir las ecs. (II.45) y (II.46). Dado que se optó por no incluir en estos tratamientos el efecto de inhibición por electro-oxidación, sólo se ajustaron aquellas curvas donde se definió claramente la corriente límite difusional, es decir las tres que corresponden a los UMEs de mayor tamaño. Los parámetros cinéticos resultantes, así como cada valor de  $R_p^0$ , de  $j^0$  y de  $j_{C,a}$  calculados a partir de estos mediante

las ecs. (II.39), (II.42) y (II.44) respectivamente, se muestran en la Tabla II.4.



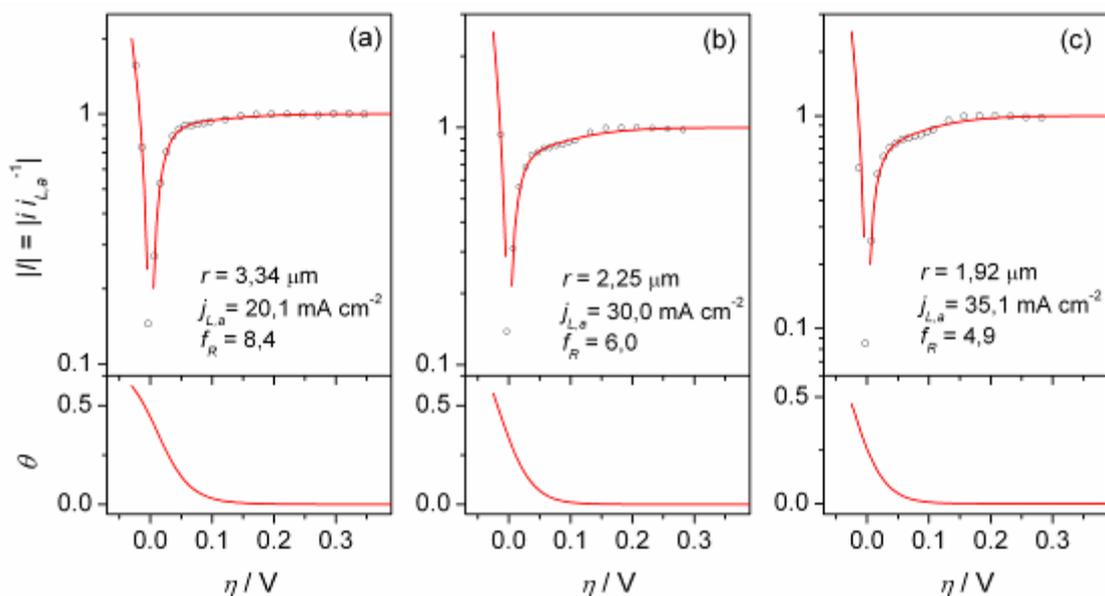
**Figura II.37.** Dependencia de  $j_{max}$  obtenida de la Fig. II.35. con  $r$ , medida sobre UMEs de Ir.

**Tabla II.4.** Parámetros cinéticos resultantes de los ajustes de la HER sobre Ir mostrados en la Fig. II.38.  $v_i^e$  en  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ,  $u$  (RT) = 0,3 (no ajustado),  $R_p^\circ$  en  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $j^\circ$  y  $j_{c,a}$  en  $\text{A cm}^{-2}$ .

	$v_V^e$	$v_H^e$	$v_T^e$	$\theta^e$	$R_p^\circ$	$j^\circ$	$j_{c,a}$
(a)	$4,98 \times 10^{-5}$	$0,76 \times 10^{-8}$	$3,11 \times 10^{-8}$	0,441	1,73	$7,53 \times 10^{-3}$	0,0122
(b)	$5,16 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$3,12 \times 10^{-8}$	0,335	1,58	$8,21 \times 10^{-3}$	0,0100
(c)	$8,94 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^{-8}$	$3,46 \times 10^{-8}$	0,257	1,29	$9,98 \times 10^{-3}$	0,0116

Estos ajustes se muestran en la Fig. II.38, así como las dependencias  $\theta(\eta)$  simuladas. Debe remarcarse que los valores de  $j_{c,a}$  presentados en la Tabla II.4 (provenientes

de estos ajustes) son muy cercanos al valor resultante del ajuste  $j_{max}^{-1}$  vs.  $r$  mostrado en la Fig. II.37.



**Figura II.38.** Ajustes de curvas  $I(\eta)$  para la HER medidas sobre UMEs de Ir de diferentes radios indicados en cada gráfica. Se incluyen las dependencias  $\theta(\eta)$  simuladas. Los parámetros cinéticos resultantes se presentan en la Tabla II.4.

Puede observarse que en general la calidad de los ajustes, si bien resulta aceptable, no fue muy buena. Las mayores discrepancias entre los puntos experimentales y la curva teórica se verificaron en la región de  $\eta$  donde la corriente vuelve a crecer luego de alcanzar el valor de  $i_{max}$ . Esta evidencia, más el hecho que los voltogramas de los UMEs de Ir en general mostraron características atribuibles a la presencia de fases indeseadas, pone un manto de duda sobre los resultados obtenidos. La principal inquietud se relaciona con la posible existencia de óxidos formados durante el proceso de electrodeposición, que aun cuando contribuyan poco a la respuesta voltamétrica,

podrían participar de manera significativa en la HER afectando la respuesta  $i(\eta)$ .

#### II.4.2.2. Conclusiones respecto a los resultados de la HER en medio ácido sobre UMEs de Ir electrodepositado

Aun teniendo presente los problemas antedichos, se puede hacer un análisis de los parámetros cinéticos obtenidos, particularmente de los valores de  $R_p^\circ$  y de  $j^\circ$ . En tal sentido, se comprueba que la HER sobre Ir es algo más lenta que sobre Pt ( $R_p^\circ \cong 1,5 \Omega \text{ cm}^2$  y  $j^\circ \cong 9 \text{ mA cm}^{-2}$  en Ir contra  $0,35 \Omega \text{ cm}^2$  y  $\sim 40\text{-}80 \text{ mA cm}^{-2}$  en Pt [99,148]), pero más rápida que sobre Rh (recordar que  $R_p^\circ \cong 14,1 \Omega \text{ cm}^2$  y  $j^\circ \cong 1 \text{ mA cm}^{-2}$  en Rh). Los parámetros elementales del Ir se acercan bastante a los medidos sobre Pt, excepto en el caso de  $v_T^e$ , que sería entre uno y dos órdenes de magnitud menor. Esto es justamente lo que causa la disminución de  $j^\circ$  (y el aumento de  $R_p^\circ$ ). Los valores de  $\theta^e$  resultantes en general fueron altos, aunque se observó mucha dispersión en las magnitudes obtenidas de los diferentes ajustes. Tal variación también se observó en los valores de  $u$  al intentar ajustar este parámetro, por lo que el mismo no fue correlacionado y fue asumido similar al valor determinado sobre Pt. Estas indefiniciones podrían estar relacionadas con la presencia de fases oxídicas en las películas de Ir electrodepositado, tal como fue discutido previamente.

---

## II.5. Referencias del Capítulo II

- <sup>71</sup> "Microelectrodes: Theory and Applications", M.I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Daschbach, Eds., NATO ASI Series - Series E: Applied Sciences, 1991.
- <sup>72</sup> C. Amatore en "Physical Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications", I. Rubinstein (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1995, Cap. 4, p. 131.
- <sup>73</sup> R.J. Forster et al, en "Handbook of Electrochemistry", C.G. Zoski (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2007, Cap. 6, p. 155.
- <sup>74</sup> "Electrochemical Methods. Fundamental and Applications", A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2da ed., John Wiley & Sons, New York, 2001, Cap. 5, p. 156.
- <sup>75</sup> C.G. Zoski, *Electroanalysis* **14** (2002) 1041.
- <sup>76</sup> K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **323** (1992) 53.
- <sup>77</sup> K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 1.
- <sup>78</sup> K. Aoki, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 19.
- <sup>79</sup> S. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* **140** (1982) 237.
- <sup>80</sup> C.G. Zoski, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **74** (2002) 1986.
- <sup>81</sup> A. Szabo, D.K. Cope, D.E. Tallman, P.M. Kovach, R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **217** (1987) 417.
- <sup>82</sup> C.G. Zoski, B. Liu, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **76** (2004) 3646.
- <sup>83</sup> M. Enyo en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), Plenum Press, New York, 1983, Vol. 7, Cap. 5, p. 241.
- <sup>84</sup> M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Current Topics Electrochem.* **11** (2006) 1.

- <sup>85</sup> M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- <sup>86</sup> P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.
- <sup>87</sup> M.D. Arce, J.L. Fernández, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **642** (2010) 41.
- <sup>88</sup> M.A. Montero, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 398.
- <sup>89</sup> M.C. Tavares, L.H. Mazo, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4359.
- <sup>90</sup> S. Daniele, I. Lavagnini, M.A. Baldo, F. Magno, *J. Electroanal. Chem.* **404** (1996) 105.
- <sup>91</sup> A.N. Correia, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 367.
- <sup>92</sup> A.N. Correia, S. Machado, L. Avaca, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 600.
- <sup>93</sup> S. Lubetkin, *Electrochim. Acta* **48** (2002) 357.
- <sup>94</sup> M. Ciszowska, Z. Stojek, S.E. Morris, J.G. Osteryoung, *Anal. Chem.* **64** (1992) 2372.
- <sup>95</sup> S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13984.
- <sup>96</sup> J.X. Wang, T.E. Springer, R.R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A1732.
- <sup>97</sup> J.X. Wang, S.R. Brankovic, Y. Zhu, J.C. Hanson, R.R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1108.
- <sup>98</sup> P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.
- <sup>99</sup> P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4450.
- <sup>100</sup> F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, en "Handbook of Electrochemistry", C.G. Zoski (Ed), Elsevier, Amsterdam, 2007, Cap. 12, p. 471.
- <sup>101</sup> B. Zhang, Y. Zhang, H.S. White, *Anal. Chem.* **76** (2004) 6229-6238.

- 
- <sup>102</sup> C. Lee, C.J. Miller, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **63** (1991) 78-83.
- <sup>103</sup> B. Ballesteros Katemann, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **14** (2002) 22-29.
- <sup>104</sup> A. Chovin, P. Garrige, G. Pecastaings, H. Saadaoui, N. Sojic, *Meas. Sci. Technol.* **17** (2006) 1211-1216.
- <sup>105</sup> S. Szuneritz, D.R. Walt, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 186-192.
- <sup>106</sup> Y. Lee, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **74** (2002) 3634.
- <sup>107</sup> H. Xiong, J. Guo, K. Kurihara, S. Amemiya, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 615-619.
- <sup>108</sup> Y.T. Kim, D. M. Scarnulis, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1782.
- <sup>109</sup> P. Sun, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **78** (2006) 6526-6532.
- <sup>110</sup> S. Chen, A. Kucernak, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 80-85.
- <sup>111</sup> M.E. Baumgärtner, C.J. Raub, *Platinum Metals Rev.* **32** (1988) 188.
- <sup>112</sup> C.R.K. Rao, D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 613.
- <sup>113</sup> R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, *J. Electroanal. Chem.* **569** (2004) 233.
- <sup>114</sup> E.N. Schulz, D.R. Salinas, S.G. García, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 583.
- <sup>115</sup> M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, R. Sudha, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Mat. Chem. Phys.* **128** (2011) 141.
- <sup>116</sup> D. Pletcher, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997) 137.
- <sup>117</sup> D. Pletcher, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997) 145.

- <sup>118</sup> M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Michelev, C. Buess-Herman, *J. Electroanal. Chem.* **510** (2011) 67.
- <sup>119</sup> E.L. MacNamara, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 61.
- <sup>120</sup> S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **59** (2012) 49.
- <sup>121</sup> E.N. El Sawy, V.I. Birss, *J. Mat. Chem.* **19** (2009) 8244.
- <sup>122</sup> S. Jayaraman, A. C. Hillier, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5221.
- <sup>123</sup> A. Karschin, I. Katsounaros, S.O. Klemm, J.C. Meier, K.J.J. Mayrhofer, *Electrochim. Acta* **70** (2012) 355.
- <sup>124</sup> R. Woods, *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **49** (1974) 217.
- <sup>125</sup> A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **579** (2005) 1.
- <sup>126</sup> Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3861.
- <sup>127</sup> G.J. Offer, A.R. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* **613** (2008) 171.
- <sup>128</sup> A.E. Bolzán, M.I. Florit, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 40.
- <sup>129</sup> E.J. Frazer, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **102** (1979) 127.
- <sup>130</sup> J.O. Zerbino, A.J. Arvía, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 93.
- <sup>131</sup> N.M. Markovic, P.N. Ross, Jr., en "Interfacial Electrochemistry - Theory, experiments, and applications", A. Wieckowski, (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1999, Cap. 46, p. 821.
- <sup>132</sup> J.H. Barber, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 80.
- <sup>133</sup> T.J. Schmidt, P.N. Ross, Jr., N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* **524-525** (2002) 252.

- 
- <sup>134</sup> W. Sheng, H. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B1529.
- <sup>135</sup> W.J. Albery, *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 1575-1582.
- <sup>136</sup> M. Auinger, I. Katsounaros, J.C. Meier, S.O. Klemm, P. Ulrich Biedermann, A.A. Topalov, M. Rohwerder, K.J.J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 16384.
- <sup>137</sup> I. Katsounaros, J.C. Meier, S.O. Klemm, A.A. Topalov, P. Ulrich Biedermann, M. Auinger, K.J.J. Mayrhofer, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 634.
- <sup>138</sup> B.Y. Pirogov, A.G. Zelinsky, *J. Electroanal. Chem.* **593** (2006) 119.
- <sup>139</sup> S. Hessami, C.W. Tobias, *AIChE J.* **39** (1993) 149.
- <sup>140</sup> N. Zech, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3461.
- <sup>141</sup> S. Daniele, I. Lavagnini, M. Antonietta Baldo, F. Magno, *J. Electroanal. Chem.* **404** (1996) 105.
- <sup>142</sup> M. Ciszowska, Z. Stojek, S.E. Morris, J.G. Osteryoung, *Anal. Chem.* **64** (1992) 2372.
- <sup>143</sup> J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **491** (2000) 22.
- <sup>144</sup> J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2875.
- <sup>145</sup> M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **415** (1996) 97.
- <sup>146</sup> M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* **229** (2013) 210.
- <sup>147</sup> M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo M.R., A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5014.
- <sup>148</sup> M.A. Montero, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 756.

---

# III. ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA HER MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO

---

## III.1. Interés en la microscopía electroquímica de barrido (SECM)

### III.1.1. *Introducción general*

Uno de los mayores avances en el uso de UMEs para el estudio de interfaces fue efectuado cuando se logró posicionar controladamente un UME muy cerca de una superficie bajo análisis, a distancias del orden de sus dimensiones. Esta idea fue inicialmente explorada por Royce Engstrom en los '80 [<sup>149</sup>], y luego profundamente estudiada y difundida por Allen Bard desde principios de los '90s [<sup>150</sup>], quien desarrolló lo que hoy se conoce como microscopio electroquímico de barrido, o SECM [<sup>151</sup>]. Este dispositivo, cuyas partes principales serán descriptas en la Sección III.2.1., permite estudiar reacciones químicas y electroquímicas con alta resolución espacial y temporal midiendo procesos faradaicos que ocurren en un UME ubicado en el extremo de una punta (tip). La posición del tip es controlada a través de elementos piezoeléctricos, lo que permite ubicarlo muy cerca de la superficie a estudiar (sustrato). Así, la interacción que ocurre entre UME y sustrato ante una dada perturbación electroquímica puede

ser monitoreada, pudiéndose obtener imágenes topográficas o de reactividad del sustrato, y estudiar la cinética de procesos interfaciales, entre otras aplicaciones [151,<sup>152</sup>]. La resolución de la técnica depende de las dimensiones del tip (10 nm a 25  $\mu\text{m}$ ), aunque también se ve limitada por la ausencia de un mecanismo de control independiente de la posición, como existe en otras técnicas de microscopía tales como AFM y STM [<sup>153</sup>].

### III.1.2. *Fabricación de puntas SECM con geometría de disco*

La aplicación exitosa de cualquiera de las técnicas de microscopía de barrido de sonda se basa en la calidad de la sonda utilizada, y la microscopía electroquímica de barrido no es una excepción. La sonda SECM (también conocida como punta o tip) es un UME metálico afilado de cualquier geometría [151,152] el cual se encuentra embutido dentro de un material aislante. La dimensión global del tip (incluyendo el material aislante) es lo suficientemente pequeña, lo que permite acercarla a un sustrato a una distancia usualmente menor que la dimensión del UME. Cuanto menor es la cantidad de material aislante alrededor del UME, mayor es la probabilidad de alcanzar una distancia punta-sustrato más pequeña. Si bien en la actualidad se emplean UMEs de cualquier geometría para ser usados como tips, el modo de retroalimentación (o feedback) clásico se beneficia con el uso de UMEs con geometría de disco. Esta geometría maximiza la corriente feedback positiva, o corriente de celda de capa delgada [150], para una determinada distancia punta-sustrato y por ende la sensibilidad de la técnica es óptima.

Los métodos disponibles para la fabricación de UMEs a ser utilizados como tips SECM han sido descritos en varios reportes [152,<sup>154-157</sup>]. El más empleado para la

fabricación de tips SECM con forma de disco involucra el clásico sellado por calor de un alambre de metal cilíndrico dentro de un capilar de vidrio, seguido por el pulido de la sección transversal del mismo hasta exponer el disco metálico [152]. La disminución del espesor de las paredes laterales del capilar se realiza manualmente utilizando una superficie abrasiva (papel de lija y/o lapping) hasta la obtención de un espesor de vidrio delgado. Este procedimiento es simple y directo, siempre y cuando el diámetro del disco metálico sea mayor a un valor de, típicamente, 5  $\mu\text{m}$ . En estas condiciones, y en función de la paciencia y habilidad del operador, la relación entre el radio del vidrio que recubre el disco ( $r_T$ ) y el radio del UME ( $r$ ), conocida como  $R_g$  ( $R_g = r_T/r$ ) se puede reducir fácilmente hasta cerca de 3 con poco riesgo. Estos tips son robustos y funcionan muy bien en muchos entornos. Sin embargo, surgen algunas complicaciones si se quiere preparar tips con diámetros de disco por debajo de 5  $\mu\text{m}$  por este método [152]. Por ejemplo, los alambres metálicos con estos diámetros son difíciles de manipular, y en general vienen cubiertos por una capa de plata (que se retira por ataque químico antes del sellado) para engrosar el alambre y así mejorar la manipulación. Pero lo más complicado es llegar a valores de  $R_g$  más pequeños que 10 por un pulido manual de las paredes laterales de vidrio debido al pequeño tamaño del disco. A pesar de estas complicaciones, este método todavía es útil para la fabricación de puntas en forma de disco con un diámetro de hasta 1  $\mu\text{m}$ , aunque se requiere un operador con extraordinaria paciencia y dispuesto a tolerar una muy baja eficiencia en la obtención de estos tips.

Al presente probablemente el método más popular para la fabricación de tips con forma de disco con diámetros por debajo del micrón se basa en el uso de un instrumento

estirador de capilares con calentamiento enfocado por láser (laser-based pipette puller) [158, 159]. En este método un alambre de metal se inserta en el centro de un capilar de vidrio de borosilicato o de cuarzo, que luego se calienta localmente usando una fuente láser y se estira simultáneamente en varios pasos pre-programados. Durante estos pasos el metal y el vidrio se funden y se estiran juntos hasta que se cortan en dos piezas que contienen el alambre cónico sellado dentro del capilar afinado. Se requiere un pulido final muy cuidadoso para finalmente exponer el disco de metal. Debido a la extrema fragilidad del vidrio que recubre el alambre metálico, esta última etapa de pulido se realiza generalmente bajo la observación exhaustiva del acercamiento de la punta al paño de pulido, por ejemplo mediante el uso de una biseladora de micropipetas y un monitor de video con lente de aumento [158, 160]. Aunque este método se ha aplicado para la fabricación de puntas en muchos trabajos publicados [160-165], su tasa de éxito depende en gran medida de la habilidad y capacitación del operador [152].

Recientemente han sido reportados otros métodos para la fabricación de tips con geometría de disco, basados en el sellado de una fibra cónica y el pulido de la punta por medios que no son mecánicos, como ser ataque electroquímico de ultra-alta frecuencia [166], o la utilización de técnicas de fabricación microscópica, por ejemplo basadas en FIB (Field ion beam) [167].

### III.1.3. *SECM y Electrocatálisis*

La aplicación de SECM para el análisis mecanístico de reacciones de electrodo de interés en electrocatálisis ha sido hasta hoy muy escasa, aun cuando su potencialidad es

enorme ya que tiene la propiedad de medir procesos rápidos similarmente a un UME pero en regiones sub-micrométricas de un macro-electrodo regular. La técnica ya ha sido empleada para estudiar algunas reacciones que involucran varias etapas elementales con la participación de intermediarios adsorbidos, como la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) y la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) [<sup>168-171</sup>]. En lo que respecta a la reacción del electrodo de hidrógeno (HER), Bard y colaboradores [168] analizaron sobre platino el efecto de la oxidación del metal y de la adsorción de aniones sobre la *hor* a altos sobrepotenciales. En forma contemporánea, Hillier y colaboradores reportaban el análisis de la *hor* en presencia de CO sobre Pt policristalino [169], sobre ensambles de nanopartículas de Pt [<sup>172</sup>], y sobre combinaciones de Pt, Ru y Mo [170] a través de estudios tipo combinatoriales. Posteriormente Zoski [171] efectuó un análisis de la *hor* sobre Pt, Ir y Rh utilizando curvas de aproximación medidas en el clásico modo feedback, y obtuvo de este análisis la densidad de corriente de intercambio aparente de la *hor* sobre estos metales. La reacción de evolución de hidrógeno (*her*) también ha sido analizada mediante modos generación-colección [152,<sup>173</sup>], aunque apuntando a realizar estudios combinatoriales de materiales de electrodos.

En todos estos estudios se utilizó un formalismo desarrollado para reacciones simples, con esquemas de reacción muy simplificados que asumen comportamientos quasi-reversibles o irreversibles, inapropiados para el análisis cinético de este tipo de reacciones [<sup>174</sup>]. Si el objetivo es adquirir evidencias mecanísticas cuantitativas y no solamente obtener un valor global de constante cinética de velocidad de reacción de escasa utilidad fundamental, el tratamiento teórico de SECM debe ser reformulado en pos de hacerlo más general en cuanto a su

capacidad de incorporar variados mecanismos de reacción. Sólo recientemente se han observado intentos de generar modelos generales que permitan interpretar las curvas experimentales corriente del tip vs. potencial del sustrato y distancia tip-sustrato [<sup>175</sup>]. Los mismos se basan en expresar estas dependencias como correcciones de las desviaciones a la celda de capa delgada (o thin-layer cell: TLC) ideal e incorporar el mecanismo resuelto para una configuración TLC en el caso de cada reacción analizada.

#### III.1.4. *Metas de esta Tesis en relación con esta temática*

En el contexto descripto, en la presente Tesis se plantearon metas relacionadas con la aplicación de SECM al análisis de la HER. En tal sentido, este trabajo abordó los desafíos relacionados con la generación de infraestructura para la implementación de la técnica, con el desarrollo de un marco teórico apropiado para la interpretación mecánica de la HER mediante resultados de esta técnica, y con la aplicación de la misma al estudio de la HER sobre un catalizador modelo (Pt) en condiciones de altas velocidades de transporte de masa.

### **III.2. Generación de las facilidades para realizar experimentos SECM**

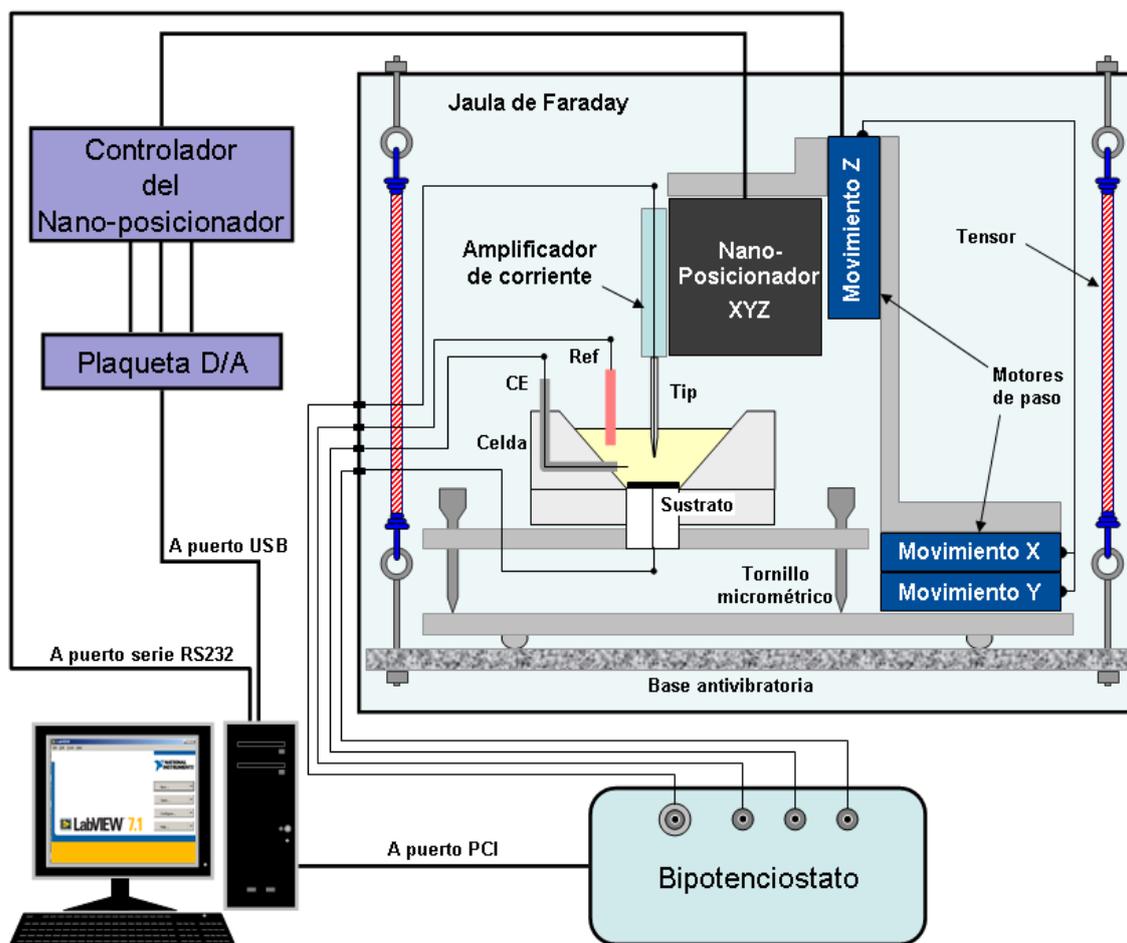
#### III.2.1. *Montaje de un instrumento SECM*

Si bien existen en el mercado al menos tres compañías que comercializan sus propios modelos de microscopios electroquímicos de barrido, se consideró apropiado diseñar y montar un instrumento acorde a los requerimientos del trabajo donde será aplicado. Su diseño fue particularmente

pensado para efectuar estudios fundamentales e imágenes topográficas y de actividad en dominios nanométricos (por debajo de los 100 nm). No obstante, también está provisto de componentes que expanden sus posibilidades a aplicaciones que no requieren alta resolución ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ) pero sí una capacidad de análisis de grandes áreas (típicamente de varios milímetros). Asimismo, su versatilidad tanto en el software de control como en el ensamblado de sus componentes hace posible una sencilla actualización y expansión de componentes, por ejemplo para adicionar mecanismos de feedback independientes para un mejor control de la posición del tip [<sup>176,177</sup>].

El instrumento desarrollado está conformado por los componentes que se esquematizan en la Fig. III.1.

