

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS PRESENTADA COMO PARTE DE LOS REQUISITOS DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN QUÍMICA

EN EL CAMPO DE: **ELECTROQUÍMICA**

TÍTULO DE LA TESIS:

**Estudios cinéticos de la reacción de
reducción electroquímica de oxígeno
sobre electrodos metálicos**

Autor:

Mauricio Damián Arce

Realizada en el PROGRAMA DE ELECTROQUÍMICA APLICADA
E INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA (PRELINE)

Bajo la Dirección de:

Dr. José Luis Fernández

Y Co-dirección de:

Dra. Paola Mónica Quaino

Miembros Titulares del Jurado:

Dra. Mariana I. Rojas (INFIQC-UNC)

Dr. Gabriel A. Planes (UNRC)

Dr. Mario J. Grau (INCAPE, UNL)

Miembros Suplentes del Jurado:

Dr. Ezequiel P. M. Leiva (INFIQC-UNC)

Dr. Juan M. Zamaro (INCAPE, UNL)

Marzo de 2014

A mi familia y a Nadia.

Agradecimientos

Quiero expresar en primer lugar mi eterno agradecimiento a mis directores de tesis:

A José L. Fernández, a quien no solo admiro como profesional, sino también por la gran persona que es. No creo que alcancen las palabras para expresar mi gratitud hacia él. Jamás ha dejado de sorprenderme su capacidad intelectual, vocación, tenacidad y compromiso en toda iniciativa que emprenda.

A Paola M. Quaino, también una excelente persona y profesional, quien me ha brindado la oportunidad de sumergirme en el mundo de la teoría computacional. La ímpetud y vehemencia con la que encara cada proyecto constituye un ejemplo a seguir.

A los fundadores del PRELINE, María Rosa Gennero y Abel Cesar Chialvo, quienes evidentemente han dejado su impronta en mis directores. Su vocación incansable, compromiso y honestidad son pilares que han calado profundo en la formación de toda aquella persona que formó o forma parte del PRELINE.

A mis compañeros del PRELINE, los que ya estaban cuando llegué: Carlos, Ángeles, Sol y José Bisang; ellos me ayudaron a sentirme rápidamente parte del grupo. Y también a aquellos que se incorporaron más tarde: Gisela, Mariela, Leonardo y Erica. Todos ellos han colaborado para que el ambiente de trabajo resulte muy placentero.

A Wolfgang y Elizabeth, quienes junto a Paola me abrieron las puertas para conocer y ampliar mi panorama.

A los jurados de Tesis, por haber aceptado el compromiso de evaluar mi trabajo de Tesis.

A CONICET por la beca otorgada.

A todos aquellos que por alguna u otra razón compartieron parte de estos años:

- Pancho, Andrés y Augusto.

- A los compañeros de materias Juan, Nico Vanoy, Nico Perez, Magda, Ale, Vir, Lau.
- A Pacho y su Liz
- A mis compañeros de Ulm: Germán, Nico, Tanglaw, Leandro, Duygu, Anja, Melisa y Fernanda.
- A los miembros del INCAPE, que me han incluido en sus reuniones como si fuera un miembro más: a Lea, Leti, Fer, Leo, Caro, Ramiro, Eze, Sole, Flaca, Vivi, Lau, entre tantos otros.

Finalmente quiero agradecer profundamente a aquellas personas que forman parte de mi vida fuera de lo profesional, pero que me han ayudado sin lugar a dudas a disfrutar estos maravillosos años.

A mis amigos más íntimos: Rodrigo, Iván, Mati, Sergio, Olvap, Pablo, Raúl, Fede, Chami, Nono y Seba.

Y guardo para el final los agradecimientos hacia mi familia. A mis viejos, Claudia y Roberto. Me es muy difícil poder expresar todo lo que significan para mí, estoy inmensamente agradecido por el amor que me han brindado. Guardo en mi memoria los mejores recuerdos que jamás nada podrá empañar.