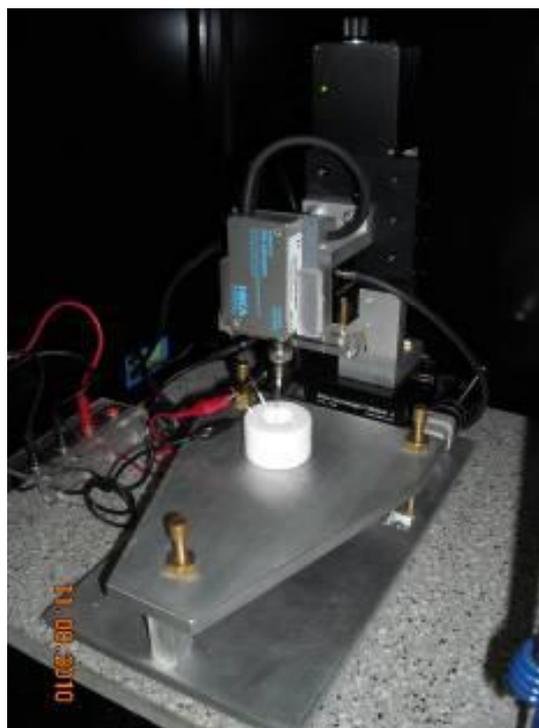
El sistema de posicionamiento consiste en sendos núcleos de control posicional grueso y fino. Una fotografía del mismo se muestra en la Fig. III.2. El núcleo para control grueso consta de tres motores de pasos (TLA28-M, Zaber) con longitudes de barrido de 28 mm y resoluciones de  $0,1 \mu\text{m}$ , los que accionan sendas plataformas de traslación (TSB28-M, Zaber) ensambladas en configuración XYZ. Estos están interconectados y son comandados vía el puerto serie (RS232) de una PC. Los motores están configurados para evitar uno de los problemas más graves verificados en barridos de grandes áreas con esta resolución, que es la histéresis durante los movimientos cíclicos, para lo cual se los ha programado con un sistema de prevención de backlash.



**Figura III.1.** Esquema del microscopio electroquímico de barrido, sus componentes y conexiones.

Por otra parte, el núcleo para posicionamiento fino consiste en un posicionador piezoeléctrico o nano-posicionador de tres ejes (Nanocube P-611.3S, Physic Instrumente) con longitud de barrido máxima de  $100\ \mu\text{m}$  y resolución de  $2\ \text{nm}$  cada uno. El mismo dispone de sensores SGS que le permiten efectuar un control absoluto del desplazamiento (lazo cerrado). Este posicionador es comandado a través de un amplificador de voltaje de alta velocidad de respuesta (E-664, Physic Instrumente), controlado ya sea manualmente o por tres canales D/A de una plaqueta conectada a la PC. Ambos sistemas pueden funcionar

en forma independiente o en forma simultánea y coordinada para realizar aproximaciones automáticas. El control electroquímico se logra mediante un bipotenciostato-galvanostato digital (modelo PG 340 con controlador ITC-16, Heka Elektronik), con un amplificador de corriente que tiene una resolución en la lectura de corriente del orden de 1 fA. El comando del mismo se logra con una plaqueta DAQ "on board" (PCI-2517, Measuring Computing) conectada a la PC vía puerto PCI, y el software propio del equipo (PotMaster®). Para lograr un control coordinado de los electrodos (tip y sustrato) y del sistema posicionador se diseñó un programa en lenguaje LabView® que acciona los motores de paso (vía puerto serie), el nanoposicionador (vía puerto USB) y el bipotenciostato (comunicándose vía el software del equipo operando en modo batch), y adquiere las respuestas resultantes. Tanto el soporte del tip como el de la celda fueron diseñados con la capacidad de corregir posibles inclinaciones utilizando tornillos micrométricos. La base con la celda 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 filtra la mayor parte de los ruidos vibracionales y



**Figura III.2.** Fotografía del sistema de posicionamiento del microscopio electroquímico de barrido

electromagnéticos en un amplio rango de frecuencias.

Mayores detalles sobre la celda de medida y los componentes utilizados se brindan en el Apéndice B.

### III.2.2. *Método desarrollado para la fabricación de tips SECM con geometría de disco*

#### III.2.2.1. Estrategia:

Como se desprende de la Sección III.1.2, es evidente que una metodología alternativa para la fabricación de tips con geometría de disco que se destaque sobre todo por su sencillez y alta tasa de éxito sería muy apreciada en este trabajo. Por tal motivo, se buscó desarrollar un procedimiento que se caracterice principalmente por su simplicidad, alta probabilidad de éxito, y posibilidad de obtener tips submicrométricos con bajos espesores de material aislante ( $R_g < 3$ ). Este procedimiento se basó esencialmente en el primer método descrito por Bard et al. para fabricar tips [<sup>178</sup>], al cual se le incluyeron algunas modificaciones clave con el objetivo de tornarlo más eficiente y evitar pasos que pudiesen ser demasiado sensibles a las habilidades del operador. Como se describe a continuación, con este procedimiento fue posible fabricar tips de cualquier material que pueda ser afinado por un método químico o electroquímico (oro, platino, grafito, entre otros) y que pueda ser sellado en vidrio. En este trabajo se lo aplicó para fabricar tips de Au y tips de Pt. En ambos casos la metodología de fabricación fue similar, lógicamente cambiando el alambre metálico y algunos pasos, los cuales son aclarados oportunamente en el procedimiento.

#### III.2.2.2. Fabricación de tips:

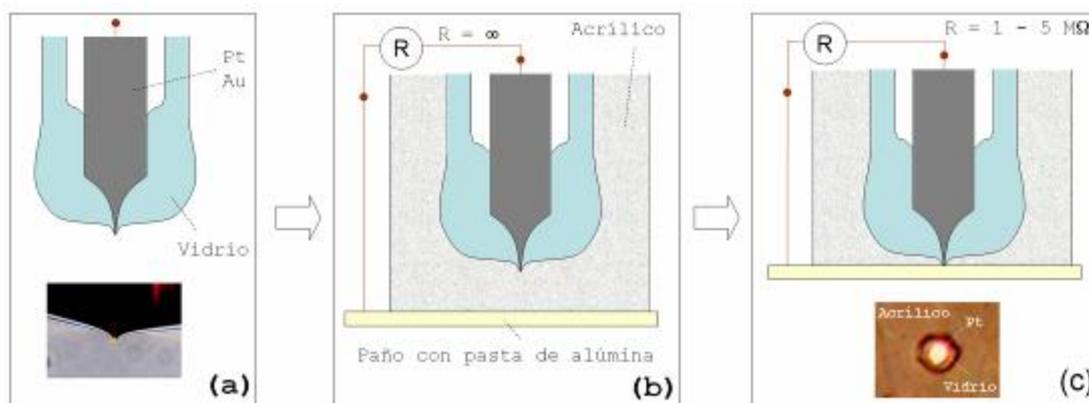
El método sigue las etapas sucesivas que se describen a continuación.

**\* Afinamiento por etching del alambre metálico:** Este paso es similar al descrito en la Sección II.2.2.1, que fuera utilizado para la fabricación de UMEs. Como resultado del mismo se obtiene una porción de alambre de Pt u Au (25  $\mu\text{m}$  de diámetro) afinado en su extremo, unido a un alambre de cobre.

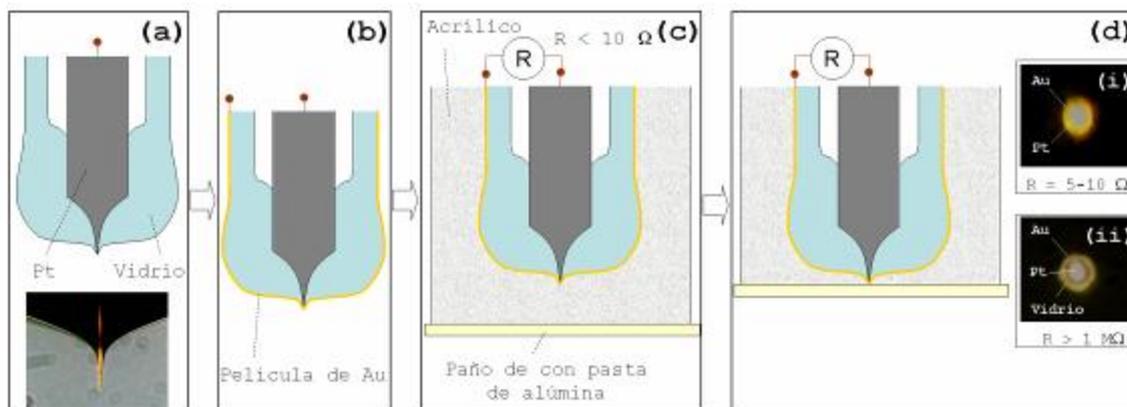
**\* Sellado en capilares de vidrio borosilicato:** Capilares de vidrio borosilicato (Paralwall, diámetro externo DE = 1,5 mm, diámetro interno DI = 1,0 mm) se limpiaron usando solución Piraña ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  6:4) durante 10 min, se enjuagaron con agua ultra pura, y luego se secaron en estufa a 100 °C. Seguido a esto, un alambre afinado de Pt u Au, (obtenido en el paso anterior) fue insertado cuidadosamente en el capilar limpio de modo que el cono quedase centrado en su interior a aproximadamente 2 mm del extremo del capilar. Posteriormente, se efectuó el calentamiento con un mechero Bunsen y el cono metálico quedó sellado dentro del capilar por fundición del vidrio. Para generar el tip, el capilar fundido se siguió calentando para que el cono metálico emergiera, quedando recubierto de vidrio. Para ello se calentó repetidamente durante intervalos de 2 a 3 segundos hasta que la salida de la punta metálica por sobre el vidrio fuera evidente bajo una lupa. No fue necesario generar vacío ya que el capilar y el alambre estuvieron perfectamente limpios. En esta etapa, el cono emergente fue claramente visible por observación en el microscopio metalográfico, pudiendo ocurrir dos situaciones identificadas como capilares Tipo A y Tipo B, que se esquematizan en las Figs. III.3 y III.4, respectivamente.

En los capilares Tipo A, el alambre de Pt aun permanece completamente sellado en vidrio (por ej. como el que se muestra en la Fig. III.3a), mientras que en los de Tipo B el extremo del cono de Pt ya fue expuesto (por ej.

como el que se muestra en la Fig. III.4a). Para identificar uno u otro caso se efectuó voltametría cíclica en solución de ferroceno metanol (FcMeOH), comprobándose la existencia o no de respuesta electroquímica.



**Figura III.3.** Esquema del procedimiento de pulido de los tips Tipo A. Las microscopías ópticas muestran la vista lateral de un alambre afinado de Pt cuyo apex emerge pero no está expuesto (a) y la vista superior de un tip pulido soportado en acrílico (c).



**Figura III.4.** Esquema del procedimiento de pulido de los tips Tipo B. Las microscopías ópticas muestran la vista lateral de un alambre afinado de Pt cuyo apex está expuesto (a) y las vistas superiores de un tip pulido soportado en acrílico antes (d-i) y después (d-ii) de completar la exposición del borde de vidrio.

**\* Recubrimiento de capilares Tipo B con capa de oro:**

Las paredes externas de los capilares Tipo B fueron recubiertas con una película de oro depositada por sputtering en atmósfera de argón utilizando una unidad metalizadora Emitech K550X operando a 20 mA durante 120 s. Luego se conectó a esta película un alambre de cobre en la parte superior del capilar, soldándolo con pintura de plata (Fig. III.4b).

**\* Embutido del capilar en acrílico:** Cada capilar fue embutido en un soporte cilíndrico de acrílico tal como se describió en la Sección II.2.2.1, con el fin de darle rigidez para el posterior pulido.

**\* Pulido de la sección inferior con fino control del punto final:** La sección posterior de cada pieza de acrílico conteniendo el capilar fue lijada con secuencia de lijas gruesas hasta verificar que el extremo del tip se ubicó a menos de 1 mm de la superficie. A partir de este punto se continuó el lijado con secuencia de lijas más finas (hasta 2500 grit), y se efectuó un pulido final con pasta de alúmina 0,3  $\mu\text{m}$  hasta detectar visualmente con el microscopio óptico que el extremo del tip se ubicó a unos pocos micrones de la superficie. A partir de aquí, con el fin de detectar el punto final del pulido que garantice el mínimo tamaño del tip con recubrimiento completo de vidrio, se implementó un método basado en la lectura de resistencia eléctrica.

Para el caso de los tips Tipo A, se utilizó una estrategia previamente reportada para fabricar UMEs nanométricos [<sup>179</sup>], y que ya fue detallada en la Sección II.2.2.1. Más precisamente, se conectó un ohmiómetro de alta impedancia entre el conector de cobre unido al alambre de Pt u Au sellado en el vidrio y un alambre sumergido en la dispersión de pulido con alúmina (Fig. III.3b). Se

continuó así el pulido con un permanente monitoreo de la lectura de resistencia, la cual superó la escala por ser infinita en tanto la punta de Pt u Au no alcanzara la superficie. Tan pronto como el pulido alcanzó la superficie (Fig. III.3c) el valor de resistencia registrada cayó a valores del orden del  $M\Omega$ , detectándose de esta manera el punto final del pulido.

Por otro lado, para continuar el pulido de los tips Tipo B, el ohmiómetro se conectó entre el alambre de Pt sellado en el capilar y la película de oro externa al capilar (Fig. III.4.b). La lectura de resistencia en este caso mostró un valor muy bajo mientras existió contacto eléctrico entre el apex de Pt y el film (Fig. III.4.c), aun cuando el pulido alcanzó la punta de Pt (Fig. III.4.d-i). Al continuar el pulido y exponer también el borde de vidrio en forma completa (Fig. III.4.d-ii) la resistencia medida evidenció un rápido incremento hasta valores del orden del  $M\Omega$ , señalando el punto final del pulido.

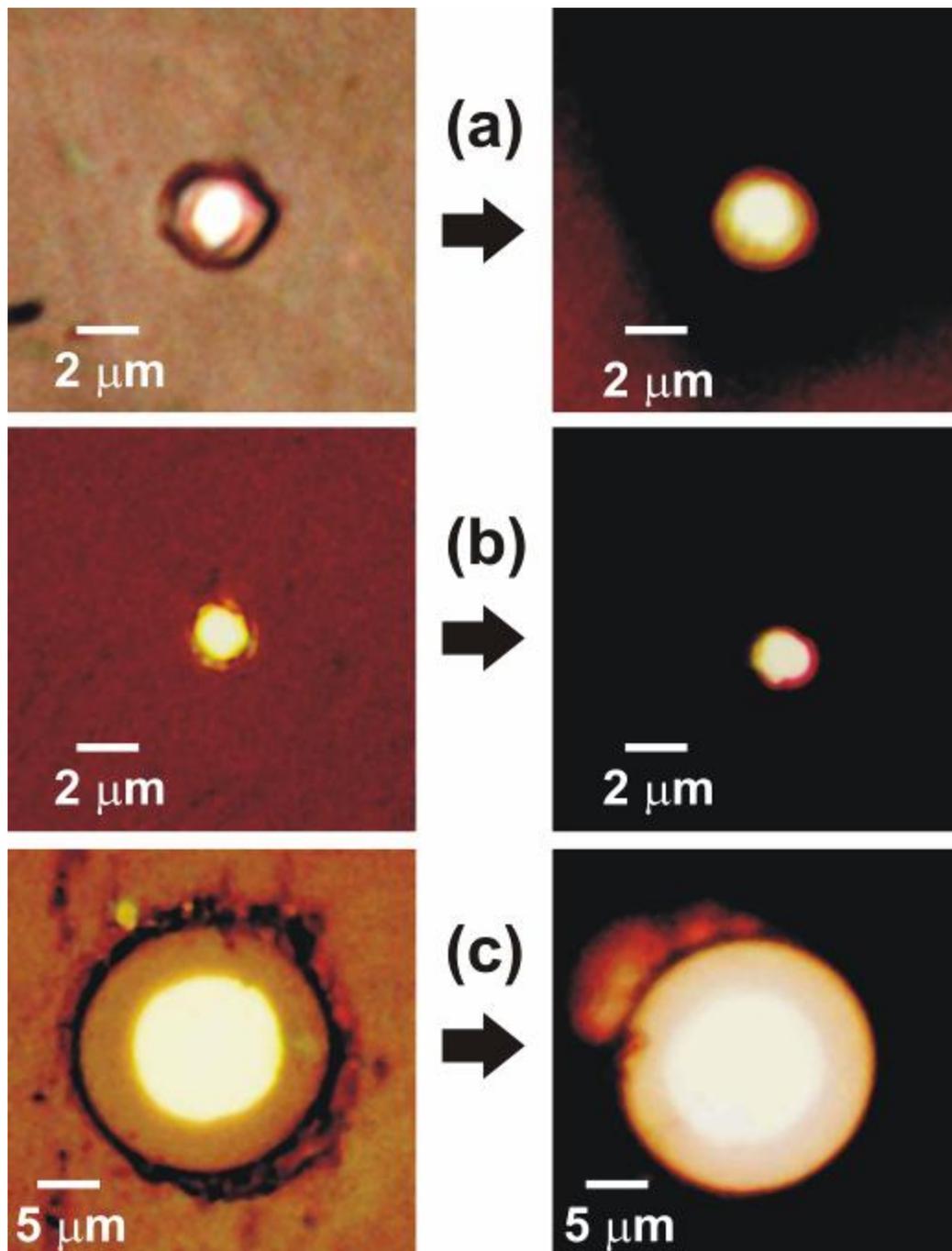
**\* Remoción del soporte de acrílico y de la película de oro:** El acrílico que soportaba los capilares fue disuelto en cloroformo puro por inmersión durante 12 horas, seguida de varias etapas de enjuague con cloroformo limpio, acetona y finalmente agua. Los tips limpios fueron secados en vacío a temperatura ambiente. En el caso de los tips Tipo B de Pt, la capa de oro fue removida de las paredes laterales del capilar por disolución química de la misma en agua regia.

#### III.2.2.3. Caracterización y evaluación de los tips:

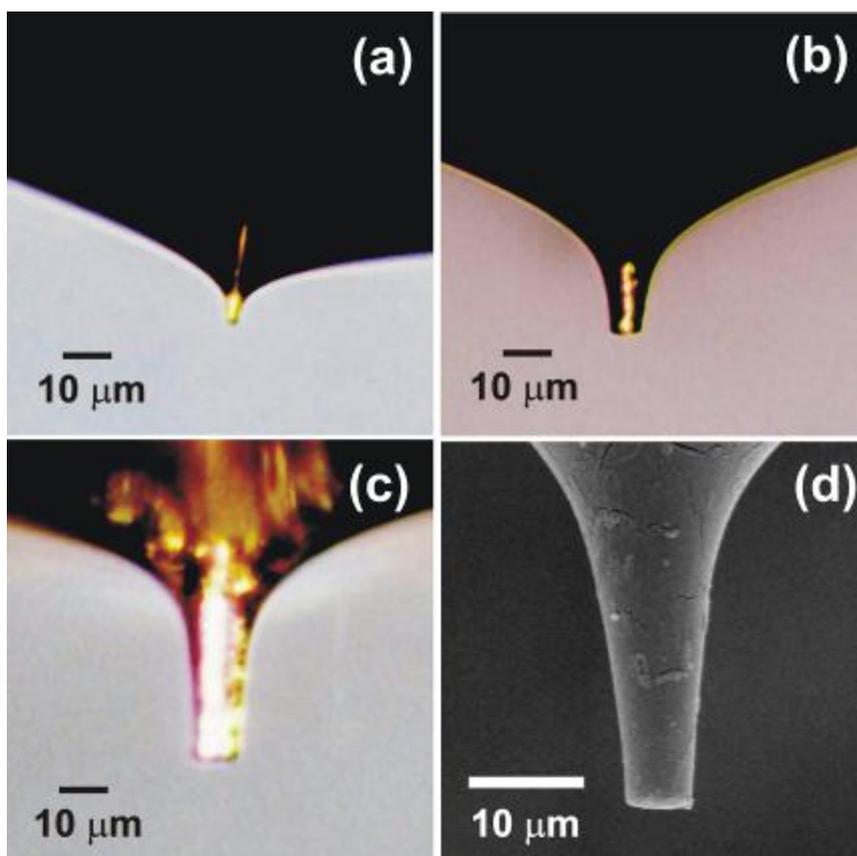
Como lo muestran las Figs. III.5 y III.6, como resultado del pulido mecánico de los capilares soportados en acrílico se obtienen tips con geometrías de disco, bien planas y definidas, y con el borde de vidrio al mismo nivel del metal.

Las micrografías de la Fig. III.5 muestran las vistas superiores de tres típicas puntas ya pulidas, con diferentes tamaños y valores de  $R_g$ , antes y después de remover el acrílico.

Se comprueba aquí que durante el proceso de disolución del acrílico el borde de vidrio se mantiene intacto. Esto también se soporta a través de las micrografías ópticas y SEM que se muestran en la Fig. III.6, donde se observa claramente que el método de pulido descrito conduce a un corte plano bien definido del apex. En estas imágenes se puede comprobar que en general los tips obtenidos pueden llegar a tener dimensiones muy pequeñas ( $r < 1 \mu\text{m}$ ), y en todos los casos tienen muy bajos valores de  $R_g$  ( $< 3$ ). Si bien los valores de  $r$  pueden estimarse de las micrografías ópticas, en general estos valores podrían no ser exactos en los discos más pequeños, ya que el límite metal-vidrio no se define con buen contraste. De ahí que los tips se evaluaron por voltametría cíclica en FcMeOH 3 mM, lo cual también permitió analizar la calidad del sellado y la integridad de la aislación luego de remover el acrílico. En tal sentido, el valor de la corriente límite ( $i_L$ ) para la oxidación de FcMeOH da información del radio metálico, aunque este puede estar afectado por el valor de  $R_g$  [<sup>180</sup>]. Además, en principio la constancia del voltagrama cíclico luego de retirar el soporte de acrílico debería indicar que la aislación de vidrio se mantuvo intacta y no hubo Pt expuesto por debajo de la superficie de pulido. Sin embargo, tal como lo ilustran algunos voltagramas mostrados en la Fig. III.7, se comprobó que siempre el valor de  $i_L$  fue superior en los tips soportados en acrílico, llegando en algunos casos a ser hasta 1,3 veces mayor al valor de  $i_L$  registrado sobre el tip limpio.



**Figura III.5.** Micrografías ópticas de las vistas superiores de tips antes (izquierda) y después (derecha) de la remoción del soporte de acrílico y de la capa de oro. (a): tip Tipo A; (b) y (c): tips Tipo B.

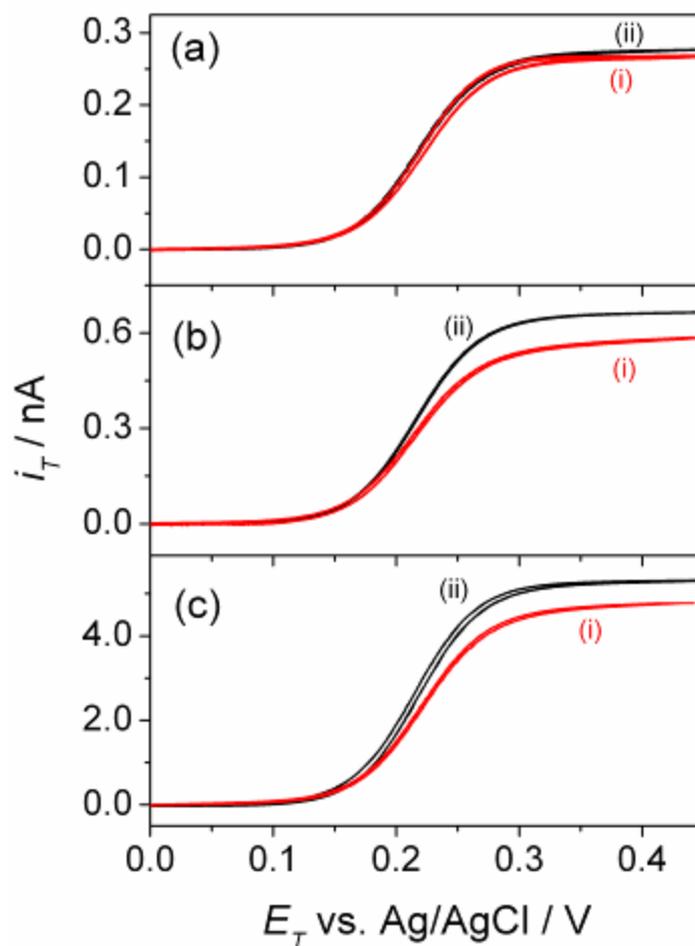


**Figura III.6.** Micrografías óptica (a-c) y SEM (d) mostrando vistas laterales de tips pulidas mediante el método descrito. En (d) el tip tiene una capa de oro.

Como será detallado más abajo, los tips limpios funcionaron muy bien para realizar curvas de aproximación, con lo cual el incremento observado en  $i_L$  al remover el acrílico no se debe a un problema con la aislación de vidrio, sino a un cambio del valor de  $Rg$  [180], ya que este valor pasa de  $Rg = \infty$  (con acrílico) a  $Rg < 3$  (tip limpio).

Los radios de los tips podrían ser estimados a partir de los valores de  $i_L$  para la oxidación de FcMeOH, también conocida en la nomenclatura específica de SECM como  $i_{T,\infty}$  [151], mediante la ec. (III.1) [180] (donde  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  y  $C^*$  son el coeficiente de difusión y la concentración del reactivo). Sin embargo, si bien el término  $4FDC$  puede ser estimado a partir de un UME de

dimensiones conocidas, el factor  $\beta(Rg)$  depende apreciablemente del valor de  $Rg$  a través de la ec. (III.2) [181], especialmente cuando  $Rg < 3$ . De ahí que tanto los radios como los valores de  $Rg$  deban ser refinados mediante el ajuste de curvas de aproximación corriente del tip ( $i_T$ ) vs. distancia tip-sustrato ( $d$ ).

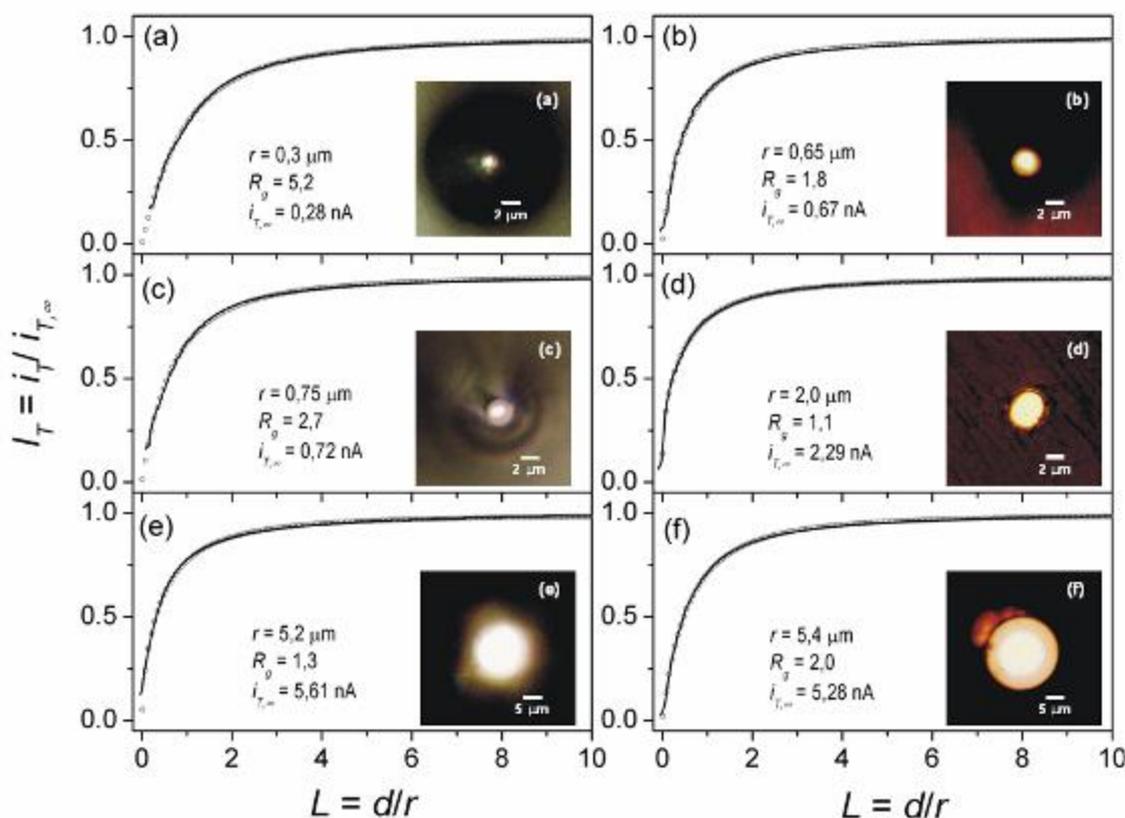


**Figura III.7.** Voltagramas cíclicos de tips de Pt en FcMeOH 3 mM - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M antes (i) y después (ii) de remover el soporte de acrílico.  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

$$i_{T,\infty} = 4FDC^*r\beta(Rg) \quad (\text{III.1})$$

$$\beta(Rg) = 1 + 0.639 \left( 1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcCos} \frac{1}{Rg} \right) - 0.168 \left[ 1 - \left( \frac{2}{\pi} \text{ArcCos} \frac{1}{Rg} \right)^2 \right] \quad (\text{III.2})$$

En este marco, curvas de aproximación de feedback negativo (FN) fueron medidas con los tips fabricados por el método descrito. Estas curvas fueron utilizadas para caracterizar ambos parámetros geométricos del tip, ya que las mismas son muy sensibles no sólo a  $r$  sino también a  $Rg$  [182]. Algunas curvas de aproximación FN normalizadas ( $I_T = i_T/i_{T,\infty}$  vs.  $L = d/r$ ) que fueron medidas sobre una superficie de Teflón utilizando FcMeOH como mediador se muestran en la Fig. III.8, con sus respectivas micrografías ópticas.



**Figura III.8.** Curvas de aproximación FN medidas con tips de Pt sobre una superficie de Teflón (líneas continuas) y curvas de aproximación teóricas correlacionadas con la ec. (III.3) (símbolos). Los valores de  $r$  y  $Rg$  correlacionados,

como también los valores de  $i_{T,\infty}$  medidos y una micrografía óptica de cada tip se incluyen en cada gráfica. Solución: FcMeOH 3 mM - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.  $E_T = 0,45$  V vs. Ag/AgCl. Velocidad = 0,5  $\mu\text{m s}^{-1}$ .

Puede apreciarse que en la mayoría de los casos, los valores de  $i_T$  disminuyeron hasta una fracción cercana a 0,1 - 0,2 del correspondiente valor de  $i_{T,\infty}$ . Estas curvas FN experimentales fueron correlacionadas con las ecs. (III.1) - (III.3) [<sup>183</sup>, <sup>184</sup>] por un método de cuadrados mínimos, utilizando  $r$ , la distancia offset inicial [152] y  $Rg$  como parámetros ajustables. Las curvas ajustadas se muestran como símbolos en las respectivas gráficas, donde puede apreciarse una buena calidad de ajuste en todos los casos. Los valores resultantes de  $r$  y  $Rg$  se reportan en las mismas, comprobándose que el método de fabricación de puntas desarrollado permite obtener con relativa facilidad desde tips submicrométricas hasta tips de tamaños micrométricos, estos últimos con muy bajos valores de  $Rg$  (hasta cerca de 1,1).

$$I_T^{FN} = \frac{\frac{2.08}{Rg^{0.358}} \left( L - \frac{0.145}{Rg} \right) + 1.585}{\frac{2.08}{Rg^{0.358}} (L + 0.0023Rg) + 1.57 + \frac{\ln(Rg)}{L} + \frac{2}{\pi Rg} \ln \left( 1 + \frac{\pi Rg}{2L} \right)} \quad (\text{III.3})$$

Para corroborar la autoconsistencia del análisis y de las dimensiones calculadas, se evaluaron los mismos tips frente a curvas de aproximación de feedback positivo (FP) medidas sobre una superficie conductora, en este caso una lámina de Pt a circuito abierto. Las curvas medidas usando los tips con bajos valores de  $Rg$  (tips b, d y f de la Fig. III.8) se muestran en la Fig. III.9. En todos los casos se

verificó un incremento de  $i_T$  de al menos 6 veces el valor de  $i_{T,\infty}$  antes de producirse el choque del borde de vidrio contra el sustrato. Esta evidencia indica que estos tips pueden ser acercados a distancias del orden de una décima del radio del UME (o menores) sin tener que ejercer un exhaustivo control de la alineación tip-sustrato ni de la inclinación de la plataforma. Las curvas FP simuladas usando las ecs. (III.4) y (III.5) [181,184] con los parámetros de cada tip ( $r$  y  $Rg$ ) previamente obtenidos se incluyen en la Fig. III.9 (símbolos). Puede observarse que las curvas teóricas se aproximan con razonable exactitud a las experimentales, lo cual es remarcable teniendo en cuenta que el único parámetro ajustable fue la distancia offset inicial.

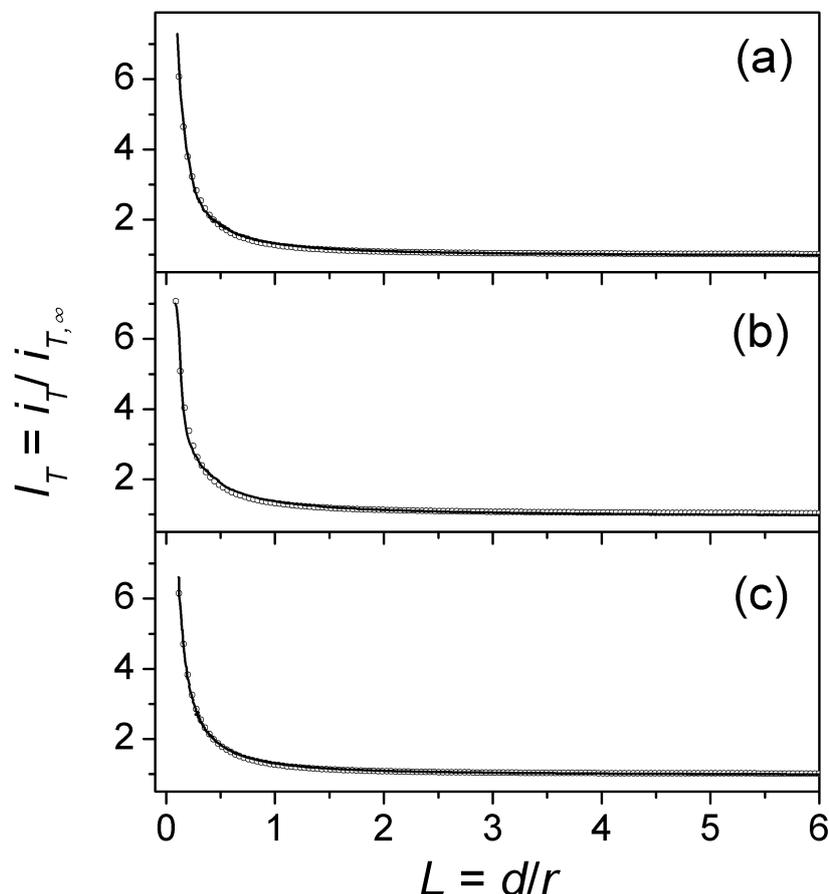
$$I_T^{FP} = \alpha'(Rg) + \frac{\pi}{4\beta(Rg)\text{ArcTan}L} + \frac{2}{\pi} \left( 1 - \alpha'(Rg) - \frac{1}{2\beta(Rg)} \right) \text{ArcTan}L \quad (\text{III.4})$$

$$\alpha'(Rg) = \ln 2 + \ln 2 \left( 1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcCos} \frac{1}{Rg} \right) - \ln 2 \left[ 1 - \left( \frac{2}{\pi} \text{ArcCos} \frac{1}{Rg} \right)^2 \right] \quad (\text{III.5})$$

III.2.2.4. Consideraciones finales sobre la aplicación del método de fabricación de tips:

El procedimiento descrito para la fabricación de tips presenta como principales virtudes su simplicidad y la llamativa eficiencia. El mismo puede ser usado para fabricar tips de tamaños típicos ( $r = 1 - 10 \mu\text{m}$ ) y valores de  $Rg$  convencionales (3 - 10). Pero probablemente su mayor virtud es que este puede ser aplicado, manteniendo su simplicidad, para la fabricación de tips con radios submicrométricos (hasta  $0,3 \mu\text{m}$ ) y/o con valores de  $Rg$  muy

pequeños (típicamente menores a 3). Este tipo de tips son muy valiosos debido a la posibilidad de acercarlos a distancias tip-sustrato de décimas del tamaño del UME disco sin demasiada dificultad.



**Figura III.9.** Curvas de aproximación FP medidas con los tips de Pt (b), (d) y (f) de la Fig. III.8, sobre una superficie de Pt a circuito abierto (líneas continuas) y curvas de aproximación teóricas correlacionadas con la ec. (III.4) (símbolos) con los valores de  $r$  y  $Rg$  previamente calculados. Solución: FcMeOH 3 mM - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.  $E_T = 0,45$  V vs. Ag/AgCl. Velocidad =  $0,5 \mu\text{m s}^{-1}$ .

Las características claves del método son, por un lado, el modo de afinamiento del tip a través de un método térmico sin necesidad de pulido mecánico lateral, y por

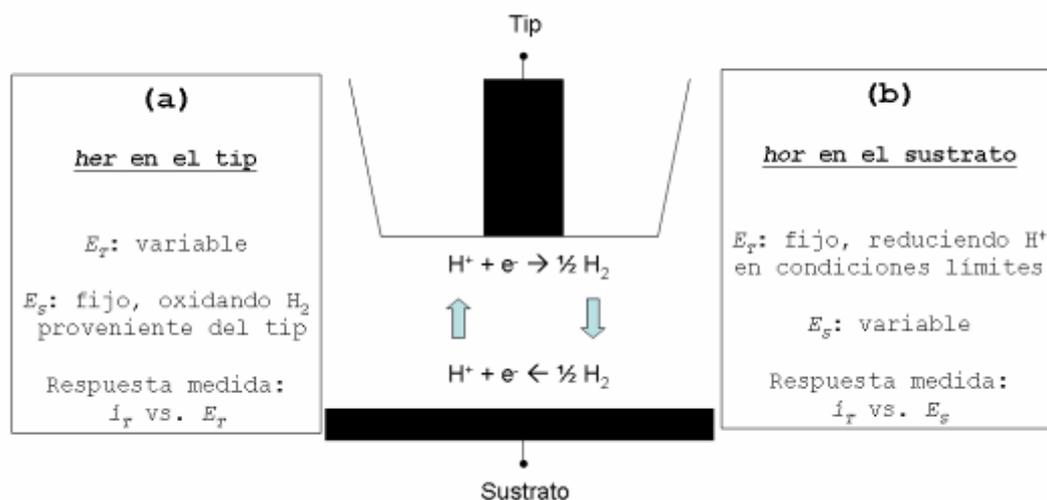
otro lado que el pulido de la sección inferior se realiza de una manera segura al estar el tip soportado en acrílico. Esto incrementa la tasa de éxito a más del 90 %. De las dos variantes descritas, puede decirse que se debería apuntar a obtener tips Tipo A cuando se requieren puntas nanométricas, o de tamaños muy pequeños, mientras que los tips Tipo B son atractivos cuando no se requieren UMEs pequeños pero sí se desean bajos valores de  $R_g$ .

### **III.3. Desarrollos teóricos para estudiar la HER mediante SECM**

#### *III.3.1. Consideraciones generales*

Como se comentó en la Sección III.1.3, la utilización de SECM para estudiar la HER brinda ciertas posibilidades únicas que pueden ser explotadas para obtener información cinética de esta reacción. Las altas velocidades de transporte de masa que se establecen sobre los UMEs pueden ser incrementadas significativamente si el UME se utiliza como tip en el modo feedback de SECM [152]. Este diseño experimental se aproxima al de una TLC cuya separación entre electrodos es menor a una décima del tamaño del electrodo [150,175]. De este modo, tanto la *her* como la *hor* pueden ser estudiadas utilizando esta configuración [168,169,171], tal como se esquematiza en la Fig. III.10. La *her* podría ser analizada sobre un tip UME del metal deseado (Fig. III.10a), incrementándose la corriente límite de transporte de protones debido al feedback de  $H^+$  desde un sustrato que re-oxida el hidrógeno proveniente del tip. Esto permitiría obtener y analizar las respuestas corriente del tip vs. potencial a muy altos valores de densidad de corriente. Asimismo, la *hor* puede ser estudiada en una región de un macroelectrodo ubicada directamente debajo del

tip [168,169], en condiciones de transporte de masa similares a las de un UME (Fig. III.10b).



**Figura III.10.** Esquema y condiciones de las dos configuraciones posibles para estudiar la *her* (a) y la *hor* (b) mediante SECM en el modo feedback (o TLC) utilizando la cupla  $H^+/H_2$ .

La interpretación de las respuestas SECM tanto de la *her* sobre tips UMEs como de la *hor* sobre regiones confinadas de sustratos macroscópicos requiere del desarrollo de un modelo teórico que incorpore apropiadamente el mecanismo de la HER. La estrategia que se siguió en este trabajo para lograr esto fue, como primer paso, utilizar las expresiones que resulten de la resolución del mecanismo de la HER en una TLC, corrigiéndolas luego a través de un modelo que incorpore parámetros de desviación característicos de la geometría del tip [175]. Estos últimos fueron contrastados con resultados de la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales correspondientes al problema cinético-difusional-geométrico de SECM [151]. Como resultado de este desarrollo se obtuvieron dependencias analíticas útiles

para procesar las dependencias corriente de tip vs. distancia tip-sustrato y vs. potencial del tip (caso de la *her*) o del sustrato (caso de la *hor*), y para obtener de este procesamiento los parámetros cinéticos elementales de la HER.

### III.3.2. La HER en una TLC

#### III.3.2.1. Modelo teórico:

**\* Ecuaciones básicas de la HER:** El tratamiento de la HER propiamente dicha es similar al efectuado en el Capítulo II, ya que el mismo considera a la reacción procediendo en medio ácido y en estado estacionario vía la ec. (II.11) a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel (VHT) definido por las ecs. (II.7) a (II.9). Como se detallará más abajo, la principal diferencia radica en la convención adoptada para establecer el signo de la corriente. En este contexto se cumple la igualdad entre velocidades resultante del balance másico dada por la ec. (II.25), donde las velocidades de las etapas elementales quedarían expresadas a través de las ecs. (II.26) a (II.28). No obstante, es conveniente reescribir estas tres últimas en términos de los parámetros y condiciones que se utilizan en los experimentos SECM, los cuales difieren ligeramente de los utilizados en experimentos clásicos con UMEs descriptos previamente. En tal sentido, debe mencionarse que al no haber H<sub>2</sub> disuelto no se define el potencial de equilibrio, por lo que las ecuaciones se refieren al potencial del electrodo reversible de hidrógeno ( $E_{ERH}$ ) a la misma concentración de H<sup>+</sup> de la solución ( $C_{H^+}^*$ ) y a una presión de hidrógeno de 1 atm. Además, tanto para el estudio de la *her* como de la *hor* se mide la corriente del tip, sobre la cual siempre se da la reducción de H<sup>+</sup>. De

ahí que, por una cuestión de comodidad, se adopta en este caso que la corriente es positiva para la reacción de reducción. Con ello, las dependencias de las velocidades de las etapas elementales quedan definidas mediante las ecs. (III.6) a (III.8), donde  $\eta^* = E - E_{ERH}$ ,  $\Theta = e^{u(\theta - \theta^e)}$ ,  $C_{H^+} = C_{H^+}/C_{H^+}^*$ ,  $C_{H_2} = C_{H_2}/C_{H_2}^*$ , y  $c_{H_2}^* = C_{H_2}^*/C_{H^+}^*$ , siendo  $C_{H_2}^*$  la solubilidad de  $H_2$  a 1 atm (por ej.  $C_{H_2}^* = 9,1 \times 10^{-7}$  mol  $cm^{-3}$  en  $H_2SO_4$  0,01 M para  $P_{H_2} = 1$  atm [<sup>185</sup>]).

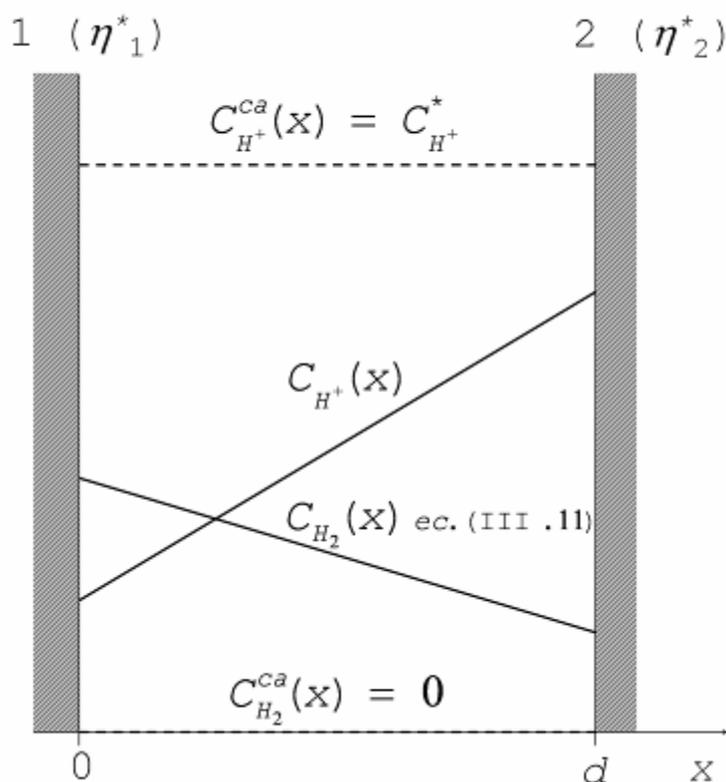
$$v_V = v_V^e \Theta^{-\lambda} \left[ C_{H^+} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1-\alpha)\varepsilon\eta^*} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha\varepsilon\eta^*} \Theta \right] \quad (III.6)$$

$$v_H = v_H^e \Theta^{-\lambda} \left[ C_{H^+} \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha)\varepsilon\eta^*} \Theta - \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^*} \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha\varepsilon\eta^*} \right] \quad (III.7)$$

$$v_T = v_T^e \Theta^{-2\lambda} \left[ \frac{\theta^2}{\theta^{e^2}} \Theta^2 - \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^*} \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta^e)^2} \right] \quad (III.8)$$

**\* Ecuaciones básicas de la TLC:** Las ecuaciones generales de una TLC operando en estado estacionario ya han sido deducidas y reportadas por Anderson y Reilley [<sup>186</sup>]. La situación específica que interesa en este trabajo se presenta en el esquema de la Fig. III.11. El sistema esencialmente es una celda de cuatro electrodos (similar a la del SECM), con dos electrodos de trabajo separados una distancia  $d$ . Los potenciales de ambos electrodos ( $\eta_1^*$  y  $\eta_2^*$ ) se controlan de manera independiente respecto al ERH. Inicialmente no hay  $H_2$  disuelto en la solución. La difusión en estado estacionario tanto del  $H^+$  como del  $H_2$  disuelto entre ambos electrodos se rige a través de las leyes de Fick en una dimensión ( $x$ ). A circuito abierto (o densidad de corriente TLC nula), las concentraciones de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto ( $C_{H^+}^{Ca}$ ,  $C_{H_2}^{Ca}$ ) son constantes e iguales a sus valores iniciales ( $C_{H^+}^*$  y 0, respectivamente). A un cierto par de valores de  $\eta_1^*$  y  $\eta_2^*$ , los flujos de estado

estacionario ( $J$ ) de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto son constantes, y se relacionan entre sí y con la densidad de corriente a través de la ec. (III.9). Notar que las densidades de corriente de los electrodos 1 y 2,  $j_1$  y  $j_2$  respectivamente, tienen signo opuesto ya que ambos electrodos tienen caras enfrentadas.



**Figura III.11.** Diagrama de la celda de capa delgada con dos electrodos para estudiar la HER.

$$J_{H^+}(\eta_1^*, \eta_2^*) = -2J_{H_2}(\eta_1^*, \eta_2^*) = -\frac{j_1(\eta_1^*, \eta_2^*)}{F} = \frac{j_2(\eta_1^*, \eta_2^*)}{F} \quad (\text{III.9})$$

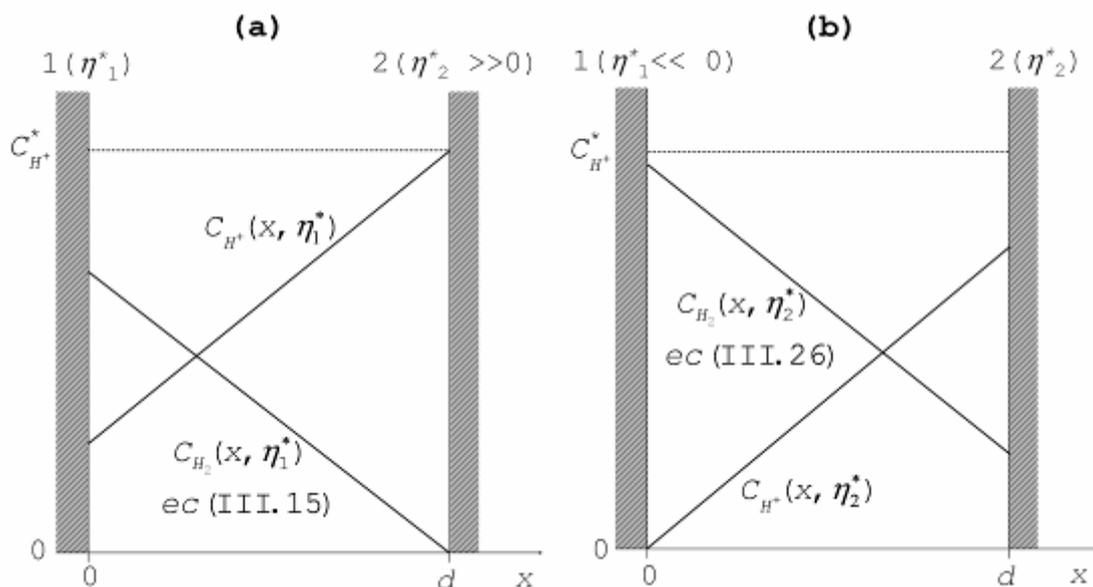
Así, teniendo en cuenta la Primera Ley de Fick, los perfiles de concentraciones en estado estacionario resultan lineales con  $x$ , y quedan definidos por las ecs. (III.10) y (III.11). En estas ecuaciones,  $D_i$  son los coeficientes de

difusión y  $x_o$  es una coordenada de referencia donde las concentraciones son conocidas e invariantes.

$$C_{H^+}(x) = C_{H^+}(x_o) + \frac{j_1}{FD_{H^+}}(x - x_o) \quad (\text{III.10})$$

$$C_{H_2}(x) = C_{H_2}(x_o) - \frac{j_1}{2FD_{H_2}}(x - x_o) = \left(\frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}}\right)[C_{H^+}^* - C_{H^+}(x)] \quad (\text{III.11})$$

**\* La her en la TLC:** El arreglo experimental que se propone para estudiar la *her* en una TLC se representa en el esquema (a) de la Fig. III.12.



**Figura III.12.** Esquemas de las configuraciones TLC para estudiar la *her* sobre el electrodo 1 (a) y la *hor* sobre el electrodo 2 (b).

La *her* se estudia sobre el electrodo 1, cuyo potencial  $\eta_1^*$  es variado sobre un rango donde ocurre la reducción del  $H^+$ . El electrodo 2 opera a un potencial suficientemente positivo para que el  $H_2$  disuelto que fue electrogenerado en el electrodo 1 al arribar al electrodo 2 se oxide de nuevo

a  $H^+$  bajo control difusional puro (conducta límite). En este caso, como el electrodo 2 mantiene el valor de  $C_{H^+}(d)$  en  $C_{H^+}^*$ , el espesor de la película difusional queda fijada por la distancia entre ambos electrodos. Para encontrar la dependencia  $j_1(\eta_1^*)$  fue necesario resolver las ecuaciones teniendo en cuenta las condiciones de borde y las expresiones de la velocidad de reacción, como se detalla a continuación.

En la TLC operando para estudiar la *her* según el esquema de la Fig. III.12a las concentraciones de  $H^+$  e  $H_2$  disuelto (normalizadas) en la superficie del electrodo 2 ( $x = d$ ) están definidas por las ecs. (III.12) y (III.13). Más aun, a partir de las ecs. (III.10) y (III.11) teniendo en cuenta que en este caso  $x_0 = d$ , se obtienen las dependencias  $c_{H^+}(x)$  y  $c_{H_2}(x)$  dadas por las ecs. (III.14) y (III.15).

$$c_{H^+}(x = d) = 1 \quad (\text{III.12})$$

$$c_{H_2}(x = d) = 0 \quad (\text{III.13})$$

$$c_{H^+}(x) = 1 + \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} (x - d) \quad (\text{III.14})$$

$$c_{H_2}(x) = -\frac{j_1}{2FD_{H_2}C_{H^+}^*} (x - d) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) [1 - c_{H^+}(x)] \quad (\text{III.15})$$

Las concentraciones en la superficie del electrodo 1 ( $c_i$ ), que resultan cuando las ecs. (III.14) y (III.15) son evaluadas en  $x = 0$ , quedan definidas por las ecs. (III.16) y (III.17), siendo la relación entre ambas definida por la ec. (III.18).

$$c_{H^+} = c_{H^+}(x = 0) = 1 - \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} d \quad (\text{III.16})$$

$$c_{H_2} = c_{H_2}(x = 0) = \frac{j_1}{2FD_{H_2}C_{H^+}^*} d \quad (\text{III.17})$$

$$c_{H_2} = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) (1 - c_{H^+}) \quad (\text{III.18})$$

Sustituyendo las ecs. (III.16) y (III.17) en las ecs. (III.6) a (III.8), se obtienen las velocidades de las etapas elementales en términos de  $j_1$ . Al ser estas reemplazadas en la ec. (II.25) teniendo en cuenta que  $v = j_1/F$ , y reordenando, se obtienen tres dependencias equivalentes de  $j_1$  con  $\eta_1^*$  dadas por la ec.(III.19).

$$\begin{aligned} j_1 &= \frac{v_V^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-f\eta_1^*} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta \right] e^{\alpha f\eta_1^*} + v_H^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*}}{\frac{\Theta^\lambda}{F} + \left\{ v_V^e \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \Theta e^{-f\eta_1^*} + v_H^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-f\eta_1^*} - \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \right] \right\} \frac{e^{\alpha f\eta_1^*}}{j_{H^+}}} = \\ &= \frac{v_V^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-f\eta_1^*} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta \right] - v_T^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \Theta^{2-\lambda}}{\frac{\Theta^\lambda}{2F} + \left[ v_V^e \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*} - v_T^e \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \Theta^{-\lambda} \right] \frac{1}{j_{H^+}}} = \\ &= \frac{\left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta \left[ v_H^e e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*} + v_T^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta^{(1-\lambda)} \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{2F} + \left\{ v_H^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-f\eta_1^*} \Theta + \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \right] e^{\alpha f\eta_1^*} + v_T^e \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \Theta^{-\lambda} \right\} \frac{1}{j_{H^+}}} \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

El parámetro  $\xi$ , que ya fue definido en el Cap. II a través de la ec. (II.19), agrupa los coeficientes de difusión y concentraciones de  $H^+$  y de  $H_2$  en el ERH. Además, aparece  $j_{H^+}$ , definida también en el Cap. II como la corriente catódica constante establecida por la difusión del  $H^+$ , que en este caso está dada por la ec. (III.20), la cual surge de la ec. (III.16) cuando  $c_{H^+}(x = 0) \cong 0$ . Asimismo, la funcionalidad de  $\theta$  con  $\eta_1^*$  está implícita en

la ec. (III.19), siendo una dependencia cúbica sólo si  $u = 0$ , ya que en general involucra además una dependencia exponencial originada en el modelo de adsorción tipo Frumkin adoptado.

$$j_{H^+} = \frac{FD_{H^+}C_{H^+}^*}{d} \quad (\text{III.20})$$

Por otra parte, si la *her* fuese infinitamente rápida y operase en equilibrio a cualquier potencial, la dependencia  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$  controlada por difusión (o reversible) puede obtenerse a partir de la ecuación de Nernst, que en términos de  $j_1^{dif}$  y  $j_{H^+}$  está dada por la ec. (III.21). Reordenando esta última se obtiene una dependencia  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$  cuadrática, cuya solución está dada por la ec. (III.22).

$$e^{2f\eta_1^*} = \frac{c_{H^+}^2}{c_{H_2}} \left( \frac{C_{H_2}^*}{C_{H^+}^*} \right) = \frac{(1 - j_1^{dif} / j_{H^+})^2}{\xi(j_1^{dif} / j_{H^+})} \quad (\text{III.21})$$

$$j_1^{dif} = \frac{j_{H^+}}{2} \left[ \xi e^{2f\eta_1^*} + 2 - \sqrt{(\xi e^{2f\eta_1^*} + 2)^2 - 4} \right] \quad (\text{III.22})$$

**\* La hor en la TLC:** La disposición experimental que se propone para estudiar la *hor* en una TLC se representa en el esquema (b) de la Fig. III.12. En esta, el electrodo 1 opera a potencial suficientemente negativo donde ocurre la reducción de  $H^+$  a  $H_2$  a una velocidad controlada por la difusión de  $H^+$ . La *hor* se estudia sobre el electrodo 2, cuyo potencial ( $\eta_2^*$ ) es variado en un rango donde el  $H_2$  disuelto que difunde desde la superficie del electrodo 1 es oxidado a  $H^+$ . Para efectuar el análisis se utiliza la densidad de corriente del electrodo 1 ( $j_1$ ), ya que esta es sensible a la *hor* en el sustrato a través del feedback del  $H^+$ .

Para establecer la dependencia  $j_1(\eta^*_2)$  se deben resolver las ecuaciones teniendo en cuenta las condiciones de borde definidas en la Fig. III.12b. En tal sentido, las concentraciones de  $H^+$  y de  $H_2$  disuelto en la superficie del electrodo 1 ( $x = 0$ ) están dadas por las ecs. (III.23) y (III.24). Más aun, de las ecs. (III.10) y (III.11), y teniendo en cuenta que en este caso  $x_0 = 0$ , se obtienen las dependencias  $c_{H^+}(x)$  y  $c_{H_2}(x)$  dadas por las ecs. (III.25) y (III.26).

$$c_{H^+}(x = 0) = 0 \quad (\text{III.23})$$

$$c_{H_2}(x = 0) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) \quad (\text{III.24})$$

$$c_{H^+}(x) = \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} x \quad (\text{III.25})$$

$$c_{H_2}(x) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) \left( 1 - \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} x \right) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) [1 - c_{H^+}(x)] \quad (\text{III.26})$$

Las concentraciones en la superficie del electrodo 2, que resultan cuando las ecs. (III.25) y (III.26) son evaluadas en  $x = d$ , quedan definidas por las ecs. (III.27) y (III.28).

$$c_{H^+} = c_{H^+}(x = d) = \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} d \quad (\text{III.27})$$

$$c_{H_2} = c_{H_2}(x = d) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) \left( 1 - \frac{j_1}{FD_{H^+}C_{H^+}^*} d \right) = \left( \frac{D_{H^+}}{2D_{H_2}} \right) (1 - c_{H^+}) \quad (\text{III.28})$$

Sustituyendo las ecs. (III.27) y (III.28) en las ecs. (III.6) a (III.9) se obtienen las expresiones de las velocidades elementales en términos de  $j_1$ . Al reemplazar estas en la ec. (II.25) teniendo en cuenta que  $v = j_2/F = -$

$j_1/F$ , y reordenando términos, se obtienen tres dependencias independientes  $j_1(\eta_2^*)$  dadas por la ec. (III.29). En ellas, nuevamente se involucran  $\xi$  y  $j_{H^+}$ , definidas por las ecs. (II.19) y (III.20), respectivamente.

Por otra parte, la dependencia  $j_1^{dif}(\eta_2^*)$  de la hor controlada por difusión puede obtenerse a partir de la ecuación de Nernst, que en términos de  $j_1^{dif}$  y  $j_{H^+}$  está dada por la ec. (III.30). Reordenando esta última se obtiene una función cuadrática, cuya solución dada por la ec. (III.31) define la dependencia  $j_1^{dif}(\eta_2^*)$ .

$$\begin{aligned}
 j_1 &= \frac{\left[ v_V^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta + v_H^e \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \right] e^{\alpha f \eta_2^*}}{\frac{\Theta^\lambda}{F} + \left\{ v_V^e \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-f \eta_2^*} + v_H^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta e^{-f \eta_2^*} - \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \right] \right\} \frac{e^{\alpha f \eta_2^*}}{j_{H^+}}} = \\
 &= \frac{v_V^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta e^{\alpha f \eta_2^*} + v_T^e \Theta^{-\lambda} \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \Theta^2 - \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{2F} + \left[ v_V^e \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f \eta_2^*} - v_T^e \Theta^{-\lambda} \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right] \frac{1}{j_{H^+}}} = \\
 &= \frac{v_H^e \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta_2^*} - v_T^e \Theta^{-\lambda} \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \Theta^2 - \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{2F} + \left\{ v_H^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \Theta e^{-f \eta_2^*} + \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \right] e^{\alpha f \eta_2^*} + v_T^e \Theta^{-\lambda} \xi \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right\} \frac{1}{j_{H^+}}}
 \end{aligned} \tag{III.29}$$

$$e^{2f \eta_2^*} = \frac{c_{H^+}^2 \left( \frac{C_{H_2}^*}{C_{H^+}^*} \right)}{c_{H_2} \left( \frac{C_{H^+}^*}{C_{H_2}^*} \right)} = \frac{\left( j_1^{dif} / j_{H^+} \right)^2}{\xi \left( 1 - j_1^{dif} / j_{H^+} \right)} \tag{III.30}$$

$$j_1^{dif} = \frac{j_{H^+}}{2} \left[ \sqrt{\xi e^{2f \eta_2^*} \left( \xi e^{2f \eta_2^*} + 4 \right)} - \xi e^{2f \eta_2^*} \right] \tag{III.31}$$

#### III.3.2.2. Capacidad descriptiva del modelo:

Dado que la HER procede a través de dos rutas paralelas, es interesante analizar por medio de simulaciones cómo afectan los valores de los parámetros

cinéticos a las respuestas esperables en el marco del modelo desarrollado.

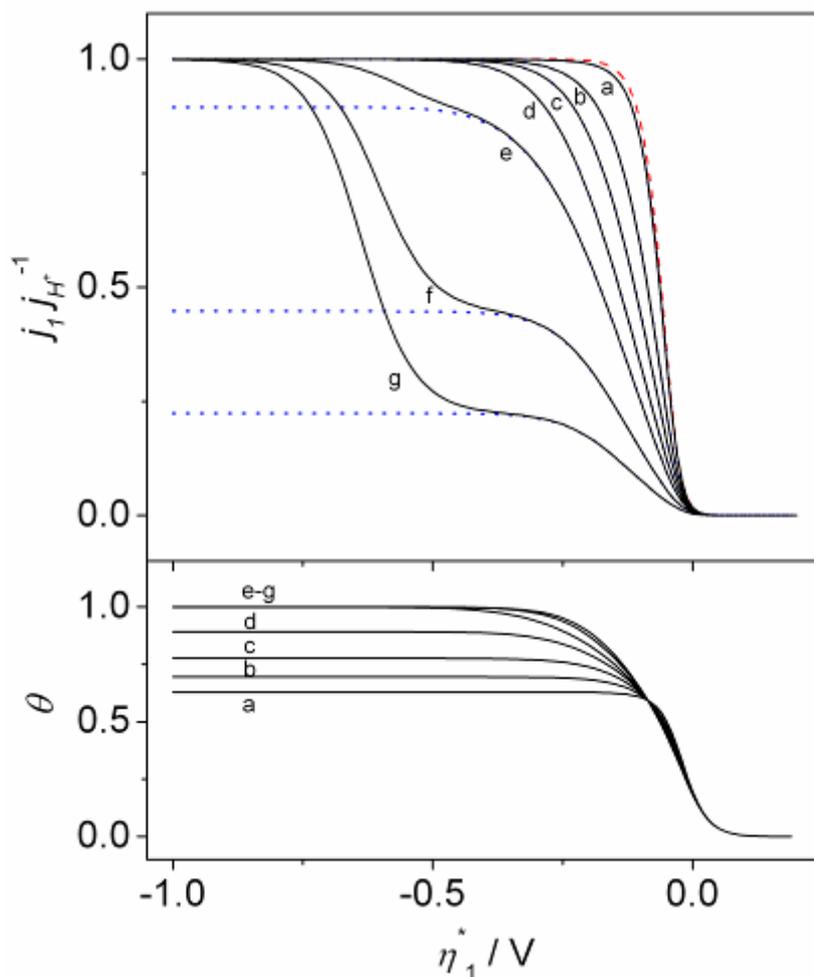
**\* Consideraciones previas:** Debe notarse que, como fue detalladamente analizado en el Cap. II, en un electrodo que reduce protones a  $H_2$  bajo condiciones controladas por el transporte de masa del  $H^+$ , la concentración superficial de  $H^+$  es despreciable, pero no nula. En estas condiciones se define claramente  $j_{H^+}$ , la cual se comporta esencialmente como una densidad de corriente límite difusional catódica. En realidad se demostró que, como el agua es una fuente de protones, a potenciales muy negativos la corriente de reducción de  $H^+$  debe volver a crecer debido a la reacción de disociación del agua dada por la ec. (II.12). De ahí que el valor de  $j_{H^+}$  se establece sólo sobre una ventana de potenciales catódicos donde la concentración superficial de  $H^+$  es muy pequeña y la descarga de agua es despreciable, lo cual se cumple cuando  $\psi \ll c_{H^+} \ll 1$ , tal como se detalló en la ec. (II.23). Como es esperable, la extensión de esta ventana de potencial depende del pH de la solución, ya que  $\psi$  es función de  $C_{H^+}^*$  a través de la ec. (II.18).

En las simulaciones se asumió una situación típica con un valor de concentración de protones  $C_{H^+}^* = 0,02$  M, la cual es suficientemente baja para prevenir la nucleación de burbujas de  $H_2$  [168]. En estas condiciones, se puede calcular un valor de  $\xi = 35,4$  asumiendo valores para los coeficientes de difusión  $D_{H^+} = 9,3 \times 10^{-5}$   $cm^2s^{-1}$  [168] y  $D_{H_2} = 3,7 \times 10^{-5}$   $cm^2s^{-1}$  [185]. Del análisis de la ec. (III.15) se puede ver que la concentración de  $H_2$  en la superficie del electrodo 1 puede llegar a valores tan altos como  $\xi C_{H_2}^*$ , que en estas condiciones supera ampliamente (más de un orden de magnitud) el valor de concentración de saturación para 1 atm. A pesar de ello, es una observación experimental que las burbujas de  $H_2$  no nuclean en este tipo de experimentos

siempre que  $C_{H^+}^* < 0,06 \text{ M}$  [168], lo cual puede explicarse por la conocida sobresaturación del  $H_2$  disuelto [187].

**\* Respuestas  $j_1(\eta_1^*)$  para estudiar la her:** En la primera de las dos configuraciones propuestas, se produce la aproximación de un electrodo a una superficie que mantiene la concentración del reactivo en el valor correspondiente al del seno de la solución a través de la ec. (III.12). Esto produce una disminución efectiva del espesor de la película difusional con el consecuente incremento de la velocidad de transporte de masa. Tal hecho usualmente se explota en distintas configuraciones experimentales, tales como SECM a escala submicrométrica [162] y canales nanofluídicos [188], para medir las constantes cinéticas de reacciones de electrodo rápidas de una etapa, tal como la electro-oxidación de ferroceno. En el caso de reacciones multietapas como la HER, un incremento de la velocidad de transporte de masa afecta la dependencia  $j_1(\eta_1^*)$  según los valores absolutos y relativos de las constantes cinéticas de cada etapa elemental. Así, con el fin de evaluar el efecto de la distancia  $d$  en las dependencias  $j_1(\eta_1^*)$ , estas fueron simuladas con la ec.(III.19) usando distintas velocidades de equilibrio, cubrimientos de equilibrio, y distancias.

En la Fig. III.13 se muestra un grupo de dependencias  $j_1(\eta_1^*)$  para la *her* que fueron simuladas usando velocidades de equilibrio bastante grandes (en el orden de las medidas sobre Pt [189]) y diferentes valores de  $d$ . Estas curvas están normalizadas respecto a los correspondientes valores de  $j_{H^+}(d)$  calculados con la ec.(III.20).



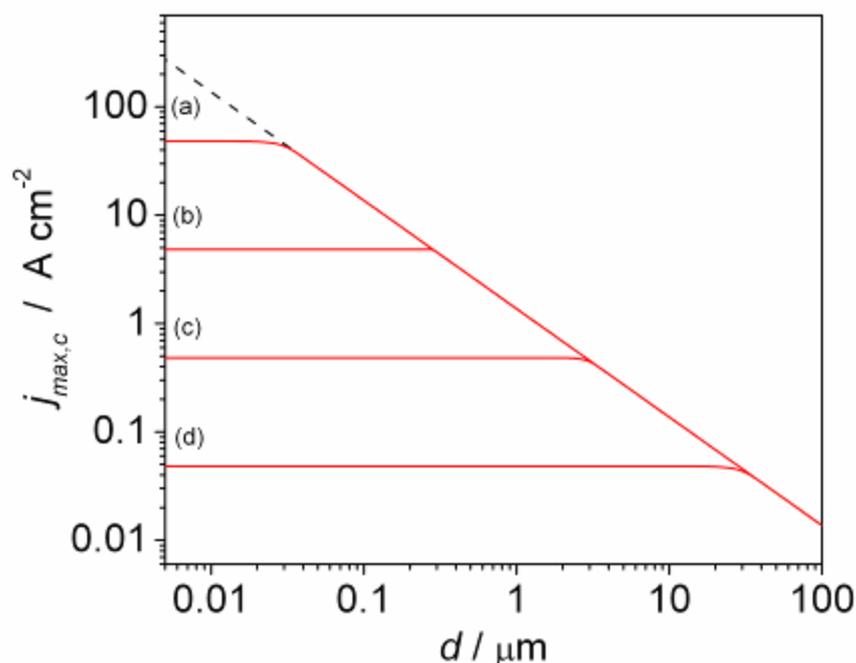
**Figura III.13.** Dependencias de la densidad de corriente del electrodo 1 (normalizadas respecto a  $j_{H^+}$ ) y del cubrimiento de H adsorbido con el potencial del electrodo 1 (líneas continuas) calculadas utilizando la ec. (III.19). Velocidades de equilibrio ( $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ):  $v_V^e = 10^{-5}$ ,  $v_H^e = 10^{-10}$ ,  $v_T^e = 10^{-6}$ .  $\theta^e = 0,2$ .  $u(\text{RT}) = 0,3$ .  $\alpha = \lambda = 0,5$ .  $d(\mu\text{m}) = 10$  (a), 1 (b), 0,5 (c), 0,3 (d), 0,2 (e), 0,1 (f), 0,05 (g). Las líneas punteadas muestran las dependencias para la ruta de VT calculadas utilizando los mismos parámetros con  $v_H^e = 0$ . La línea cortada muestra la dependencia  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$  calculada con la ec. (III.22).

En ellas se incluyen las dependencias  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$ , correspondientes a una reacción infinitamente rápida

(líneas cortadas), y las dependencias de la ruta de Volmer-Tafel ( $j_1^{VT}$ , líneas punteadas), calculadas asumiendo  $v_H^e = 0$ . También se presentan las dependencias  $\theta(\eta_1^*)$  en una segunda gráfica.

Del análisis de estas curvas correspondientes a la *her* para los parámetros cinéticos seleccionados, que son típicos de un buen catalizador como el Pt, se concluye que a distancias mayores a 10  $\mu\text{m}$  la *her* opera muy cerca (aunque claramente separada) del control difusional puro (o reversible). Para distancias en el rango  $d < 10 \mu\text{m}$ , se verifica un incremento de la densidad de corriente límite controlada por la difusión de  $\text{H}^+$ , lo que produce un alejamiento de la respuesta del electrodo de la difusional pura. Se verifica así un control mixto sobre un rango de potenciales que se extiende al disminuir  $d$ . Bajo estas condiciones, en tanto  $d > 0,3 \mu\text{m}$ , las curvas  $j_1(\eta_1^*)$  están dominadas mayormente por la ruta de VT antes de alcanzar el valor de  $j_{H+}$ , ya que estas prácticamente coinciden con las respectivas dependencias  $j_1^{VT}(\eta_1^*)$ . Es decir, en estas condiciones las curvas  $j_1(\eta_1^*)$  no son sensibles a la ruta de VH. Para mayores valores de  $j_{H+}$ , es decir cuando  $d < 0,3 \mu\text{m}$ , las dependencias  $j_1(\eta_1^*)$  muestran una inflexión (u hombro). Para entender mejor esta conducta es útil analizar sólo la ruta de VT, la cual tiende a alcanzar un valor límite cinético. Este valor límite que se observa en las curvas  $j_1^{VT}(\eta_1^*)$  se establece cuando el cubrimiento de  $\text{H}_{(ad)}$  alcanza un valor límite ( $\theta^*$ ), y puede denominarse  $j_{max,c}$ . El valor de  $j_{max,c}$  depende de los parámetros cinéticos y de  $j_{H+}$  según la ec. (III.32), que resulta de evaluar la ec. (III.19) con  $v_H^e = 0$ ,  $\eta \rightarrow -\infty$ , y  $\theta = \theta^*$ . Esta dependencia de  $j_{max,c}$  con  $d$  (o con  $j_{H+}$ ) se grafica en la Fig. III.14, para diferentes valores de  $v_T^e$ .

$$j_{\max,c} = \frac{2Fv_T^e e^{2(1-\lambda)u(\theta^* - \theta^e)} \left(\frac{\theta^*}{\theta^e}\right)^2}{1 + \frac{2F\xi v_T^e e^{-2\lambda u(\theta^* - \theta^e)}}{j_{H^+}} \left(\frac{1 - \theta^*}{1 - \theta^e}\right)^2} \quad (\text{III.32})$$



**Figura III.14.** Dependencias de la corriente máxima catódica de la ruta de VT ( $j_{\max,c}$ ) con la distancia entre electrodos ( $d$ ) calculadas con la ec. (III.32) a distintos valores de  $v_T^e$ . Velocidades de equilibrio (mol s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>):  $v_V^e = 10^{-5}$ ,  $v_H^e = 0$ ,  $v_T^e = 10^{-5}$  (a),  $10^{-6}$  (b),  $10^{-7}$  (c),  $10^{-8}$  (d).  $\theta^e = 0,2$ .  $u = 0$ .  $\alpha = 0,5$ . La línea cortada es la dependencia  $j_{H^+}(d)$  dada por la ec. (III.20).

En ella puede verse que para un cierto valor de  $v_T^e$  hay un dominio de valores de  $d$  donde se cumple que  $j_{\max,c} \cong 2Fv_T^e e^{2(\lambda-1)u\theta^e} (\theta^e)^{-2} < j_{H^+}$ , lo cual ocurre cuando  $\theta^* \cong 1$ . A medida que  $v_T^e$  se hace más grande, este dominio se corre hacia menores valores de  $d$ . Por ejemplo, para los parámetros usados en las simulaciones de la Fig. III.13, la

curva (b) en la Fig. III.14 muestra que  $j_{max,c} \cong j_{H^+}$  cuando  $d \geq 0,3 \mu\text{m}$ , y se separa de  $j_{H^+}$  cuando  $d < 0,3 \mu\text{m}$  ( $j_{H^+} > 4,5 \text{ A cm}^{-2}$ ).

A potenciales más negativos la ruta de VH se hace más relevante (en detrimento de la ruta de VT) y hace crecer la corriente hasta que alcanza el valor controlado por la difusión de  $\text{H}^+$ . Como consecuencia de ello, se establece un hombro en la respuesta  $j_1(\eta^*_1)$ , que pone en evidencia la transición desde la ruta de VT a la de VH. Tal inflexión sólo es evidente cuando  $v^e_H \ll v^e_T$  y el valor de  $j_{H^+}$  es suficientemente grande para hacer  $j_{max,c} < j_{H^+}$  (por ej.  $j_{H^+} > 4,5 \text{ A cm}^{-2}$  o  $d < 0,3 \mu\text{m}$  para los parámetros cinéticos usados en estas simulaciones).

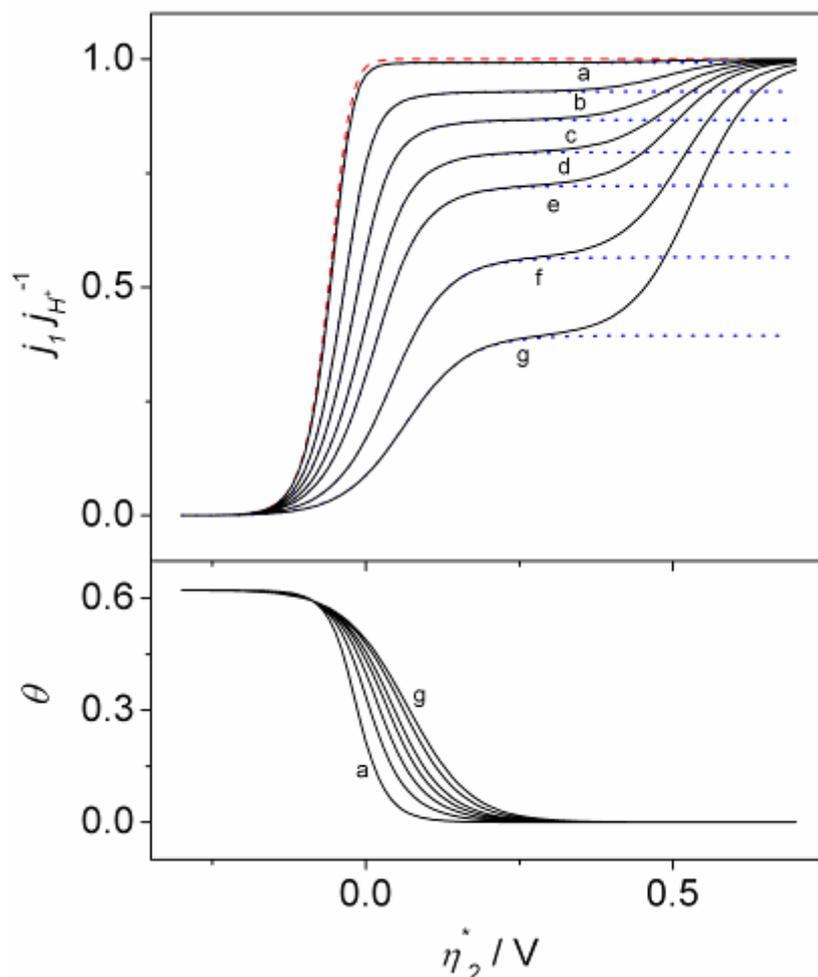
**\* Respuestas  $j_1(\eta^*_2)$  para estudiar la hor:** Por otra parte, la segunda configuración de TLC presentada permite estudiar la cinética de la *hor* sobre el electrodo 2 midiendo la corriente feedback en el electrodo 1. En otras palabras, en este caso se analiza la dependencia  $j_1(\eta^*_2)$ . Ya se ha visto en reportes previos sobre SECM que esta configuración ha resultado ser muy práctica para realizar estudios cinéticos localizados sobre superficies heterogéneas [<sup>190,191</sup>], y fue aplicada en algunos estudios de la *hor* con esta técnica sobre variados materiales [168-171]. La alta velocidad de transporte de masa se alcanza fijando la concentración del reactivo (en este caso  $\text{H}_2$ ) en su máximo valor sobre la superficie del electrodo 1, y aproximando éste al segundo electrodo a distancias submicrométricas. La corriente feedback es afectada por la velocidad de reacción en el electrodo 2, y por ende por sus parámetros cinéticos. Justamente para evaluar este efecto en el caso de la *hor*, se realizaron simulaciones de las dependencias  $j_1(\eta^*_2)$  con la ec. (III.29) y para los mismos valores de parámetros cinéticos y distancias utilizados

previamente, las cuales se muestran en la Fig. III.15. Al igual que en el caso anterior, también se incluyen las curvas correspondientes a la reacción controlada por difusión (líneas cortadas) y a la ruta de VT simulada con  $v_H^e = 0$  (líneas punteadas), como también las dependencias  $\theta(\eta^*_2)$ .

El análisis de estas curvas para la *hor* conduce básicamente a las mismas conclusiones que las obtenidas al analizar la *her*. La respuesta se aproxima mucho a la controlada por difusión cuando la distancia es mayor a 10  $\mu\text{m}$ . No obstante, a diferencia de la *her*, la densidad de corriente máxima anódica que se establece por la ruta de VT ( $j_{\text{max},a}$ ) se separa del valor límite difusional (igual a  $j_{H^+}$ ) ya desde  $d \leq 10 \mu\text{m}$  ( $j_{H^+} > 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ ). Esta corriente máxima de VT se establece cuando  $\theta$  tiende a cero antes que se anule la concentración superficial de  $\text{H}_2$ , y ya fue teóricamente obtenida en análisis previos sobre otras configuraciones [192] y experimentalmente observada en estudios de la *hor* en UMEs de Pt [193,194] y en arreglos de electrodos [195]. Similarmente a la *her*, el valor de  $j_{\text{max},a}$  depende de los parámetros cinéticos y de  $j_{H^+}$ , en este caso según la ec. (III.33), que puede obtenerse haciendo  $v_H^e = 0$ ,  $\theta = 0$  y  $\eta \rightarrow \infty$  en la ec. (III.29).

$$\frac{1}{j_{\text{max},a}} = \frac{1}{j_{H^+}} + \frac{(1 - \theta^e)^2}{2F\xi v_T^e e^{2\lambda u \theta^e}} \quad (\text{III.33})$$

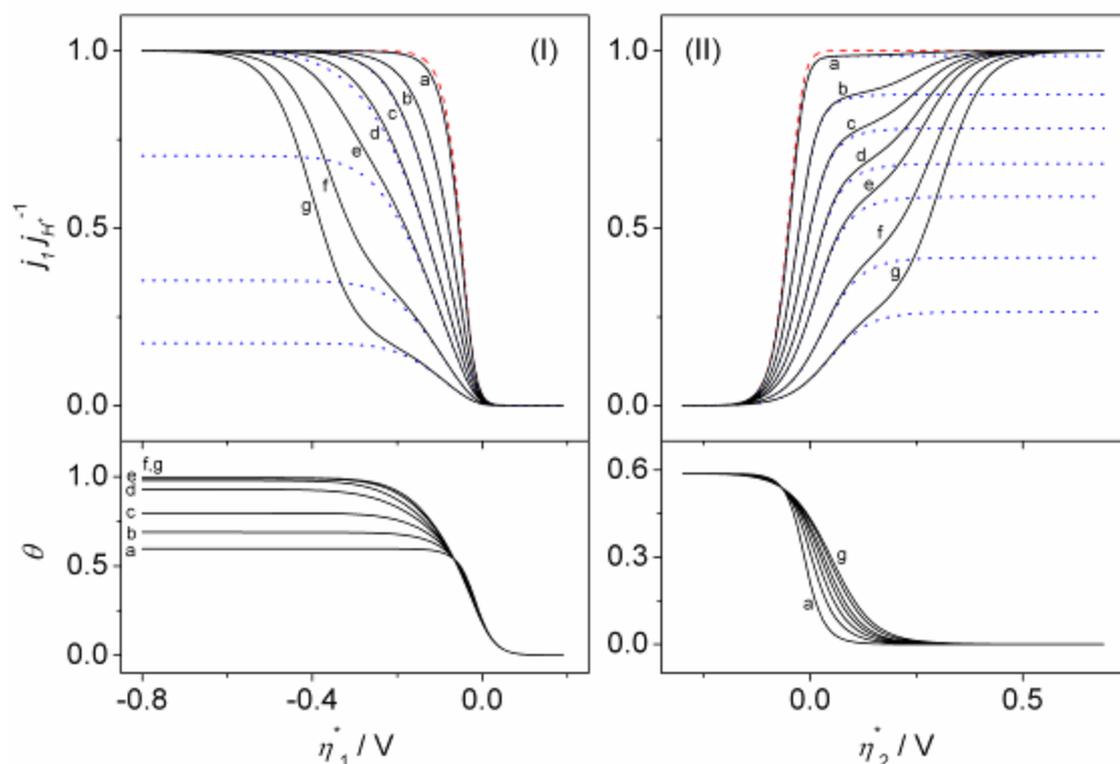
Del análisis de esta ecuación es evidente que, para los valores de  $v_T^e = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$  y  $\theta^e = 0,2$  usados en las simulaciones previas,  $j_{\text{max},a} < j_{H^+}$  sólo cuando  $d < 10 \mu\text{m}$  ( $j_{H^+} > 0,14 \text{ A cm}^{-2}$ ). Asimismo, la ruta de VH comienza a ser dominante de la respuesta  $j_1(\eta^*_2)$  a más altos potenciales (para estos parámetros ya a  $\eta^*_2 > 0,2 \text{ V}$ ), antes de alcanzar la conducta límite difusional.



**Figura III.15.** Dependencias de la densidad de corriente del electrodo 1 y del cubrimiento de  $H_{(ad)}$  con el potencial del electrodo 2 (líneas continuas) calculadas utilizando la ec. (III.29). Velocidades de equilibrio ( $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ):  $v_V^e = 10^{-5}$ ,  $v_H^e = 10^{-10}$ ,  $v_T^e = 10^{-6}$ .  $\theta^e = 0,2$ .  $u$  (RT) =  $0,3$ .  $\alpha = \lambda = 0,5$ .  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) =  $10$  (a),  $1$  (b),  $0,5$  (c),  $0,3$  (d),  $0,2$  (e),  $0,1$  (f),  $0,05$  (g). Líneas punteadas: dependencias calculadas para la ruta de VT utilizando  $v_H^e = 0$ . Línea cortada: dependencia  $j_1^{dif}(\eta_2^*)$  calculada con la ec. (III.31).

**\* Efecto de los parámetros cinéticos en las respuestas  $j_1(\eta_1^*)$  y  $j_1(\eta_2^*)$ :** El rango de valores de potencial desde donde la ruta de VH se hace significativa depende del valor relativo de  $v_H^e$  respecto al de  $v_T^e$ . Así por ejemplo, la Fig.

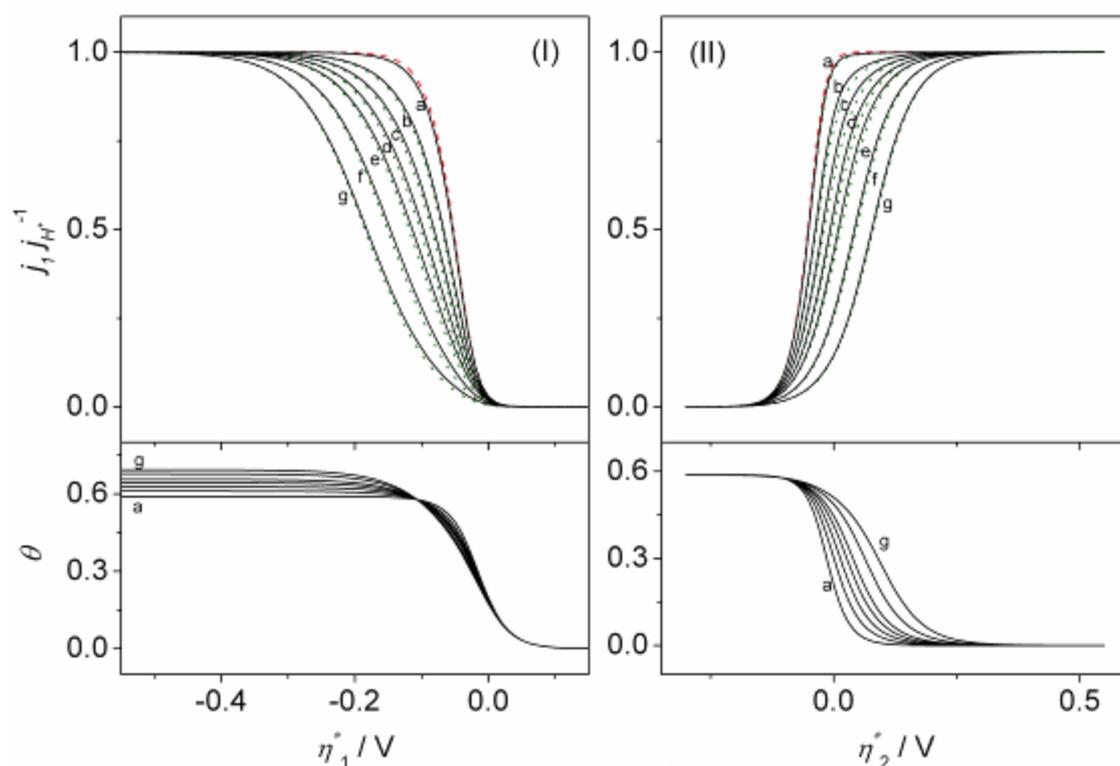
III.16 muestra que cuando  $v_H^e$  es solo dos órdenes de magnitud menor que  $v_T^e$ , los plateaus de corriente que fueron observados previamente en ambas dependencias se extienden sobre un intervalo de potenciales más estrecho.



**Figura III.16.** Dependencias de  $j_1$  y de  $\theta$  (líneas continuas) con  $\eta_1^*$  para la *her* calculadas con la ec. (III.19) (I) y con  $\eta_2^*$  para la *hor* calculadas con la ec. (III.29) (II).  $v_V^e = 10^{-5}$ ,  $v_H^e = 10^{-8}$ ,  $v_T^e = 10^{-6}$  (mol s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>).  $\theta^0 = 0, 2$ .  $u = 0$ .  $\alpha = 0, 5$ .  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) = 10 (a), 1 (b), 0,5 (c), 0,3 (d), 0,2 (e), 0,1 (f), 0,05 (g). Líneas punteadas: dependencias calculadas para la ruta de VT utilizando  $v_H^e = 0$ . Líneas cortadas: dependencias  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$  y  $j_1^{dif}(\eta_2^*)$  calculadas con las ec. (III.22) y (III.31), respectivamente.

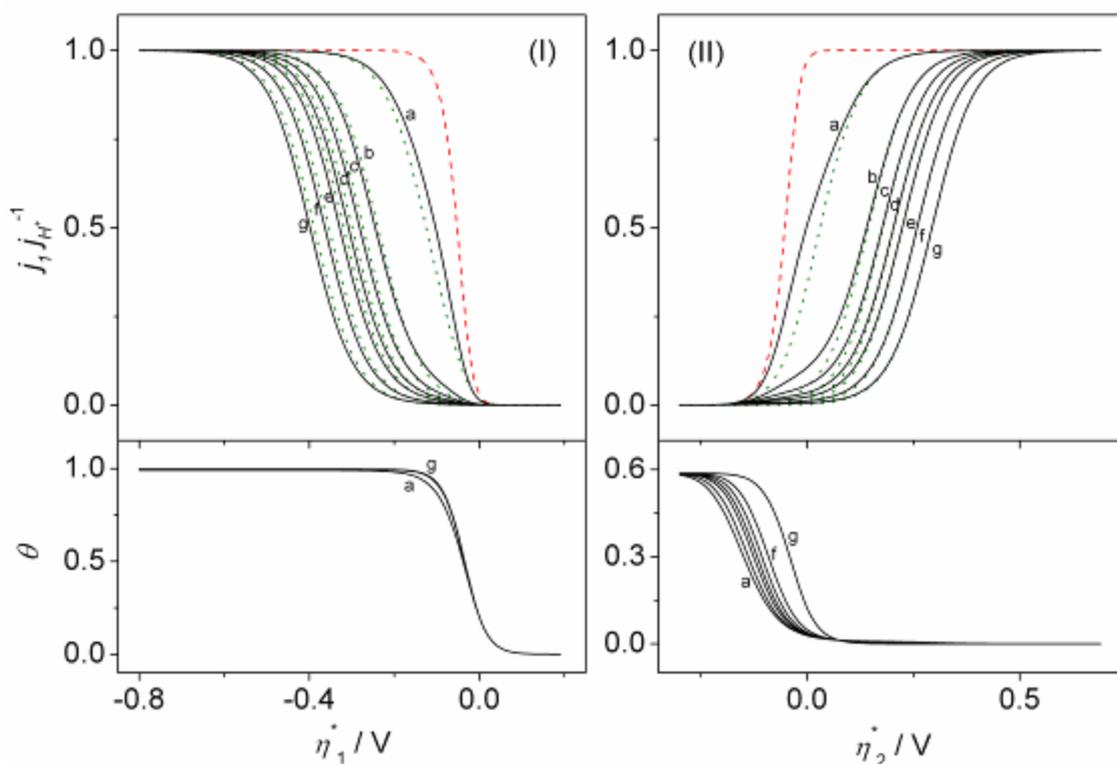
Más aun, la Fig. III.17 muestra que cuando los valores de  $v_H^e$  y  $v_T^e$  son del mismo orden, no se observa plateau de corriente ni hombro en las curvas  $j_1(\eta_1^*)$  ni  $j_1(\eta_2^*)$ . Inclusive, estas curvas son sólo sensibles a la ruta de VH, lo que puede ser verificado al compararlas con las

dependencia  $j_1^{VH}(\eta_1^*)$  y  $j_1^{VH}(\eta_2^*)$  (líneas punteadas) calculadas utilizando  $v_T^e = 0$ .



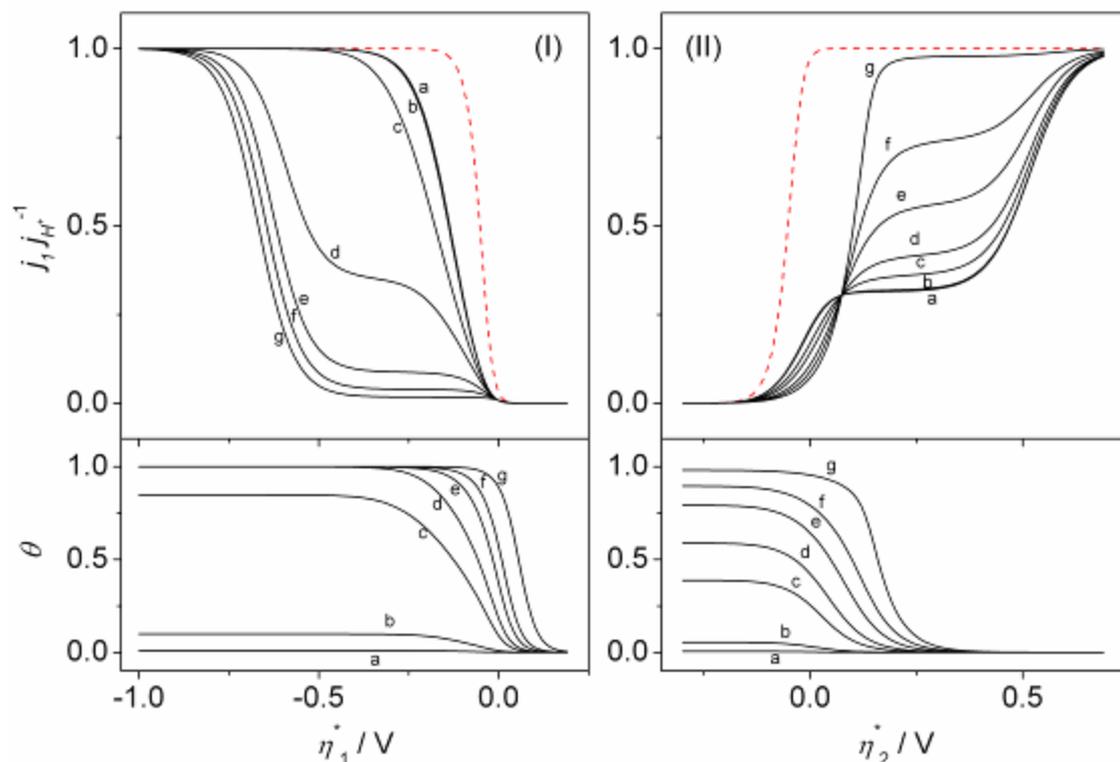
**Figura III.17.** Ídem Fig. III.16 pero con  $v_H^e = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Las líneas punteadas muestran las dependencias para la ruta de VH calculadas utilizando los mismos parámetros con  $v_T^e = 0$ .

Para situaciones donde tanto el valor de  $v_H^e$  como el de  $v_T^e$  son pequeños, que podría ser el caso de un material poco activo tal como Au, las curvas resultan como las mostradas en la Fig. III.18. Estas presentan las características distintivas de ambas rutas sólo cuando las velocidades de transporte de masa no son muy grandes ( $d > 1 \mu\text{m}$ ). Esto se debe a que cuando  $j_{H^+}$  es muy grande, la contribución de la ruta de VT se hace imperceptible y las curvas  $j_1(\eta_1^*)$  y  $j_1(\eta_2^*)$  muestran la respuesta típica de una reacción irreversible.



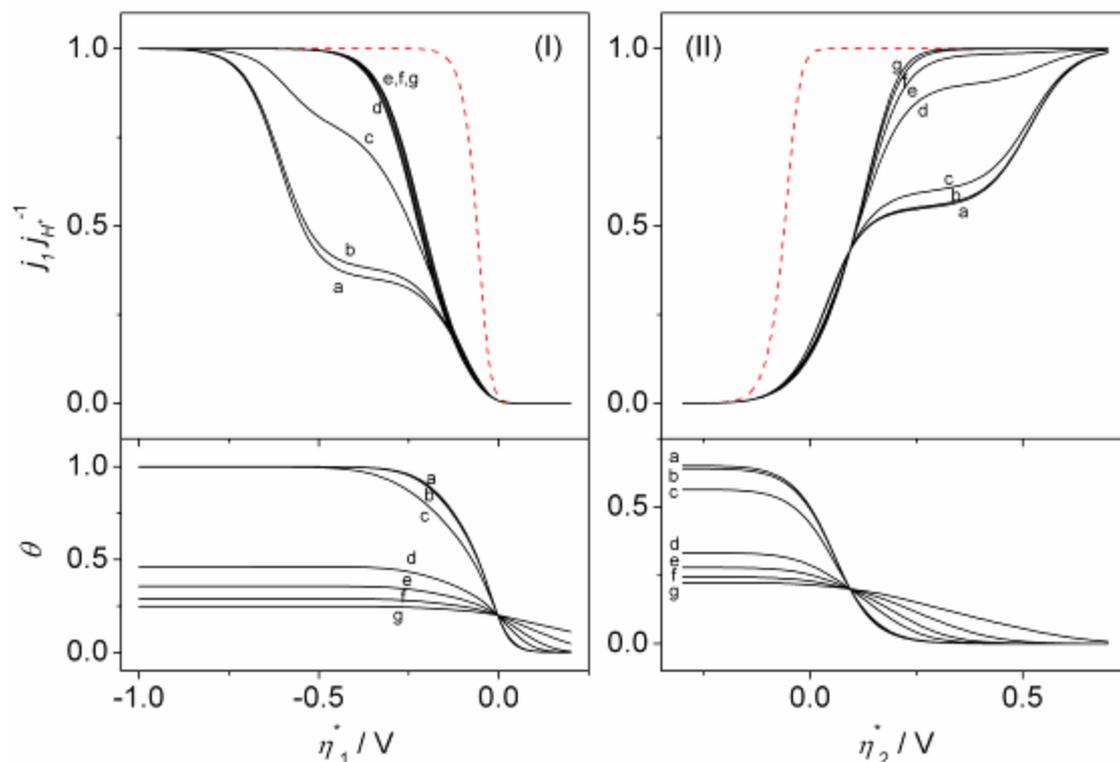
**Figura III.18.** Ídem Fig. III.16 pero con  $v_T^e = 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Las líneas punteadas muestran las dependencias para la ruta de VH calculadas utilizando los mismos parámetros con  $v_T^e = 0$ .

Es también interesante analizar cómo afectan los valores de  $\theta^e$  y de  $u$  en las dependencias  $j_1(\eta_1^*)$  y  $j_1(\eta_2^*)$ . En tal sentido, la Fig. III.19 muestra dependencias calculadas en condiciones de altos valores de  $j_{H^+}$  ( $d = 0,1 \mu\text{m}$ ) con distintos valores de  $\theta^e$  sobre el rango completo de valores posibles. Se verifica que para el caso de los parámetros cinéticos analizados, las dependencias  $j_1(\eta_i^*)$  son muy sensibles al valor de  $\theta^e$  en el rango  $\theta^e \geq 0,1$ . Esta sensibilidad se explica por el efecto de  $\theta^e$  tanto sobre  $j_{max,c}$  como sobre  $j_{max,a}$  a través de las ecs. (III.32) y (III.33), respectivamente.



**Figura III.19.** Dependencias de  $j_1$  y de  $\theta$  (líneas continuas) con  $\eta_1^*$  para la *her* calculadas con la ec. (III.19) (I) y con  $\eta_2^*$  para la *hor* calculadas con la ec. (III.29) (II) para diferentes valores de  $\theta^e = 10^{-3}$  (a),  $10^{-2}$  (b), 0,1 (c), 0,2 (d), 0,4 (e), 0,6 (f), 0,9 (g).  $d = 0,1 \mu\text{m}$ .  $v_V^e = 10^{-5}$ ,  $v_H^e = 10^{-10}$ ,  $v_T^e = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .  $u = 0$ .  $\alpha = 0,5$ . Las líneas cortadas muestran las dependencias  $j_1^{dif}(\eta_1^*)$  y  $j_1^{dif}(\eta_2^*)$ .

Asimismo, la Fig. III.20 muestra dependencias calculadas en las mismas condiciones con distintos valores de  $u$ , comprobándose que las respuestas son fuertemente sensibles a este parámetro para  $20 \geq u \geq 1$ . Como en el caso de  $\theta^e$ , esto también ocurre a raíz del fuerte efecto de  $u$  en los valores de densidades de corriente máxima.



**Figura III.20.** Ídem Fig. III.19 pero con  $\theta^e = 0,2$  y diferentes valores de  $u$  (RT) = 0 (a), 0,1 (b), 1 (c), 10 (d), 20 (e), 40 (f), 80 (g).  $\lambda = 0,5$ .

### III.3.3. Implementación del modelo TLC en SECM

#### III.3.3.1. Desviaciones respecto a la TLC ideal

El modelo previamente descrito para estudiar la *her* y la *hor* puede ser incorporado en el formalismo teórico de cualquier configuración experimental que establezca una geometría tipo TLC. Para ello se deben considerar todos los factores que hacen que la respuesta de la configuración en cuestión se desvíe de la TLC pura, lo cual es esperable por ser la TLC una situación muy idealizada difícilmente alcanzable en la práctica. En este trabajo el modelo fue incorporado en el formalismo de la técnica SECM, en el cual

un tip UME con forma de disco de radio  $r$  (electrodo 1) se aproxima a la superficie de un sustrato (electrodo 2), que puede ser infinito o no, estableciéndose una TLC en el espacio de solución comprendido entre el tip y el sustrato [150], tal como lo esquematiza la Fig. III.10. En el modo conocido como feedback, la corriente del tip se utiliza para analizar una reacción electroquímica que ocurre ya sea en la superficie del tip o en la superficie del sustrato.

Desde el surgimiento de SECM se ha intentado modelar la respuesta de la corriente del tip para expresarla en términos de la corriente TLC establecida en el gap tip-sustrato [150,<sup>196</sup>]. Este modelado se ha basado siempre en el contraste entre una ecuación analítica semiempírica propuesta y la respuesta resultante de realizar simulaciones por métodos numéricos del proceso teniendo en cuenta las condiciones difusionales, cinéticas y geométricas de la configuración SECM. Para ello se han utilizado variados métodos de cálculo que van desde versiones mejoradas del más simple método de diferencias finitas desarrollado por Feldberg [<sup>197,198</sup>] hasta sofisticados algoritmos basados en métodos de elementos finitos [196], algunos de ellos implementados a través de programas específicos (por ej. Comsol Multiphysics [175]).

III.3.3.2. Análisis de la *her* sobre tips UMEs con geometría de disco mediante SECM

**\* Desarrollo de una ecuación analítica para estudiar la *her*:** El desarrollo de un modelo analítico del SECM que incorpore la respuesta TLC de una reacción ocurriendo en el tip ya fue realizado para casos sencillos [199], y probablemente no se requieren mayores modificaciones para incorporar esquemas de reacción más complejos. De ahí que el modelo TLC previamente mostrado para estudiar la *her*

puede ser incorporado, siguiendo unos pocos pasos, en una ecuación analítica que permita estudiar dicha reacción sobre el tip mediante SECM. En tal sentido, la *her* puede ser analizada en un tip SECM a través de la ec. (III.34) [199], la cual al ser aplicada a una reacción cuasi-reversible resulta en una dependencia ampliamente aceptada de la corriente normalizada del tip ( $I_T = i_T/i_{T,\infty}$ ) con el potencial del mismo ( $\eta_T$ ) y con la distancia tip-sustrato normalizada respecto al radio del UME ( $L = d/r$ ). La misma surgió combinando desarrollos analíticos aproximados con simulaciones numéricas, y su aplicabilidad y exactitud fue evaluada en numerosos sistemas de reacciones simples, estando hoy por hoy ampliamente difundida [160,162,191,<sup>200-203</sup>].

$$I_T(\eta_T, L) = \left[ I_{TLC}^{her}(\eta_T, L) + I_{T,\infty}^{her}(\eta_T) I_T^{FN}(L) \right] \left[ \frac{I_T^{FP}(L)}{\frac{\pi}{4L\beta} + I_T^{FN}(L)} \right] \quad (\text{III.34})$$

El núcleo central de esta ecuación es la dependencia de la corriente TLC para la *her* ( $I_{TLC}^{her} = i_{TLC}^{her}/i_{T,\infty} = j_{TLC}^{her}/j_{T,\infty}$ ) con el potencial y con  $L$ , que está dada por la ec. (III.35). La misma involucra las velocidades de equilibrio normalizadas respecto a los demás parámetros según la relación  $V_i^e = rv_i^e/(D_{H^+}C_{H^+}^*)$ , y surge de reordenar la ec.(III.19) y expresarla en términos de  $L$ , de  $\eta_T$  (igual a  $\eta_1^*$ ) y de  $i_{T,\infty}$ . Debe remarcarse que esta última corresponde a la corriente del tip a distancia infinita evaluada a un potencial donde se verifica control difusional puro, y queda definida por la ec. (III.1).

$$\begin{aligned}
I_{TLC}^{her} &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ V_V^e \left[ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_1^*} - \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \right] e^{\alpha f\eta_1^*} + V_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*} \right\}}{\Theta^\lambda + \left\{ V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_1^*} + V_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f\eta_1^*} - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] \right\}} e^{\alpha f\eta_1^*} L \\
&= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ V_V^e \left[ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_1^*} - \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \right] e^{\alpha f\eta_1^*} - V_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right)^2 \Theta^{(2-\lambda)} \right\}}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left[ V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*} - V_T^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \Theta^{-\lambda} \right] L} \\
&= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \left[ V_H^e e^{-(1-\alpha)f\eta_1^*} + V_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta^{(1-\lambda)} \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left\{ V_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f\eta_1^*} + \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] e^{\alpha f\eta_1^*} + V_T^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \Theta^{-\lambda} \right\}} L \\
& \hspace{15em} \text{(III.35)}
\end{aligned}$$

En adición a este término, el núcleo de la ec. (III.34) involucra otros dos términos que son inherentes a la respuesta del UME y a la configuración geométrica de SECM. Por un lado, se encuentra la dependencia de la corriente del UME frente a la *her* ( $i_{T,\infty}^{her}$ ) con el potencial, que en forma normalizada es  $I_{T,\infty}^{her}(\eta_T) = i_{T,\infty}^{her}(\eta_T)/i_{T,\infty}$ . La misma corresponde a la curva de polarización de un UME frente a la *her*, ya desarrollada en la Sección II.3. No obstante, hay ciertas diferencias, ya que en este caso la concentración de protón puede variar en un rango mucho más acotado ( $0,005 \text{ M} < C_{H^+}^* < 0,05 \text{ M}$ , típico de experimentos SECM), y la concentración de  $H_2$  disuelto (o presión de  $H_2$ ) es nula ( $C_{H_2}^* = 0$ ). Precisamente debido a esta última condición de borde se deben re-escribir las ecuaciones en términos de la densidad de corriente límite catódica ( $j_{H^+}$ ), ya que  $j_{L,a}$  es nula. Para ello, como primer paso es necesario tener en claro la dependencia entre  $C_{H^+}^*$  y  $j_{H^+}$  para estas condiciones, dada por la ec. (III.36), la cual surge de reemplazar la ec. (II.24) en la ec. (II.22). Esta es válida siempre y cuando no se alcance el potencial

de descarga de agua, o en otras palabras, que la concentración superficial de  $H^+$  sea mayor a  $10^{-6}$  M.

$$\frac{j}{j_{H^+}} = 1 - c_{H^+} \quad ; \quad \psi \ll c_{H^+} \ll 1 \quad (\text{III.36})$$

En este marco, bajo las condiciones de borde dadas por la ec. (III.37), puede resolverse la ec. (II.15) y obtener la relación entre las concentraciones superficiales de  $H^+$  y de  $H_2$  dada por la ec. (III.38).

$$v = 0 : C_{H^+} = C_{H^+}^* ; C_{H_2} = 0 \quad (\text{III.37})$$

$$C_{H_2} = \xi (1 - c_{H^+}) \quad (\text{III.38})$$

Al reemplazar las ecs. (III.36) y (III.38) en las expresiones de las velocidades elementales dadas por las ecs. (II.26)-(II.28), sustituir estas en la ec. (II.25) y reordenar, se obtienen las dependencias independientes que se muestran en la ec. (III.39). Las mismas pueden ser usadas para modelar la respuesta del tip frente a la *her* a distancia infinita involucrada en la ec. (III.34). Cabe hacer notar que la ec. (III.39) es idéntica a la ec. (III.35), aun cuando en un caso se trata de la corriente de un UME y en el otro caso se trata de una TLC. Esto se debe a que el desarrollo para obtener la ec. (III.39) se apoyó en el modelo de película difusional de Nernst. Este modelo esencialmente trata al proceso difusional como una celda de capa delgada, cuya separación es igual al espesor de la película difusional ( $\delta$ ), que en el caso de un UME disco es  $\delta = \pi r / 4\beta$ .

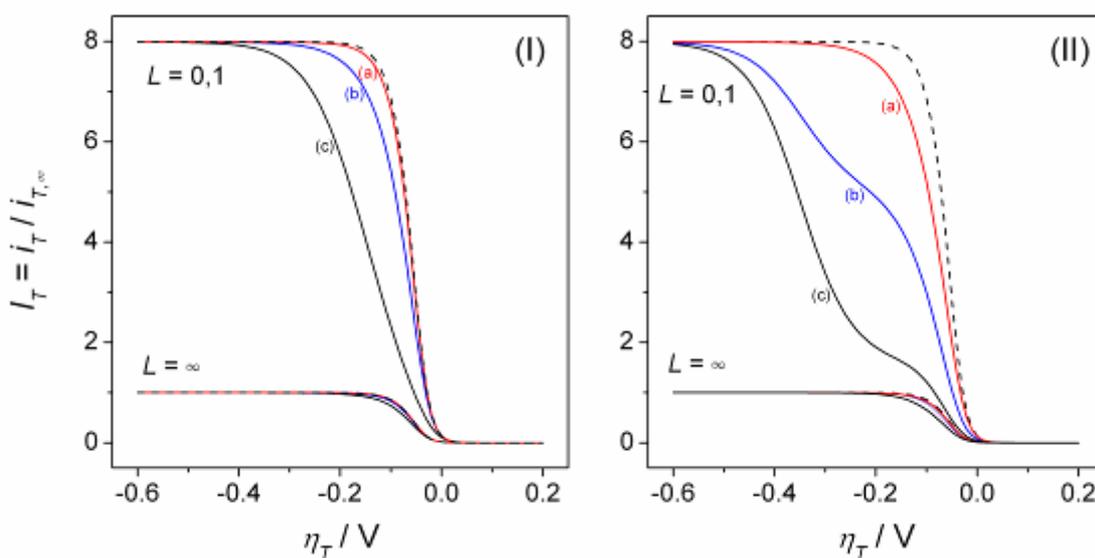
$$\begin{aligned}
I_{T,\infty}^{her} &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ V_V^e \left[ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_h^*} - \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \right] e^{\alpha f\eta_h^*} + V_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-(1-\alpha)f\eta_h^*} \right\}}{\Theta^\lambda + \left\{ V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_h^*} + V_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f\eta_h^*} - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] \right\} e^{\alpha f\eta_h^*} \left(\frac{\pi}{4\beta}\right)} = \\
&= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ V_V^e \left[ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f\eta_h^*} - \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \right] e^{\alpha f\eta_h^*} - V_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right)^2 \Theta^{(2-\lambda)} \right\}}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left[ V_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-(1-\alpha)f\eta_h^*} - V_T^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \Theta^{-\lambda} \right] \left(\frac{\pi}{4\beta}\right)} = \\
&= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta \left[ V_H^e e^{-(1-\alpha)f\eta_h^*} + V_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta^{(1-\lambda)} \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left\{ V_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f\eta_h^*} + \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] e^{\alpha f\eta_h^*} + V_T^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \Theta^{-\lambda} \right\} \left(\frac{\pi}{4\beta}\right)} \\
&\hspace{15em} \text{(III.39)}
\end{aligned}$$

Por otro lado, el término  $I_T^{FN}$  de la ec. (III.34) tiene en cuenta el efecto bloqueante del sustrato sobre el perfil difusional del UME a una dada distancia tip-sustrato  $L$ . El mismo puede ser expresado a través de cualquiera de las expresiones analíticas desarrolladas para modelar las curvas de aproximación sobre sustratos aislantes, es decir curvas de feedback negativo, tal como la establecida por la ec. (III.3) que fue utilizada previamente para testear los tips fabricados en este trabajo.

Finalmente, la ec. (III.34) involucra un último factor cuya función es garantizar el cumplimiento de las conductas límites, es decir feedback positivo o feedback negativo, correspondientes a condiciones donde la reacción en el sustrato ya sea opera en condiciones limitadas por transporte de masa, o su velocidad de reacción es nula, respectivamente. Este factor incluye las corrientes de feedback negativo ( $I_T^{FN}$ ) y de feedback positivo ( $I_T^{FP}$ ) dadas por las ecs. (III.3) y (III.4), respectivamente.

**\* Capacidad descriptiva:** Con el fin de visualizar de qué manera se trasladan las características de las curvas

TLC para la *her* previamente analizadas en la Sección III.3.2.2, se calcularon con la ec. (III.34) y se graficaron algunas dependencias  $I_T(\eta_T, L)$  utilizando parámetros cinéticos representativos de distintas situaciones típicas. Por ejemplo, las gráficas que se muestran en la Fig. III.21 permiten tener una idea más concreta del efecto que se logra al acercar un UME a un sustrato y estudiar sobre el mismo la *her* mediante SECM.

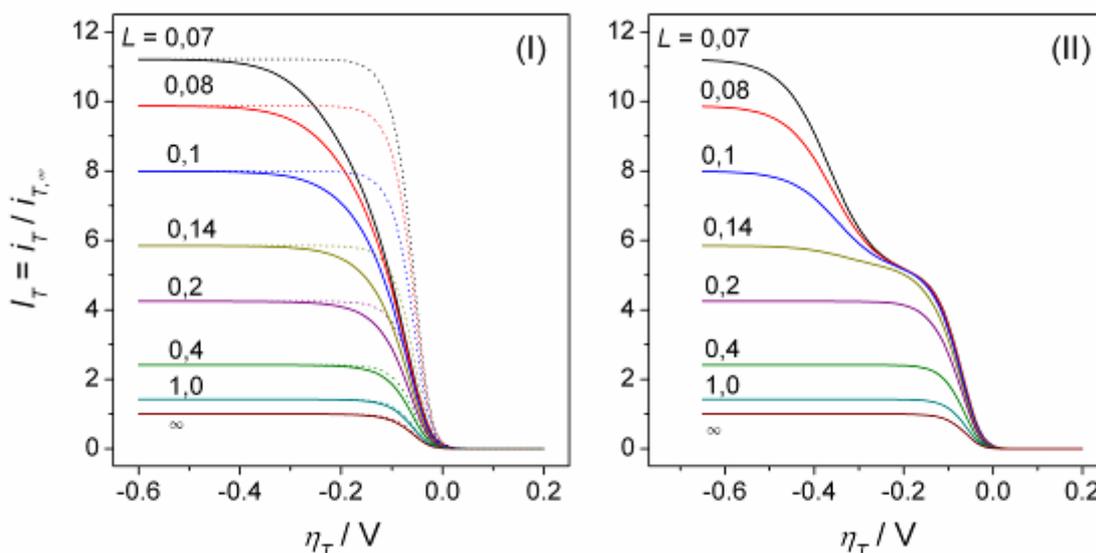


**Figura III.21.** Dependencias SECM  $I_T$  vs.  $\eta_T$  para la *her* calculadas con la ec. (III.34) usando diferentes parámetros cinéticos y  $L = 0,1$ , incluyéndose las correspondientes respuestas  $I_{T,\infty}(\eta_T)$  del tipo aislado ( $L = \infty$ ).  $Rg = 5$ . Parámetros:  $\theta^e = 0,2$ ,  $u(RT) = 0,3$ ,  $\alpha = \lambda = 0,5$ .  $v_i^e = v_i^e r / (D_{H^+} C_{H^+}^*)$ : (I)  $v_T^e = 10$ ,  $v_H^e = 0,01$ ,  $v_V^e = 100$  (a), 10 (b), 1 (c); (II)  $v_V^e = 10$ ,  $v_H^e = 0,001$ ,  $v_T^e = 1$  (a), 0,1 (b), 0,03 (c). Las líneas cortadas muestran las respuestas puramente difusionales.

La Fig. III.21(I) muestra situaciones en las que las velocidades de equilibrio son muy altas, con lo cual la respuesta de la *her* sobre el UME aislado se aproxima mucho

a la respuesta difusional pura. Puede verse que en tal situación es muy difícil diferenciar respuestas donde los valores de  $v_v^e$  varían en dos órdenes de magnitud, lo que haría muy difícil obtener valores precisos de los parámetros cinéticos a partir de estas curvas. Sin embargo, al acercar el tip a una distancia  $L = 0,1$  y establecer una TLC para estudiar la *her*, el incremento evidenciado en la velocidad de transporte de masa hace que estas curvas se diferencien claramente entre sí. Al hacerse las mismas tan sensibles a los parámetros cinéticos y estar éstas tan separadas del control difusional puro, es viable su utilización para la determinación precisa de estos parámetros. Una situación similar se muestra en la Fig. III.21(II), en la que se ve que mientras que la respuesta del tip aislado no muestra aspectos mecanísticos significativos, al establecer la TLC a una distancia  $L = 0,1$  se puede distinguir claramente la transición entre rutas de reacción (evidenciada por el hombro), fuertemente dependiente del valor de  $v_T^e$ .

Por otra parte, las gráficas de la Fig. III.22 muestran el efecto del valor de  $L$  sobre curvas simuladas con altos valores de velocidades de equilibrio (I) y con parámetros en los que se evidencia la transición de rutas (II). En ellas se puede comprobar que la mayor utilidad de la técnica se logra cuando se acerca el tip a una distancia  $L < 0,4$ , lo que implica un incremento de la corriente límite de más de 3 veces el valor correspondiente al UME aislado. Sólo en estas condiciones pueden detectarse claramente en las respuestas  $I_T(\eta_T)$  aspectos mecanísticos de la reacción que no se observan en el tip aislado, y obtenerse a partir de estas el conjunto completo de parámetros cinéticos.



**Figura III.22.** Dependencias SECM  $I_T$  vs.  $\eta_T$  para la *her* calculadas con la ec. (III.34) usando diferentes valores de  $L$ , para un tip con  $Rg = 5$ . Parámetros:  $\theta^e = 0,2$ ,  $u(RT) = 0,3$ ,  $\alpha = \lambda = 0,5$ .  $V_i^e = v_i^e r / (D_{H^+} C_{H^+}^*)$ : (I)  $V_V^e = 10$ ,  $V_H^e = 0,01$ ,  $V_T^e = 0,2$ ; (II):  $V_V^e = 100$ ,  $V_H^e = 0,001$ ,  $V_T^e = 0,1$ . Las líneas punteadas en (I) muestran las respuestas puramente difusionales.

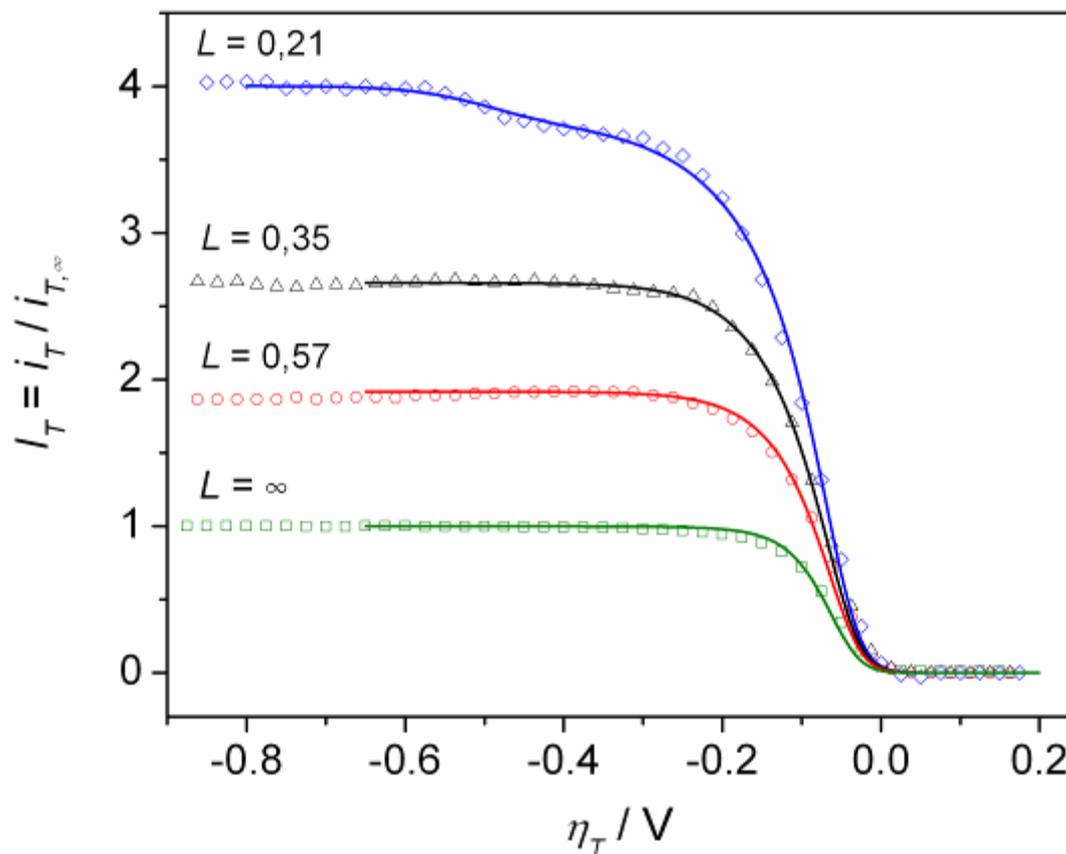
Cabe mencionar que la principal ventaja de esta configuración basada en SECM para estudiar la *her* sobre UMEs es el agregado de una variable más (la distancia tip-sustrato) para variar la velocidad de transporte de masa, además del radio del UME. Así por ejemplo, un incremento de un orden de magnitud en la densidad de corriente límite verificada sobre un UME tip puede lograrse ya sea disminuyendo el radio del tip la misma magnitud (por ej. de 10 a 1  $\mu\text{m}$ ) o acercando el tip a una distancia  $L \cong 0,09$  del sustrato. De ahí que este análisis se beneficia con el uso de tips de pequeñas dimensiones que pueden ser acercados a distancias  $L < 0,4$ , condiciones en las que pueden alcanzarse velocidades de transporte de masa difícilmente posibles de ser definidas por cualquier otra técnica.

\* **Estudio SECM de la her sobre tips de Pt:** La *her* fue estudiada sobre tips de Pt con el fin de evaluar la aplicabilidad del modelo teórico desarrollado, y su capacidad para proveer los parámetros cinéticos de la reacción. Así la Fig. III.23 muestra curvas de polarización  $I_T(\eta_T)$  de estado estacionario medidas sobre un tip de Pt ( $r = 2,73 \mu\text{m}$ ) a diferentes distancias de un sustrato (separadas aprox.  $0,5 \mu\text{m}$  entre sí), también de Pt, tal como se describe en el Apéndice B. En estas puede verse el crecimiento de la corriente límite del tip debido al feedback del  $\text{H}^+$  desde el sustrato, la cual llega a incrementarse algo más de 4 veces el valor de  $i_{T,\infty}$ .

Las curvas fueron ajustadas con la ec. (III.34), comprobándose una muy buena capacidad de ajuste. En estas correlaciones se mantuvieron invariantes los parámetros  $u$ ,  $\lambda$  y  $\alpha$ , adoptando valores previamente reportados para los mismos [189]. Cabe remarcar que todas las dependencias fueron ajustadas con el mismo set de parámetros cinéticos, los cuales se muestran en la Tabla III.1.

**Tabla III.1.** Parámetros cinéticos resultantes de los ajustes de las curvas SECM  $I_T(\eta_T)$  para la *her* sobre Pt mostrados en la Fig. III.23.  $v_i^e$  en  $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ,  $u$  en unidades de RT.  $\alpha = \lambda = 0,5$ .

$v_V^e$	$v_H^e$	$v_T^e$	$\theta^e$	$u$
$1,8 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-10}$	$1,47 \times 10^{-6}$	0,20	0,3



**Figura III.23.** Dependencias SECM  $I_T$  vs.  $\eta_T$  para la *her* medidas sobre un tip de Pt (símbolos) de radio  $r = 2,7 \mu\text{m}$  y  $Rg = 2,3$  ( $i_{T,\infty} = -149 \text{ nA}$ ) a diferentes distancias tip-sustrato, y ajustadas con la ec. (III.34) (líneas). Medio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ M}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ . Se incluye la respuesta  $I_{T,\infty}(\eta_T)$  del tip aislado ( $L = \infty$ ).

Los parámetros cinéticos obtenidos son del orden de los valores reportados para Pt [189,<sup>204</sup>], y previamente medidos sobre UMEs de este metal en este trabajo.

Los resultados obtenidos de la aplicación de SECM para estudiar la *her* sobre tips de Pt validan ampliamente el método desarrollado, tanto en su procedimiento experimental como en su formalismo teórico. De ahí que este puede ser aplicado con alto grado de confianza al estudio de la *her*

sobre UMEs de otros materiales, siempre que estos puedan ser fabricados en formato de tip.

III.3.3.3. Análisis de la *hor* sobre regiones confinadas mediante SECM

**\* Desarrollo de una ecuación analítica para estudiar la *hor*:** No existe en la actualidad un modelo analítico completo del SECM que incorpore la respuesta TLC de una reacción ocurriendo en una región confinada de un sustrato infinito. Una de las propuestas más recientes, y probablemente la más completa, fue desarrollada para analizar la variante de SECM conocida como "voltametría SECM tip-sustrato" [175]. En base a esta, puede proponerse que la corriente del tip, cuando sufre el feedback de la *hor* en el sustrato a un cierto potencial  $\eta_S$ , responde a la dependencia  $I_T(\eta_S, L)$  definida por la ec. (III.40).

$$I_T(\eta_S, L) = \left[ I_{TLC}^{hor}(\eta_S, L) + I_T^{her}(\eta_S, L, t) I_T^{FN}(L) \right] \left[ \frac{I_T^{FP}(L)}{\frac{\pi}{4L\beta} + I_T^{FN}(L)} \right] \quad (III.40)$$

Como puede apreciarse, la forma de la ec. (III.40) es muy similar a la de la ec. (III.34) previamente desarrollada para la *her*, aunque los términos principales involucrados cambian sustantivamente. En primer lugar, el término trascendental de esta ecuación es la dependencia de la corriente TLC para la *hor* ( $I_{TLC}^{hor} = i_{TLC}^{hor}/i_{T,\infty} = j_{TLC}^{hor}/j_{T,\infty}$ ) con el potencial y con  $L$ , que está dada por la ec. (III.41). Similarmente al caso de la *her*, esta involucra las velocidades de equilibrio normalizadas, es decir  $V_i^e = rv_i^e/(D_{H^+}C_{H^+}^*)$ , y surge de reordenar la

ec.(III.29) y expresarla en términos de  $L$ , de  $\eta_s$  (igual a  $\eta^*_2$ ) y de  $j_{T,\infty} = i_{T,\infty}/(\pi r^2)$ .

$$\begin{aligned}
 I_T^{hor} &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left[ v_V^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta + v_H^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right]}{\frac{\Theta^\lambda}{e^{\alpha f \eta_s}} + \left\{ v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-f \eta_s} + v_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f \eta_s} - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] \right\} L} = \\
 &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ v_V^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{\alpha f \eta_s} + v_T^e \Theta^{-\lambda} \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right)^2 \Theta^2 - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right] \right\}}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left[ v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-(1-\alpha)f \eta_s} - v_T^e \Theta^{-\lambda} \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right] L} = \\
 &= \frac{\left(\frac{\pi}{4\beta}\right) \left\{ v_H^e \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{\alpha f \eta_s} - v_T^e \Theta^{-\lambda} \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right)^2 \Theta^2 - \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right] \right\}}{\frac{\Theta^\lambda}{2} + \left\{ v_H^e \left[ \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \Theta e^{-f \eta_s} + \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \right] e^{\alpha f \eta_s} + v_T^e \Theta^{-\lambda} \xi \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \right\} L} \\
 & \hspace{20em} \text{(III.41)}
 \end{aligned}$$

La segunda contribución importante a  $I_T$  en la ec. (III.40) está dada por el término que tiene en cuenta el aporte de la corriente del tip aislado ( $I_T^{her} = i_T^{her}/i_{T,\infty}$ ) afectada por el efecto bloqueante que ejerce el sustrato sobre la difusión radial hacia el tip a una dada distancia  $L$ , es decir  $I_T^{FN}(L)$  definida por la ec. (III.3). Debe remarcarse que en este caso, si bien se estudia la *hor* en el sustrato, sobre el tip opera la *her* en condiciones límites difusionales, es decir donde  $i_T^{her}$  cumple con la ec.(III.1). De este modo, a simple vista  $i_T^{her}$  parece ser idéntica a  $i_{T,\infty}$  con lo cual  $I_T^{her}$  sería igual a 1. Sin embargo esto no siempre ocurre, ya que el sustrato a ciertos potenciales catódicos puede consumir  $H^+$  y modificar localmente su concentración. Este efecto ya ha sido tenido en cuenta en reportes anteriores [205], y se lo conoce con el nombre de efecto "shielding" (o apantallamiento) del sustrato. De ahí que, como puede verse en la ec. (III.42),

el valor de  $I_T^{her}$  queda definido por la concentración local de  $H^+$  en la posición del tip.

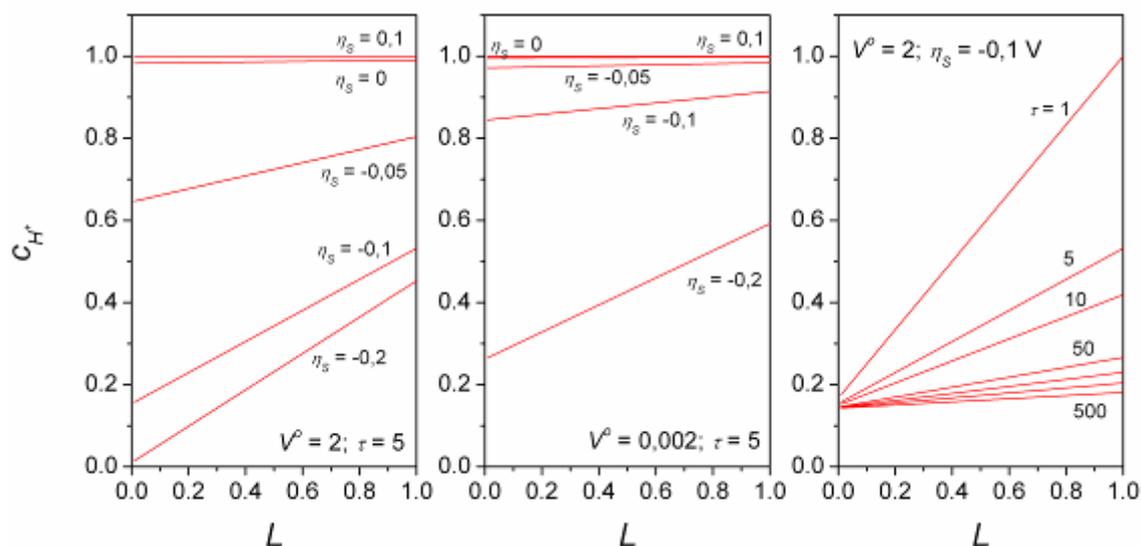
$$I_T^{her}(\eta_s, L, t) = \frac{i_T^{her}(\eta_s, L, t)}{i_{T,\infty}} = \frac{4\beta FD_{H^+} C_{H^+}(\eta_s, L, t)r}{4\beta FD_{H^+} C_{H^+}^* r} = c_{H^+}(\eta_s, L, t) \quad (\text{III.42})$$

Así, probablemente este sea el parámetro cuyo modelado involucre las mayores aproximaciones, ya que es necesario establecer el perfil de concentración de  $H^+$  desde la superficie infinita del sustrato, el cual es dependiente del tiempo. Este perfil se establece en condiciones donde sobre el sustrato ocurre la *her* a bajos sobrepotenciales y operando a través del mecanismo de VHT. En este contexto, podría hacerse la aproximación que a estos bajos sobrepotenciales la densidad de corriente queda expresada sólo en términos de la densidad de corriente de intercambio ( $j^o = Fv^o$ ), definida por la ec. (II.42). Sumado a ello se puede asumir un perfil de concentración lineal, y considerar la dependencia temporal a través de la ecuación de Cottrell [<sup>206</sup>], con lo cual el espesor de la película difusional es  $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$ . Bajo estas consideraciones, se puede arribar a la dependencia  $c_{H^+}(\eta_s, L, t)$  establecida por la ec. (III.43) que es válida para  $L < \tau^{1/2}$  ( $\tau = \pi Dt/r^2$ ), donde el término  $I_s(\eta_s, t)$  queda definido por la ec. (III.44) y  $V^o = v^o r / (DC^*)$ .

$$c_{H^+}(\eta_s, L, t) = \left[1 - I_s(\eta_s, t)\right] + \left(\frac{L}{\sqrt{\tau}}\right) I_s(\eta_s, t) \quad ; \quad L < \sqrt{\tau} \quad (\text{III.43})$$

$$I_s(\eta_s, t) = \left(1 + \frac{\xi e^{2f\eta_s}}{2} + \frac{e^{2(1-\alpha)f\eta_s}}{2V^o \sqrt{\tau}}\right) - \sqrt{\left(1 + \frac{\xi e^{2f\eta_s}}{2} + \frac{e^{2(1-\alpha)f\eta_s}}{2V^o \sqrt{\tau}}\right)^2 - 1} \quad (\text{III.44})$$

La Fig. III.24, en la que se grafica la ec. (III.43) para distintas condiciones, es muy ilustrativa de la magnitud del efecto que podría llegar a tener este término sobre  $I_T$ . Puede verificarse que en condiciones donde  $\eta_S > 0$  el sustrato esencialmente no reduce protones, con lo cual  $I_S(\eta_S > 0, t) \cong 0$  y por ende  $c_{H^+}(\eta_S > 0, L, t) \cong 1$ . Para valores de  $\eta_S \leq 0$  se establece un perfil de concentración de  $H^+$  cuya extensión depende principalmente de la velocidad de reacción (gobernada por  $V^\circ$ ) y del tiempo. La mayor variación de  $c_{H^+}$  en las inmediaciones del sustrato (donde estaría ubicado el tip) ocurre a tiempos cortos. De ahí que sería deseable en este tipo de medidas realizar tiempos de espera suficientemente largos. Por ejemplo, para  $t = 10$  s, el valor de  $\tau$  resulta mayor a 100 para las típicas dimensiones de un UME ( $r \leq 10 \mu\text{m}$ ), condición en las que  $c_{H^+}$  varía muy poco para  $L < 1$ .



**Figura III.24.** Dependencias  $c_{H^+}(L)$  calculadas con la ec. (III.43) para distintos valores de  $V^\circ$ ,  $\eta_S$  y  $\tau$  indicados en cada gráfica.

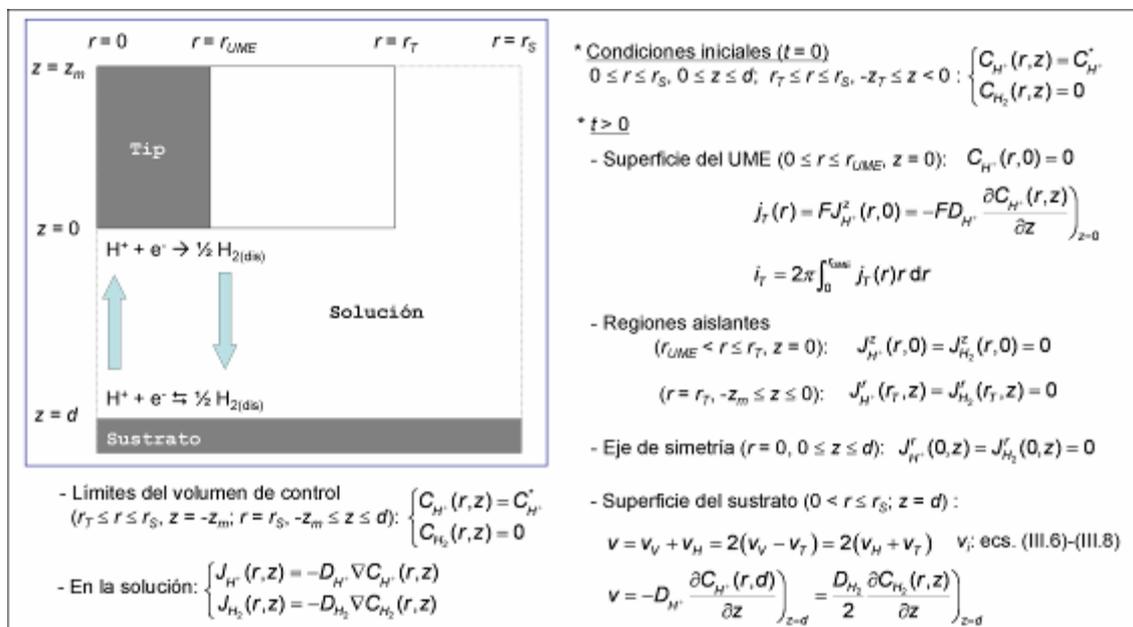
Finalmente, de manera similar a la ec. (III.34) para el caso de la *her*, la ec. (III.40) involucra un último factor que garantice el cumplimiento de las conductas tipo

feedback positivo y feedback negativo, el cual también incluye las corrientes de feedback negativo ( $I_T^{FN}$ ) y de feedback positivo ( $I_T^{FP}$ ) dadas por las ecs. (III.3) y (III.4), respectivamente.

**\* Resolución mediante métodos numéricos:** La ecuación analítica propuesta para estudiar la *hor* mediante SECM en base al modelo TLC, es decir la ec. (III.40), se basa en un análisis empírico aproximado del problema cinético-difusional-geométrico. Si bien este análisis tiene asideros en estudios previos [175,199], también se apoya en propuestas propias que requieren verificación. En tal sentido, a diferencia del caso de la *her* donde se usó un modelo ya testeado, en este caso es necesario contrastar las ecuaciones con respuestas teóricas que resultan de la resolución rigurosa del problema a través de métodos numéricos. Si bien este tratamiento no permite obtener una ecuación analítica, sino más bien un conjunto de puntos para distintas condiciones, el contraste de estos resultados con la ecuación analítica aproximada resulta sumamente útil para establecer si esta última funciona y el dominio de condiciones donde esto ocurre.

En este contexto, el problema a resolver mediante un método numérico se detalla en el esquema de la Fig. III.25. Se adoptó un sistema en coordenadas cilíndricas  $(r, z)$ , donde se asume simetría alrededor del eje  $r = 0$ . El tip es un cilindro aislante, excepto en la superficie del UME disco. El sustrato es totalmente liso y paralelo a la superficie del UME. El modelo tiene en cuenta que la extensión de la aislación del tip es finita (es decir considera un valor de  $Rg \neq \infty$ ), con lo cual contempla el transporte de masa vía la región trasera del tip hacia el seno de la solución. El sustrato en este caso es un disco de radio infinito. Los límites del volumen de control se

establecen en una posición suficientemente alejada donde se considera que las concentraciones son invariantes en el tiempo.

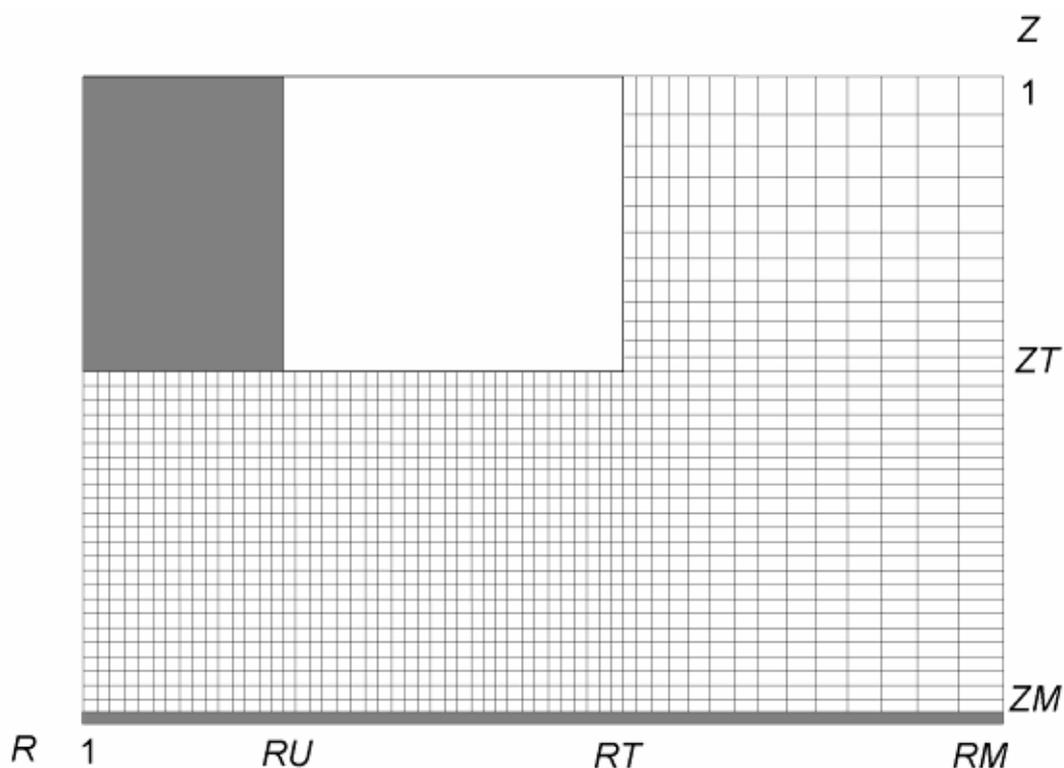


**Figura III.25.** Esquema del sistema tip-sustrato-solución en coordenadas cilíndricas planteado para la resolución numérica del proceso feedback para estudiar la hor.

Las condiciones de borde de este problema son similares a las de las situaciones típicas del modo feedback de SECM [174,<sup>207</sup>], que se presentan en términos de los flujos de las especies ( $J_{H^+}$  y  $J_{H_2}$ , definidos por la 1<sup>er</sup> Ley de Fick) en las ecuaciones de la Fig. III.25. No obstante, en este caso la velocidad de reacción en el sustrato queda definida por el mecanismo de VHT, a diferencia del modelo de reacción irreversible de primer orden usado en todos los tratamientos anteriores.

Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales se utilizó un método de diferencias finitas bidimensional en coordenadas cilíndricas basado en desarrollos previos ya utilizados para otras configuraciones de SECM [198,207].

Este método, si bien es más lento que otros métodos más avanzados que ya han sido utilizados para resolver variadas situaciones del SECM, tiene la ventaja de ser simple y flexible, lo que lo convierte en una técnica de cálculo muy versátil e intuitiva fácilmente modificable para ser aplicada a cualquier situación de SECM. El sistema presentado en la Fig. III.25 fue reticulado en volúmenes de forma anular, tal como se esquematiza en la Fig. III.26.



**Figura III.26.** Modelo discreto para resolver el sistema mostrado en la Fig. III.25 mediante el método de diferencias finitas.

Estas cajas anulares fueron dimensionadas con longitudes radiales ( $\Delta R_o = \Delta r_o / r_{UME}$ ) y alturas ( $\Delta Z_o = \Delta z_o / r_{UME}$ ) de 0,02, es decir que se utilizaron 50 cajas sobre la superficie del UME. No obstante, se empleó una grilla expandible exponencial [208] en las regiones  $R > RT$  y  $Z < 0$ ,

donde estas longitudes fueron variadas según la ec. (III.45). Esto permitió alejar significativamente los límites del volumen de control afectado por la simulación sin aumentar el tiempo de computación ni comprometer la exactitud del cálculo. Las demás condiciones fueron las mismas empleadas previamente para este tipo de cálculo [207].

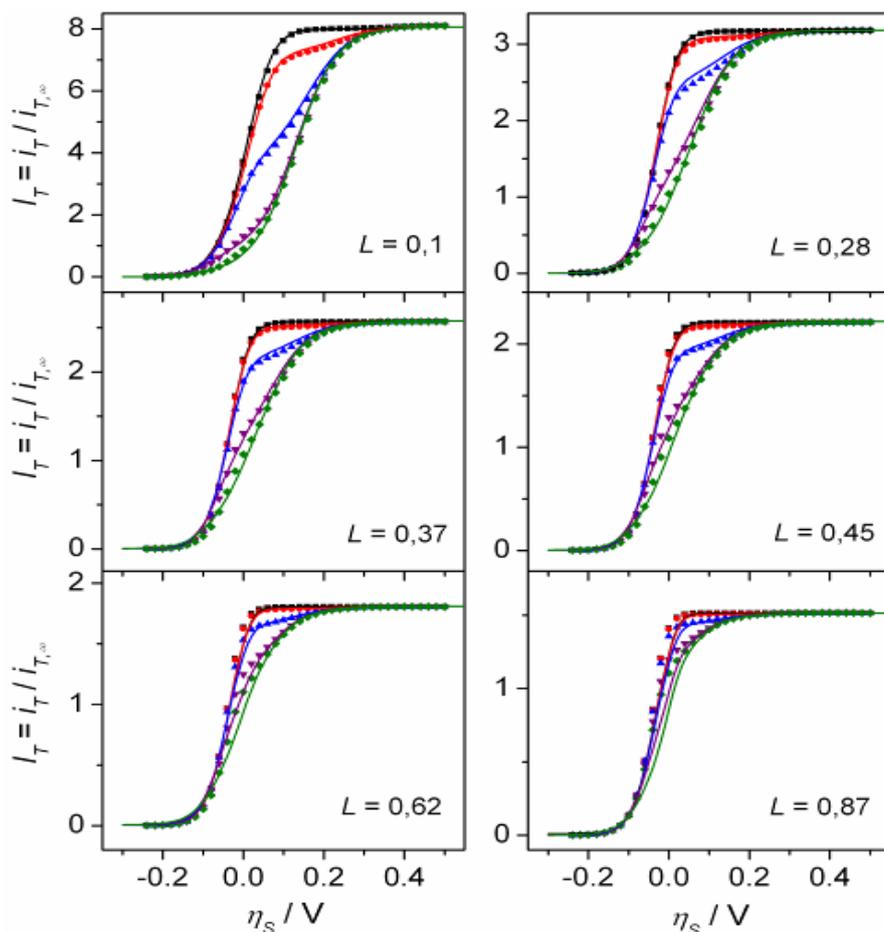
$$\begin{aligned} \Delta R &= \Delta R_0 e^{0,25(R-RT)} & ; & \quad R > RT \\ \Delta Z &= \Delta Z_0 e^{0,6(ZM-Z)} & ; & \quad Z < 0 \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

El cómputo fue efectuado mediante un programa en lenguaje Fortran 77, cuya rutina de cálculo se transcribe en el Apéndice C. Típicamente, se obtuvieron los valores de  $I_T$  correspondientes a valores de  $\eta_S$  comprendidos en el rango  $-0,24 \text{ V} \leq \eta_S \leq 0,46 \text{ V}$ , separados a intervalos de  $0,02 \text{ V}$ . Cada punto fue obtenido a partir de la respuesta transiente, luego de iterar el cálculo hasta cumplirse un tiempo igual al tiempo de espera seleccionado ( $\tau$ ). En general, por las razones mencionadas previamente, se adoptaron valores altos de  $\tau$  ( $> 100$ ), comprobándose en estos casos valores invariantes de  $I_T$  en el tiempo. Esto ocurre exceptuando la región de  $\eta_S \leq 0 \text{ V}$ , donde al sobrevenir el efecto de apantallamiento desde el sustrato se verifica una leve variación del valor de  $I_T$ .

**\* Confrontación ecuación analítica vs. simulaciones por métodos numéricos:** Algunas respuestas  $I_T(\eta_S)$  simuladas mediante el método de diferencias finitas descrito se muestran en la Fig. III.27 (puntos) junto a las correspondientes curvas calculadas con la ec. (III.40) utilizando los mismos parámetros cinéticos y condiciones (líneas).

En este caso se efectuó la variación de  $L$  en el intervalo  $0,1 \leq L \leq 1,0$ , y de la velocidad de equilibrio de la etapa de Tafel en el intervalo  $0,001 \leq V_T^e \leq 10$ . Esto se realizó con el fin de analizar la capacidad descriptiva de la ecuación semiempírica sobre un amplio rango de condiciones de transporte de masa, de velocidades de reacción, y de manifestaciones de aspectos mecanísticos.

Se verificó una asombrosa similitud entre las curvas  $I_T(\eta_s)$  simuladas y calculadas, para cualquier conjunto de parámetros cinéticos, y en el rango de  $L < 0,4$ . Esto resulta realmente sorprendente teniendo en cuenta que, tal como está planteada, la ec. (III.40) no tiene parámetros ajustables más que los propios parámetros cinéticos involucrados en la TLC. No obstante, para valores de distancias mayores se detecta una cierta incapacidad de la ecuación para reproducir las curvas simuladas en el rango  $-0,1 \text{ V} < \eta_s \leq 0 \text{ V}$ . Más precisamente, cuando  $L > 0,4$  se observa una desviación de la curva respecto a los puntos simulados, la cual se hace más pronunciada al aumentar  $L$ . Como este apartamiento ocurre siempre en el mismo rango de  $\eta_s$ , que corresponde al dominio donde se produce el apantallamiento del sustrato, es muy probable que la causa sea una deficiente descripción del perfil de concentración de  $H^+$  a través de la ec. (III.43). Esto tiene sentido, ya que es conocido que las dependencias rigurosas de la concentración con la distancia ( $x$ ) siguen una funcionalidad del tipo  $c(x) \propto \text{erfc}(x)$  [206], la cual es lineal a bajos valores de  $x$ , pero se curva a mayores valores de  $x$ .

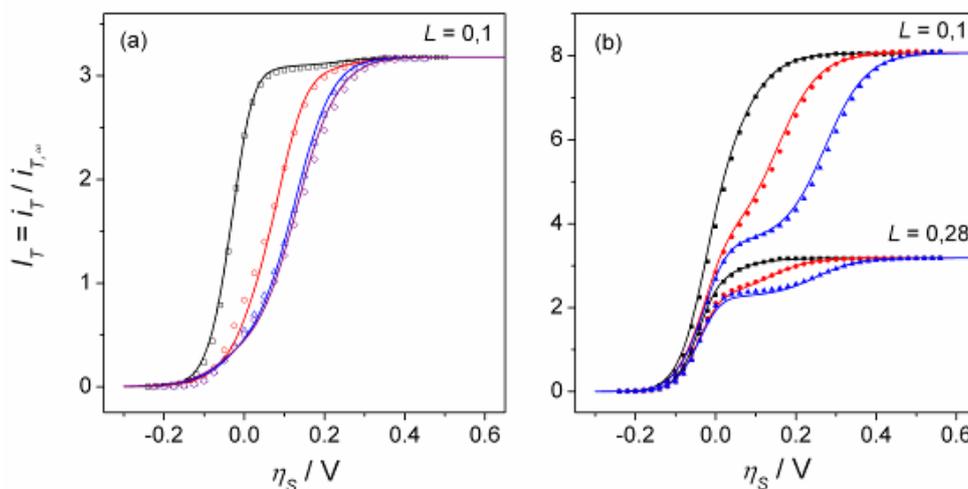


**Figura III.27.** Comparación de curvas SECM  $I_T(\eta_S)$  para la *hor* calculadas a distintas distancias tip-sustrato ( $L$ ) mediante simulaciones por el método de diferencias finitas (símbolos) y mediante la Ec. (III.40) (líneas). Parámetros cinéticos:  $V_V^e = 1$ ;  $V_H^e = 0,01$ ;  $V_T^e = 10$  (■),  $1$  (●),  $0,1$  (▲),  $0,01$  (▼),  $0,001$  (◆);  $\theta^e = 0,01$ ;  $u = 0$ ,  $\alpha = \lambda = 0,5$ . Otras condiciones:  $\tau = 300$ ,  $Rg = 5$ .

De ahí que la aproximación de considerar un perfil de concentración lineal puede no ser válida para  $L > 0,4$ , produciendo las desviaciones observadas.

De este análisis surge como principal conclusión que el modelo propuesto para describir las respuestas SECM  $I_T(\eta_S)$  para la *hor* mediante la ec. (III.40) es aplicable con buena exactitud en un acotado rango de valores de  $L$ , donde se verifique que la corriente límite del tip se

incremente por lo menos en un factor de 2,5 respecto a  $i_{T,\infty}$  ( $L < 0,4$ ). Cabe remarcar que de cualquier manera, para lograr una real magnificación de todos los fenómenos cinéticos en la respuesta  $I_T(\eta_s)$ , es necesario aproximar el tip a una distancia del sustrato no mayor a este valor.



**Figura III.28.** Efecto de  $V_V^e$  (a) y de  $V_H^e$  (b) en curvas SECM  $I_T(\eta_s)$  para la *hor* calculadas mediante el método de diferencias finitas (símbolos) y la Ec. (III.40) (líneas).  $\theta^e = 0,01$ ;  $u = 0$ ,  $\alpha = \lambda = 0,5$ . (a)  $V_V^e = 1$  ( $\nabla$ ),  $0,05$  (O),  $0,005$  ( $\Delta$ ),  $0,0005$  ( $\diamond$ );  $V_H^e = 0,005$ ;  $V_T^e = 0,5$ . (b)  $V_V^e = 1$ ,  $V_H^e = 0,1$  (!),  $0,01$  ( $\bullet$ ),  $0,001$  ( $\blacktriangle$ ).  $\tau = 300$ ,  $Rg = 5$ .

Finalmente, la Fig. III.28 muestra el efecto de las otras velocidades elementales ( $v_V^e$  y  $v_H^e$ ) sobre las respuestas SECM, donde puede apreciarse claramente la sensibilidad de las respuestas a estos parámetros en estas condiciones de bajos valores de  $L$ .

---

### III.4. Referencias del Capítulo III

- <sup>149</sup> R.C. Engstrom, M. Weber, D.J. Wunder, R. Burgess y S. Winquist, *Anal. Chem.* **58** (1986) 844.
- <sup>150</sup> J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **61** (1989) 1221.
- <sup>151</sup> A.J. Bard en "Scanning Electrochemical Microscopy" A.J. Bard y M.V. Mirkin (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001, Cap. 1, p. 1.
- <sup>152</sup> F.F. Fan, J.L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, en "Handbook of Electrochemistry", C.G. Zoski (Ed), Elsevier, Amsterdam, 2007, Cap. 12, p. 471.
- <sup>153</sup> D.A. Bonnelli, B.D. Huey, en "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy . Theory, Techniques, and Applications", D. Bonnelli (Ed), 2da Ed., Wiley-VCH, New York, 2001, Cap. 2, p. 7.
- <sup>154</sup> F.F. Fan, C. Demaille, en "Scanning Electrochemical Microscopy", A.J. Bard, M.V. Mirkin, (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001, Cap. 3, p. 75.
- <sup>155</sup> S. Amemiya, A.J. Bard, F.F. Fan, M.V. Mirkin, P.R. Unwin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1** (2008) 95.
- <sup>156</sup> C.G. Zoski, *Electroanalysis* **14** (2002) 1041.
- <sup>157</sup> M.V. Mirkin, B.R. Horrocks, *Analytica Chim. Acta* **406** (2000) 119.
- <sup>158</sup> Y. Shao, M.V. Mirkin, G. Fish, S. Kokotov, D. Palanker, A. Lewis, *Anal. Chem.* **69** (1997) 1627.
- <sup>159</sup> B.B. Katemann, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **14** (2002) 22.
- <sup>160</sup> P. Sun, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **78** (2006) 6526.
- <sup>161</sup> C. Yang, P. Sun, *Anal. Chem.* **81** (2009) 7496.
- <sup>162</sup> J. Velmurugan, P. Sun, M.V. Mirkin, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 459.
- <sup>163</sup> K.R.J. Lovelock, F.N. Cowling, A.W. Taylor, P. Licence, D.A. Walsh, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 4442.

- <sup>164</sup> B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **16** (2004) 60.
- <sup>165</sup> F.O. Laforge, J. Velmurugan, Y. Wang, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **81** (2009) 3143.
- <sup>166</sup> D-H. Woo, H. Kang, S-M. Park, *Anal. Chem.* **75** (2003) 6732.
- <sup>167</sup> J. Hu, K.B. Holt, J.S. Foord, *Anal. Chem.* **81** (2009) 5663.
- <sup>168</sup> J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **491** (2000) 22.
- <sup>169</sup> K. Jambunathan, B.C. Shah, J.L. Hudson, y A.C. Hillier, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2000) 279.
- <sup>170</sup> S. Jayaraman, A. C. Hillier, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5221.
- <sup>171</sup> C.G. Zoski, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6401.
- <sup>172</sup> S. Jarayaman, A.C. Hillier, *Langmuir* **17** (2001) 7857.
- <sup>173</sup> Y-C. Weng, C-T. Hsieh, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1932.
- <sup>174</sup> A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1861.
- <sup>175</sup> C.G. Zoski, C.R. Luman, J.L. Fernández, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **79** (2007) 4957.
- <sup>176</sup> M. Ludwig, C. Kranz, W. Schuhmann, H. Gaub, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 2857.
- <sup>177</sup> Y. Lee, Z. Ding, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **74** (2002) 3634.
- <sup>178</sup> C. Lee, C.J. Miller, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **63** (1991) 78.
- <sup>179</sup> B. Zhang, J. Galusha, P.G. Shiozawa, G. Wang, A.J. Bergren, R.M. Jones, R.J. White, E.N. Ervin, C.C. Cauley, H.S. White, *Anal. Chem.* **79** (2007) 4778.
- <sup>180</sup> Y. Fang, J. Leddy, *Anal. Chem.* **67** (1995) 1259.
- <sup>181</sup> C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **592** (2006) 103.
- <sup>182</sup> J.L. Amphlett, G. Denuault, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9946.

- 
- <sup>183</sup> R. Cornut, C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **608** (2007) 59.
- <sup>184</sup> C. Lefrou, R. Cornut, *ChemPhysChem* **11** (2010) 547.
- <sup>185</sup> R.M.Q. Mello, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1031.
- <sup>186</sup> L.B. Anderson, C.N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.* **10** (1965) 295.
- <sup>187</sup> S. Lubetkin, *Electrochim. Acta* **48** (2002) 357.
- <sup>188</sup> M.A.G. Zevenbergen, B.L. Wolfrum, E.D. Goluch, P.S. Singh, S.G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11471.
- <sup>189</sup> P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7396.
- <sup>190</sup> K. Borgwarth, J. Heinze en "Scanning Electrochemical Microscopy", A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001, Cap. 6, p. 201.
- <sup>191</sup> X. Lu, Q. Wang, X. Liu, *Analytica Chim. Acta* **601** (2007) 10.
- <sup>192</sup> M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 4009.
- <sup>193</sup> S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13984.
- <sup>194</sup> M.D. Arce, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **642** (2010) 41.
- <sup>195</sup> M.A. Montero, M.R. Gennero, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 398.
- <sup>196</sup> M.V. Mirkin en "Scanning Electrochemical Microscopy", A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001, Cap. 5, p. 145.
- <sup>197</sup> S.W. Feldberg en "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard (Ed), Marcel Dekker, New York, 1969, Vol. 3, p. 199.
- <sup>198</sup> J.L. Fernández, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **76** (2004) 2281.
- <sup>199</sup> M.V. Mirkin, T.C. Richards, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7672.
- <sup>200</sup> M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* **68** (1996) 177a.

- 
- <sup>201</sup> W. Miao, Z. Ding, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1392.
- <sup>202</sup> J.J. Watkins, J. Chen, H.S. White, H.D. Abruña, E. Maisonhaute, C. Amatore, *Anal. Chem.* **75** (2003) 3962.
- <sup>203</sup> M. Shen, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 15737.
- <sup>204</sup> P.M. Quaino, J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 156.
- <sup>205</sup> C.G. Zoski, J.C. Aguilar, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **75** (2003) 2959.
- <sup>206</sup> "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", A.J. Bard y Larry R. Faulkner (Eds.), Wiley, New York, 2001, Cap. 5, p. 163.
- <sup>207</sup> J.L. Fernández, C. Hurth, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 9532.
- <sup>208</sup> M. Rudolph en "Physical Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications", I. Rubinstein (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1995, Cap. 3, p. 81.

---

# IV.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

### IV.1. Conclusiones generales

En el presente trabajo de Tesis se han desarrollado herramientas teóricas y experimentales para efectuar estudios mecanísticos de la HER en condiciones de altas velocidades de transporte de masa, y se las ha aplicado para dilucidar aspectos cinéticos de esta reacción sobre Rh e Ir, así como también sobre Pt. El trabajo avanzó sobre dos estrategias, o líneas de acción. Una de ellas basó sus desarrollos en las virtudes de los UMEs, mientras que la otra se enfocó en explotar las variantes que ofrece la técnica SECM. Se efectuaron importantes contribuciones tanto al desarrollo teórico-experimental de ambas técnicas y a su aplicación al problema en cuestión, como también a la caracterización mecanística de la reacción sobre estos metales.

### IV.2. Conclusiones particulares acerca del análisis de la HER sobre UMEs

#### IV.2.1. Avances en el desarrollo teórico

El modelo teórico que permite describir de manera rigurosa la HER sobre UMEs operando a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel fue ampliado para ser aplicable en un extenso rango de condiciones de pH. En tal sentido, se adicionó a dicho esquema la posibilidad de participación

del agua como reactivo/producto de la HER (es decir como donador/aceptor de protones), y el modelado del transporte de masa del  $H^+$  y de  $HO^-$ . Esto permitió disponer de dependencias teóricas completas  $j(\eta, \text{pH})$  y  $R_p(\text{pH})$  utilizables en condiciones muy ácidas, levemente ácidas y neutras.

En primer lugar, a través de una exhaustiva evaluación de las capacidades descriptivas de las ecuaciones se analizó la sensibilidad de las dependencias a los parámetros cinéticos. Se detectaron algunas observaciones importantes en las respuestas  $j(\eta)$ . Por una parte, se produce la definición de corrientes constantes causadas por el transporte de masa de  $H^+$  (rama catódica) y, en ciertas condiciones levemente alcalinas, de  $HO^-$  (rama anódica). Estas corrientes no tienen información cinética, ya que son de origen difusional, como lo es la corriente límite anódica generada por el transporte de  $H_2$  disuelto. Por otra parte, el efecto de la participación del agua como dador de  $H^+$  en la *her* se observa a altos sobrepotenciales en medios levemente ácidos, y se manifiesta en un incremento de  $j$ . Esta parte de la curva  $j(\eta)$  resulta muy sensible a los parámetros cinéticos, particularmente a la velocidad de equilibrio de Volmer. Por otra parte, la dependencia  $R_p(\text{pH})$  es casi insensible a la cinética de la HER en condiciones cercanas al pH neutro ( $5 < \text{pH} < 9$ ).

El contraste de dichas dependencias con resultados medidos sobre UMEs de Pt condujo a una aceptable capacidad de ajuste sobre un muy amplio rango de sobrepotenciales. Más precisamente, se logró describir por primera vez las dependencias completas  $j(\eta)$  de la *hor* y la *her*, esta última incluyendo la descarga de  $H_2$  a partir de agua, y  $R_p(\text{pH})$ . No obstante, también se comprobó que la aplicación de estas ecuaciones para procesar datos medidos en medios levemente alcalinos no es satisfactoria.

#### IV.2.2. *Fabricación de UMEs de Rh e Ir*

Con el fin de obtener UMEs con geometrías de disco de un material inerte que pueda funcionar como soporte de películas de Rh e Ir se adaptaron procedimientos clásicos de fabricación de UMEs a partir de alambres afinados electroquímicamente. Estos procedimientos permitieron obtener UMEs con radios submicrométricos, ideales para este tipo de estudios demandantes de altas velocidades de transporte de masa.

La electrodeposición de películas de Rh se efectuó de manera sencilla sobre estos UMEs utilizando técnicas potenciostáticas en condiciones previamente reportadas. No obstante, debido a la alta oxifilicidad del Ir, para realizar la deposición de películas de este metal por vía electroquímica se desarrolló un método novedoso, basado en la aplicación de una onda cuadrada de potencial de alta frecuencia. Dicho método conduce a depósitos de Ir con bajos contenidos de óxido, cuyos voltagramas son característicos de este metal y no muestran la existencia de fases oxídicas. Sin embargo, el nivel de pureza de los mismos aun resulta insuficiente para llevar a cabo estudios cinéticos de la HER.

#### IV.2.3. *Estudios cinéticos de la HER sobre UMEs de Rh e Ir*

Las ecuaciones teóricas desarrolladas de la HER fueron aplicadas para realizar el estudio mecanístico de esta reacción sobre UMEs de Rh e Ir electrodepositados en Au.

En el caso de los UMEs de Rh este estudio se realizó mediante el análisis de la dependencia completa  $j(\eta)$  tanto en la *hor* como en la *her*, y de la dependencia  $R_p(j_{L,a})$ , en condiciones de pH ácido. Los ajustes de los datos

experimentales  $j(\eta)$  medidos sobre diferentes UMEs de variados tamaños fueron, en todos los casos, de muy buena calidad. Asimismo, la dependencia  $R_p(j_{L,a})$  medida independientemente sobre cada UME resultó acorde a lo esperado teóricamente, lo cual no sólo fortificó la confiabilidad de los resultados sino que también permitió refinar los parámetros calculados. En base a este análisis, se comprobó que en medio ácido la HER procede principalmente a través de la Ruta de Volmer-Heyrovsky, siendo  $j^o \cong 0,981 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $R_p^o \cong 14,0 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ . Llamativamente, la Ruta de Volmer-Tafel ocurre en dirección opuesta a la reacción global y afecta negativamente a la velocidad de reacción.

En el caso de los UMEs de Ir la HER se estudió mediante el análisis de la dependencia  $j(\eta)$  sólo en la región de la *hor*, utilizando UMEs de diferentes tamaños. Las respuestas  $j(\eta)$  tienen características similares a las del Pt en cuanto a la definición de una densidad de corriente máxima anódica previa a  $j_{L,a}$ , aunque la inhibición de Ir por electro-oxidación ocurre a menores valores de  $\eta$  que en Pt. Sin embargo, las curvas  $j(\eta)$  no fueron adecuadamente ajustadas con el modelo teórico, lo cual podría estar asociado a un deficiente nivel de pureza de Ir en la película obtenida. Aun con estas dificultades, se comprobó que esta reacción es algo más lenta sobre Ir que sobre Pt ( $R_p^o \cong 1,5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  y  $j^o \cong 9 \text{ mA cm}^{-2}$ ), pero más rápida que sobre Rh.

### **IV.3. Conclusiones particulares acerca de la implementación de SECM**

#### *IV.3.1. Contribuciones prácticas generales*

Este trabajo de Tesis realizó contribuciones de neto carácter práctico para la implementación de SECM.

En tal sentido, por una parte se llevó a cabo la construcción de un microscopio y de su sistema informático de control sincronizado.

Por otra parte, se desarrolló un método novedoso para la fabricación de tips metálicos de tamaños micro y submicro-métricos con valores de  $R_g$  muy pequeños (en general menores que 3). El procedimiento descrito no requiere de equipamiento específico, por lo cual puede ser rápidamente implementado. Asimismo, su tasa de éxito es de las más altas observadas entre los métodos reportados.

#### *IV.3.2. Avances en la aplicación teórico-experimental de SECM para estudiar la HER*

Se desarrolló un formalismo teórico que reproduce el modo feedback de SECM, el cual a través de sus dos variantes puede ser aplicado para estudiar el mecanismo de la HER ya sea analizando la *her* sobre el tip o la *hor* sobre el sustrato.

El mismo se basa, por una parte, en lograr una descripción completa de la HER, sin aproximaciones, operando en una configuración tipo celda de capa delgada (TLC). Así, a través de una detallada exploración de las capacidades descriptivas de las ecuaciones TLC obtenidas para la HER se estableció que, en condiciones de separación tip-sustrato fácilmente alcanzables, las mismas son muy sensibles a los parámetros cinéticos.

Por otra parte, para completar el formalismo se introduce y modela la contribución de la TLC a la respuesta de corriente feedback de SECM, lo que conduce a las dependencias corriente del tip vs. potencial (ya sea del tip o del sustrato) que pueden ser usadas en los ajustes de los datos experimentales obtenidos mediante SECM.

En su variante para estudiar la *hor*, el modelo fue comparado con resultados de simulaciones numéricas comprobándose una notoria paridad en el intervalo de distancias  $L < 0,4$ , lo cual es muy sorprendente teniendo en cuenta que la ecuación analítica no contiene parámetros ajustables más allá de los parámetros cinéticos de la HER. De ahí que el mismo puede ser utilizado sin inconvenientes para realizar estudios mecanísticos de la *hor* sobre cualquier sustrato.

Asimismo, en su variante para estudiar la *her*, el modelo fue contrastado con resultados medidos sobre tips de Pt. En todos los casos el acuerdo observado entre las respuestas experimentales y las dependencias teóricas fue muy bueno. Más allá de que se comprobó una sorprendente capacidad de ajuste de la ecuación desarrollada, los ajustes condujeron en todos los casos a resultados autoconsistentes. Cabe remarcar que este tratamiento permitió observar, por primera vez en el rango de  $\eta$  de la *her*, la transición entre las rutas de VT y de VH que se da en la HER sobre Pt.

#### **IV.4. Actividades futuras**

De este trabajo de Tesis se desprenden posibles actividades que podrían ser llevadas adelante para profundizar y/o replantear ciertos aspectos que resultarían de interés, algunas de las cuales se listan a continuación.

#### IV.4.1. *Profundización del modelo teórico para estudiar la HER sobre UMEs a cualquier pH*

Como fue mencionado en la Sección II.3, el modelo presentado falla en reproducir las dependencias  $j(\eta)$  y  $R_p(\text{pH})$  en condiciones levemente alcalinas. Se requiere así un análisis más profundo de las posibles razones que causan esta incapacidad descriptiva con el fin de replantear las ecuaciones y hacerlas aplicables a un más amplio rango de condiciones.

#### IV.4.2. *Fabricación y análisis de UMEs de Ir libres de impurezas*

Otro de los aspectos que causó deficiencias en esta Tesis fue la imposibilidad de obtener UMEs de Ir de alto grado de pureza a través de los métodos de electrodeposición desarrollados. Así, sería sumamente interesante realizar un estudio más sistemático de los efectos de las condiciones de electrodeposición en las propiedades de las películas de Ir obtenidas. También podrían considerarse otras vías de deposición de Ir, no necesariamente que conduzcan a UMEs con geometría de disco. Por ejemplo, una opción interesante a analizar podría ser la fabricación de UMEs anulares compuestos por una fina capa de Ir obtenida por sputtering en atmósfera de argón. Como ya fue mencionado, esta configuración resulta óptima para estudiar la HER en condiciones maximizadas de transporte de masa.

#### IV.4.3. *Análisis de la HER mediante SECM sobre otros materiales de electrodo*

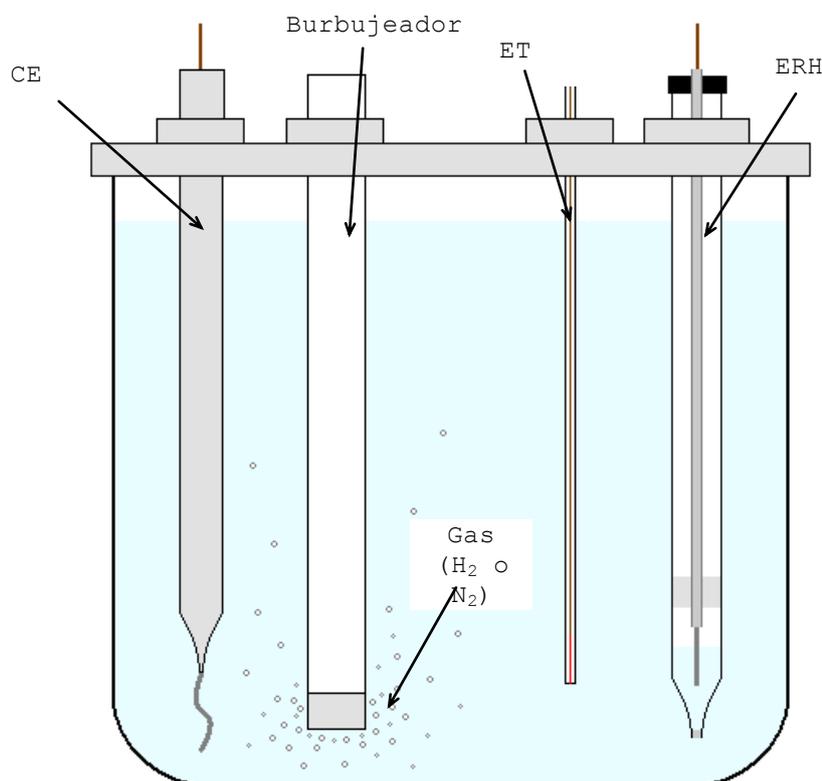
La disponibilidad de un formalismo teórico que permite llevar a cabo un análisis cinético completo de la HER

invita a aplicarlo al estudio de diversos materiales de electrodo. En tal sentido, por una parte resulta interesante ampliar el estudio de la *her* a tipos de otros metales nobles bajo estas excepcionales condiciones de transporte de masa. Por otra parte, la posibilidad de cuantificar los parámetros cinéticos del mecanismo de la *hor* en una micro-región confinada de una superficie es sumamente atractiva para estudiar esta reacción en electrodos heterogéneos, como ser materiales multi-componentes, superficies nanoestructuradas, o electrodos mono-orientados, entre otros.

# APÉNDICE

## A. Metodología experimental utilizada para la medida de la HER sobre UMEs

En todas las medidas de la HER sobre UMEs se empleó una típica celda de tres electrodos, la cual se muestra esquematizada en la Fig. A1.



**Figura A1.** Esquema de los componentes del sistema utilizado en la celda de tres electrodos.

En ella se observan los tres electrodos que forman parte de la misma, a saber: el electrodo de referencia de hidrógeno (ERH), el contraelectrodo de Pt (CE) y el

electrodo de trabajo (ET). Precisamente este último es el UME con geometría de disco, el cual pudo ser de Pt, Rh o Ir. Los detalles de la fabricación de cada uno de ellos se expusieron oportunamente en el Capítulo II. Además de los tres electrodos mencionados se puede observar el burbujeador, el cual consiste de un tubo cilíndrico de vidrio con una pieza de cerámica incrustada en su extremo. Su función es generar microburbujas del gas inyectado ( $N_2$  o  $H_2$ ) de manera de favorecer su solubilidad en el seno de la solución. Durante las mediciones el mismo fue levantado retirándolo parcialmente de la solución para disminuir al máximo los efectos convectivos del burbujeo manteniendo la saturación de la solución con el gas.

La solución electrolítica utilizada en el estudio de la HER para diferentes tamaños de UMEs de Rh e Ir fue  $H_2SO_4$  0,5 M, mientras que para la evaluación de la HER en UMEs de Pt a distintos pHs se utilizó una solución de  $LiClO_4$  0,2 M, variándose el pH con soluciones de  $HClO_4$  o NaOH de igual concentración. Estas soluciones se prepararon con agua ultrapura, la cual fue desmineralizada, doblemente destilada, y filtrada a través de un purificador Purelab (Elga Labwater, resistividad  $\geq 18.2 M\Omega$  cm).

Previo a detallar la metodología experimental para efectuar las mediciones electroquímicas de la HER, cabe mencionar que todos los componentes empleados en la celda estuvieron adecuadamente acondicionados para garantizar condiciones de limpieza extremas. En tal sentido, cada uno de ellos se mantuvo en solución de limpieza hasta su utilización. Por un lado, para limpiar el material de vidrio se empleó solución de permanganato de potasio en medio alcalino, requiriéndose un enjuague previo con solución ácida de peróxido de hidrógeno diluido y agua ultrapura. Por otro lado, el material de Teflón se limpió con solución sulfocrómica. Además, es importante mencionar

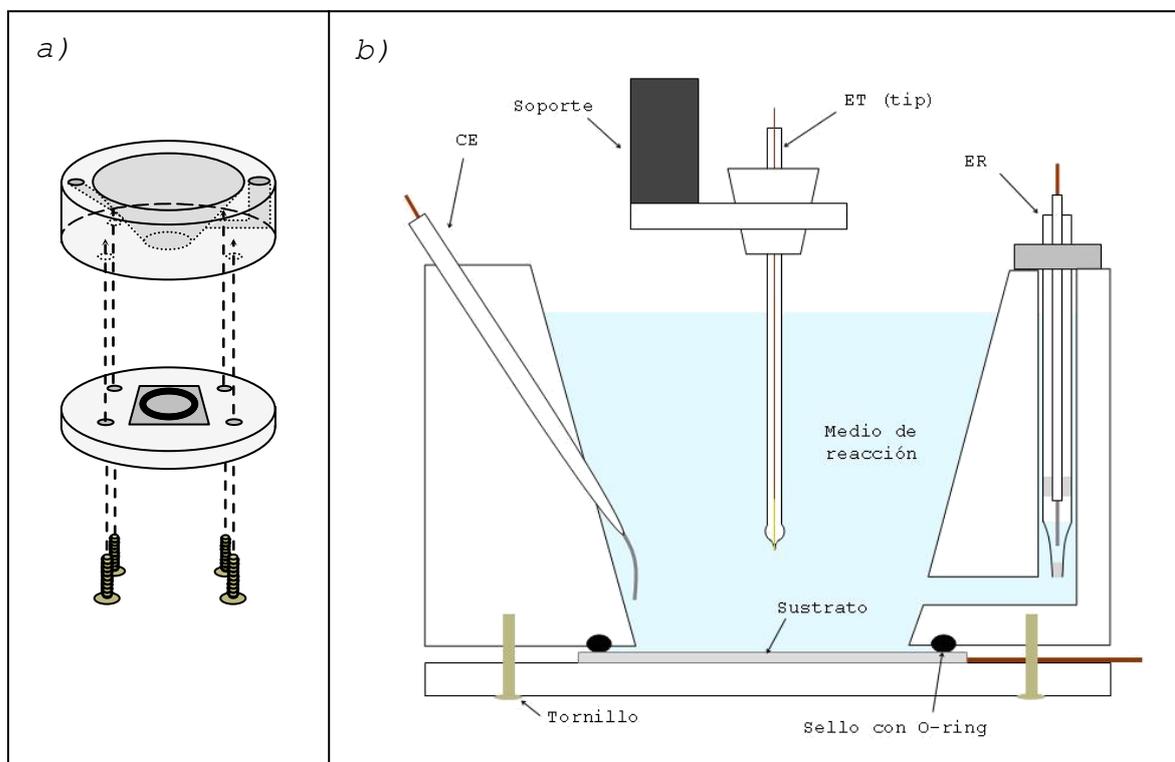
que todas las mediciones se efectuaron con la celda ubicada dentro de una caja metálica conectada a tierra, que actuó como jaula de Faraday filtrando la mayor parte de los ruidos electromagnéticos.

La metodología experimental para medir las dependencias estacionarias corriente ( $i$ ) vs. potencial ( $E$ ) para la HER en atmósfera de  $H_2$  (1 atm) involucró la utilización de un programa de escalones de potencial. Este incluyó la aplicación de pulsos de potencial (30 s) espaciados entre 10 y 20 mV sobre el rango de potenciales abarcado, registrándose simultáneamente la corriente resultante. Este registro permitió corroborar la constancia del valor de corriente en el tiempo. La curva estacionaria  $i(E)$  se construyó con el promedio de valores de corriente medidos en los últimos 10 s de cada escalón. Cabe aclarar que antes de cada pulso de medida se intercaló un pulso corto de limpieza (0,1 s), el cual se realizó a un valor de potencial anódico (dependiente del metal analizado), seguido de un pulso de menor potencial de igual duración para la reducción del óxido formado.

## **B. Detalles experimentales para efectuar las mediciones con SECM**

Como se mencionó en el Capítulo III, tanto el instrumento SECM como el entorno necesario para su correcto funcionamiento fueron diseñados y construidos en este trabajo, y la celda de medida no fue la excepción. La misma está compuesta principalmente por dos piezas de Teflón de 50 mm de diámetro externo, las cuales se ensamblan para formar la celda (35 mm de altura total) utilizando tornillos para sujetarlas y un O-ring para efectuar el

sello entre ambas evitando así pérdidas de solución (Fig. A2-a).



**Figura A2.** Detalle esquemático del armado de la celda utilizada en SECM a) y de sus componentes b). ER: electrodo de referencia de hidrógeno; ET: electrodo de trabajo (tip); CE: contraelectrodo.

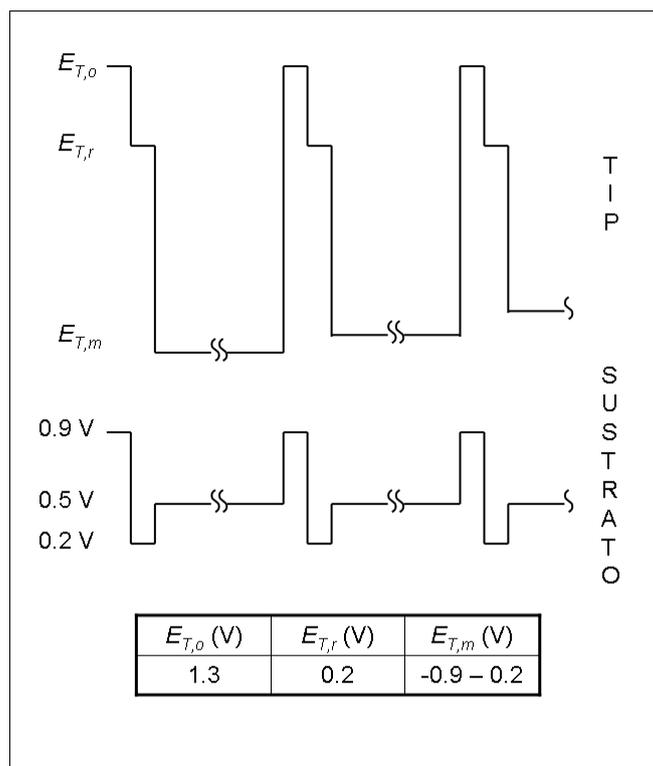
En la pieza superior se encuentra la cámara de medida que contiene la solución y las cavidades donde van ubicados los electrodos, a saber: el contraelectrodo de platino (CE) y el electrodo de referencia (ER), los cuales también se fabricaron a medida debido a las dimensiones reducidas de la celda. Por otro lado, la pieza inferior sostiene el sustrato, el cual según el propósito de medida pudo ser una lámina de platino (para feedback positivo) o una placa de Teflón (para feedback negativo). La celda completa ya

ensamblada y con sus componentes se esquematiza en la Fig. A2-b.

El electrodo de trabajo o tip fue en todos los casos fabricado mediante una técnica simple y efectiva desarrollada en este trabajo, que se describe en el Capítulo III. Este se ubica en el centro de un tapón de Teflón el cual a su vez está sujeto al sistema de posicionamiento mediante un soporte de acrílico.

Cabe aclarar que esta misma configuración se utilizó tanto para estimar los parámetros geométricos de los tips (radio y  $R_g$ ) mediante voltagramas y curvas de aproximación, como para realizar las medidas de la *her*, utilizando obviamente el ER y solución electrolítica adecuados para cada caso. En tal sentido, se emplearon dos ERs, un ERH para la medida de la *her* (en soluciones de  $H_2SO_4 - Na_2SO_4$ ) y un electrodo de Ag/AgCl para la caracterización de los tips fabricados (en soluciones de Ferroceno metanol).

Para efectuar la evaluación de la *her* sobre tips de Pt, estas fueron aproximadas a la superficie del sustrato usando la cupla  $H^+/H_2$  como mediador en condiciones de feedback positivo, utilizando el motor de pasos. Para ello se aplicó un potencial catódico al tip ( $E_T = -0,6$  V vs. ERH) y un potencial anódico al sustrato ( $E_S = 0,5$  V vs. ERH) de manera que este último re-oxidó el  $H_2$  generado en el tip provocando el feedback positivo. La aproximación fue detenida tan pronto como se detectó un leve incremento de la corriente del tip (típicamente 10 % mayor a su valor a distancia infinita), y desde este punto se continuó la aproximación hasta la distancia deseada utilizando el posicionador piezoeléctrico. Una vez posicionado el tip, se realizaron las medidas de corriente vs. potencial de tip, punto a punto, aplicando la secuencia de ciclos de escalones de potencial que se esquematiza en la Fig. A3.



**Figura A3.** Secuencias de escalones de potencial aplicados al tip y al sustrato para las medidas de la *her* en estado estacionario sobre tips de Pt mediante SECM. Los valores de potencial indicados se refieren al ERH.

Cada ciclo incluyó un potencial de oxidación del tip ( $E_{T,o}$ , 5 ms) para la limpieza del tip, un potencial de reducción del óxido formado ( $E_{T,r}$ , 5 ms), y un potencial de medida ( $E_{T,m}$ , 20 s) cuyo valor varió sobre el intervalo de potenciales analizado cada 0,025 V. El potencial del sustrato también fue controlado durante estas etapas. La corriente del tip fue registrada durante la aplicación de  $E_{T,m}$ , verificándose la definición del estado estacionario a través de la invariabilidad de su valor en el tiempo. El valor de corriente a cada potencial correspondió al promedio de los valores registrados durante los últimos 10 s del escalón de medida.

### C. Programa de cálculo numérico

Se presenta la rutina de cálculo del programa escrito en Fortran 77 para la resolución numérica del sistema SECM planteado en la Sección III.3.3.

```

DO T = 1, NB
C   'Z = ZT; 1 <= R <= RU'      Superficie del UME
    Q = ZT
      DO R = 1, RU
        JTIP(R) = 2 * GAMMAO * COOLD(Q + 1, R) / DZ
      END DO
C   'Z = ZT + 1'                Capa del tip (UME + aislación)
    Q = ZT + 1
      DO R = 1, RU
        CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) + 2 * GAMMAO * DT * ((R *
(COOLD(Q, R + 1) - COOLD(Q, R)) - (R - 1) * (COOLD(Q, R) - COOLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (COOLD(Q + 1, R) - COOLD(Q, R)) / (2
* DZ**2)) - JTIP(R) * DT / DZ
        CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) + 2 * GAMMAR * DT * ((R *
(CROLD(Q, R + 1) - CROLD(Q, R)) - (R - 1) * (CROLD(Q, R) - CROLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (CROLD(Q + 1, R) - CROLD(Q, R)) / (2
* DZ**2)) + JTIP(R) * DT / (2 * DZ)
      END DO
      DO R = RU + 1, RT
        CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) + 2 * GAMMAO * DT * ((R *
(COOLD(Q, R + 1) - COOLD(Q, R)) - (R - 1) * (COOLD(Q, R) - COOLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (COOLD(Q + 1, R) - COOLD(Q, R)) / (2
* DZ**2))
        CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) + 2 * GAMMAR * DT * ((R *
(CROLD(Q, R + 1) - CROLD(Q, R)) - (R - 1) * (CROLD(Q, R) - CROLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (CROLD(Q + 1, R) - CROLD(Q, R)) / (2
* DZ**2))
      END DO
C   'ZT + 2 <= Z < ZM - 1, 1 <= R <= RT'  GAP TIP-SUBSTRATO
    DO Q = ZT + 2, ZM - 1
      DO R = 1, RT

```

```

      CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) + 2 * GAMMAO * DT * ((R *
(COOLD(Q, R + 1) - COOLD(Q, R)) - (R - 1) * (COOLD(Q, R) - COOLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (COOLD(Q - 1, R) + COOLD(Q + 1, R) -
2 * COOLD(Q, R)) / (2 * DZ**2))
      CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) + 2 * GAMMAR * DT * ((R *
(CROLD(Q, R + 1) - CROLD(Q, R)) - (R - 1) * (CROLD(Q, R) - CROLD(Q, R
- 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) + (CROLD(Q - 1, R) + CROLD(Q + 1, R) -
2 * CROLD(Q, R)) / (2 * DZ**2))
      END DO
      END DO

C      'ZT+2 <= Z <= ZM-1 , RT + 1 <= R < RM' REGION TRASERA
C      '2<= Z <= ZT+1      , RT + 1 <= R < RM'
      DO Q = 2, ZT
          R = RT + 1
          CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - 2 * GAMMAO * DT * (-1 *
(COOLD(Q, R+1) - COOLD(Q, R)) / DRP(R) + (COOLD(Q, R) - COOLD(Q - 1,
R)) / DZP(Q) - (COOLD(Q + 1, R) - COOLD(Q, R)) / (EXP(-1*BTA) *
DZP(Q)))
          CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - 2 * GAMMAR * DT * (-1 *
(CROLD(Q, R+1) - CROLD(Q, R)) / DRP(R) + (CROLD(Q, R) - CROLD(Q - 1,
R)) / DZP(Q) - (CROLD(Q + 1, R) - CROLD(Q, R)) / (EXP(-1*BTA) *
DZP(Q)))
          DO R = RT + 2, RM - 1
              CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - 2 * GAMMAO * DT * ((COOLD(Q,
R) - COOLD(Q, R - 1)) / DRM(R) - (COOLD(Q, R + 1) - COOLD(Q, R)) /
DRP(R) + (COOLD(Q, R) - COOLD(Q - 1, R)) / DZP(Q) - (COOLD(Q + 1, R) -
COOLD(Q, R)) / (EXP(-1*BTA) * DZP(Q)))
              CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - 2 * GAMMAR * DT * ((CROLD(Q,
R) - CROLD(Q, R - 1)) / DRM(R) - (CROLD(Q, R + 1) - CROLD(Q, R)) /
DRP(R) + (CROLD(Q, R) - CROLD(Q - 1, R)) / DZP(Q) - (CROLD(Q + 1, R) -
CROLD(Q, R)) / (EXP(-1*BTA) * DZP(Q)))
          END DO
      END DO
      DO Q = ZT + 1, ZM - 1
          DO R = RT + 1, RM - 1
              CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - 2 * GAMMAO * DT * ((COOLD(Q,
R) - COOLD(Q, R-1)) / DRM(R) - (COOLD(Q, R+1) - COOLD(Q, R)) / DRP(R)
+ (COOLD(Q, R) - COOLD(Q - 1, R)) / (2 * DZ**2) - (COOLD(Q + 1, R) -
COOLD(Q, R)) / (2 * DZ**2))

```

```

          CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - 2 * GAMMAR * DT * ((CROLD(Q,
R) - CROLD(Q, R-1)) / DRM(R) - (CROLD(Q, R+1) - CROLD(Q, R)) / DRP(R)
+ (CROLD(Q, R) - CROLD(Q - 1, R)) / (2 * DZ**2) - (CROLD(Q + 1, R) -
CROLD(Q, R)) / (2 * DZ**2))

```

```

      END DO

```

```

    END DO

```

```

C   'Z = ZM'    SUPERFICIE DEL SUSTRATO, MECANISMO VHT

```

```

      Q = ZM

```

```

      DO R = 1, RS

```

```

          CH2SN = CRSUP(R)

```

```

          DE = 100000

```

```

          DCH2 = 0.000001

```

```

          DO WHILE (DE .GT. 0.01)

```

```

              CPRSN = (2 * GAMMAR * CROLD(Q, R) + COOLD(Q, R)) - 2 *
GAMMAR * CH2SN

```

```

              PH2 = CH2SN / CH2E

```

```

              AA = 2 * VET * (PH2 / (1-THE)**2 - 1 / THE**2)

```

```

              BB = -1 * (VEV * (1 / THE + CPRSN * EXP(-1*FF*H) / (1-THE)) *
EXP(ALF*FF*H) + VEH * (PH2 / (1-THE) + CPRSN * EXP(-1*FF*H) / THE) *
EXP(ALF*FF*H) + 4 * VET * PH2 / (1-THE))

```

```

              CC = VEV * CPRSN * EXP((ALF-1)*FF*H) / (1-THE) + VEH * PH2
* EXP(ALF*FF*H) / (1-THE) + 2 * VET * PH2 / (1-THE)**2

```

```

              TH = (-1*BB - (BB**2 - 4*AA*CC)**0.5) / (2*AA)

```

```

              VV = VEV * (TH * EXP(ALF*FF*H) / THE - (1-TH) * CPRSN *
EXP((ALF-1)*FF*H) / (1-THE))

```

```

              VT = VET * ((1-TH)**2 * PH2 / (1-THE)**2 - (TH/THE)**2)

```

```

              JSUB1(R) = VV - VT

```

```

              JSUB2(R) = 2 * (CROLD(Q, R) - CH2SN) * GAMMAR / DZ

```

```

              DE1 = ABS(JSUB1(R) - JSUB2(R))

```

```

              IF (DE1 .GT. DE) THEN

```

```

                  DCH2 = -1 * DCH2 / 10

```

```

              END IF

```

```

              DE = DE1

```

```

              CH2SN = CH2SN + DCH2

```

```

          END DO

```

```

          CRSUP(R) = CH2SN - DCH2

```

```

          COSUP(R) = CPRSN

```

```

      END DO

```

```

C   'Z = ZM , 1 <= R <= RT' SUPERFICIE DEL SUSTRATO, GRILLA HOMOGENEA

```

```

DO R = 1, RT
    CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) + 2 * GAMMAO * DT * ((R *
(COOLD(ZM, R + 1) - COOLD(ZM, R)) - (R - 1) * (COOLD(ZM, R) -
COOLD(ZM, R - 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) - (COOLD(ZM, R) - COOLD(ZM
- 1, R) + 2 * (COOLD(ZM, R) - COSUP(R))) / (2 * DZ**2))
    CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) + 2 * GAMMAR * DT * ((R *
(CROLD(ZM, R + 1) - CROLD(ZM, R)) - (R - 1) * (CROLD(ZM, R) -
CROLD(ZM, R - 1))) / ((2 * R - 1) * DR**2) - (CROLD(ZM, R) - CROLD(ZM
- 1, R) + 2 * (CROLD(ZM, R) - CRSUP(R))) / (2 * DZ**2))
END DO
C 'Z = ZM , RT + 1 <= R <= RM' GRILLA EXPONENCIAL
DO R = RT + 1, RM - 1
    CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - 2 * GAMMAO * DT * ((COOLD(Q, R)
- COOLD(Q, R-1)) / DRM(R) - (COOLD(Q, R+1) - COOLD(Q, R)) / DRP(R) +
(COOLD(Q, R) - COOLD(Q-1, R) + 2 * (COOLD(Q, R) - COSUP(R)))/(2 *
DZ**2))
    CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - 2 * GAMMAR * DT * ((CROLD(Q, R)
- CROLD(Q, R-1)) / DRM(R) - (CROLD(Q, R+1) - CROLD(Q, R)) / DRP(R) +
(CROLD(Q, R) - CROLD(Q-1, R) + 2 * (CROLD(Q, R) - CRSUP(R)))/(2 *
DZ**2))
END DO
C '1 <= Z <= ZM, R = RM' BORDE
R = RM
DO Q = 2, ZT
    CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - 2 * GAMMAO * DT * ((COOLD(Q, R)
- COOLD(Q - 1, R)) - (COOLD(Q + 1, R) - COOLD(Q, R)) / EXP(-BTA)) /
DZP(Q)
    CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - 2 * GAMMAR * DT * ((CROLD(Q, R)
- CROLD(Q - 1, R)) - (CROLD(Q + 1, R) - CROLD(Q, R)) / EXP(-BTA)) /
DZP(Q)
END DO
DO Q = ZT + 1, ZM - 1
    CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - GAMMAO * DT * ((COOLD(Q, R) -
COOLD(Q-1, R))/DZ**2 - (COOLD(Q+1, R) - COOLD(Q, R)) / DZ**2)
    CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - GAMMAR * DT * ((CROLD(Q, R) -
CROLD(Q-1, R))/DZ**2 - (CROLD(Q+1, R) - CROLD(Q, R)) / DZ**2)
END DO
Q = ZM
    CONEW(Q, R) = COOLD(Q, R) - GAMMAO * DT * (COOLD(Q, R) -
COOLD(Q-1, R))/DZ**2

```

---

```
CRNEW(Q, R) = CROLD(Q, R) - GAMMAR * DT * (CROLD(Q, R) -  
CROLD(Q-1, R))/DZ**2
```

```
C 'ACTUALIZACION DE VALORES DE CONCENTRACIONES'
```

```
DO Q = 1, ZM
```

```
DO R = 1, RM
```

```
COOLD(Q, R) = CONEW(Q, R)
```

```
CROLD(Q, R) = CRNEW(Q, R)
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
C 'CALCULO DE LA CORRIENTE DEL TIP'
```

```
ITIP = 0
```

```
DO R = 1, RU
```

```
ITIP = ITIP + (2 * R - 1) * DR**2 * JTIP(R)
```

```
END DO
```

```
ITIP = -1 * SGNI * ITIP * PI / 4
```

```
END DO
```