A mis hermanos, Agus y Sofi, junto con quienes crecí y sigo creciendo, con los que sé que puedo siempre contar. A mis abuelos, Nélide, Delio, Adela y a la memoria de Juan. A mis tíos, quienes siempre han estado a mi lado. A Ale y Paula.

A mi segunda familia: Gladys, Ramón, Fabi, Lili, Mon, Estela, Mariela, Roberto, Beto, Chochi, Guille, Nahuel, Lelu, Santi, Vicky y Romi.

Finalmente para Nadia, el amor de mi vida. Afortunadamente la tesis me ha dado muchas satisfacciones, pero hay una en particular que estaba fuera de mis planes y es que gracias a que ambos tomamos este camino te pude conocer mejor y formar la pareja que hemos formado. No hay día que no agradezca que nuestros caminos se hayan unido. *Eran un millón de pequeñas cosas que, cuando las sumabas, resultaba que nuestro destino era estar juntos... y yo lo sabía. Lo supe la primera vez que te vi...*

Resumen

El presente trabajo de tesis abarca diferentes aspectos relacionados con la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) con la finalidad de aportar nuevos conocimientos que contribuyan al entendimiento de una de las reacciones de mayor importancia en el área de la electroquímica. En particular los materiales estudiados en esta tesis comprenden los metales nobles Pt, Pd, Rh, Au, Ir y Ru.

La principal herramienta utilizada para realizar los estudios de la *orr* constituyeron sistemas que presentaran elevadas velocidades de transporte de masa de reactivos y productos desde y hacia la superficie del electrodo. En este sentido se desarrollaron variados métodos de síntesis y caracterización de electrodos cuya dimensión principal sea del orden del micrómetro (microelectrodos, MEs) con diferentes características, como ser MEs con geometría de disco y anular, ensambles de nanopartículas (ENPs), entre otros.

Con el objetivo de poder interpretar los resultados obtenidos sobre los materiales estudiados, y evaluar los parámetros cinéticos elementales de cada uno de ellos para la reacción en estudio, se propuso un modelo cinético riguroso que contempla las diferentes rutas de reacción y que carece de muchas de las sobresimplificaciones que habitualmente se encuentran en la bibliografía específica del tema. Las ecuaciones cinéticas deducidas fueron en primer lugar usadas para simular curvas de polarización para la *orr* y luego fueron empleadas para ajustar resultados publicados y propios. La aplicación de este modelo cinético a las curvas de polarización obtenidas permitió acceder a los parámetros cinéticos elementales que gobiernan la reacción para cada uno de los materiales en estudio.

Por otra parte, se estudiaron electrodos bimetálicos, en donde dos metales nobles están en íntimo contacto. Esta

configuración de electrodo resulta de gran interés ya que ciertas combinaciones presentan mayor actividad hacia la *orr* que la suma de las actividades individuales de los metales que la componen (efecto sinérgico). Para poder completar el análisis de estos electrodos, además de las técnicas convencionales aplicadas a los MEs, se recurrió a estudios teórico cuánticos mediante el uso de la teoría de la funcional densidad (DFT), con el objetivo de modelar a escala atómica los procesos superficiales que pueden acontecer en la interfase bimetálica. El empleo de DFT permite obtener información en cuanto a modificaciones estructurales y electrónicas del material de electrodo con las diferentes especies intermediarias presentes en el mecanismo de reacción. En particular, el sistema estudiado mediante DFT fue la combinación Au-Pt.

El complemento entre el análisis experimental y el teórico permiten tener una idea global de mecanismo de sinergia entre los materiales.

Índice General

1. Introducción	1
1.1. Importancia de la temática.....	1
1.2. Breve reseña sobre celdas de combustible	3
1.3. Metodología para el estudio de la orr	6
1.3.1. EMPLEO DE MICROELECTRODOS (MEs)	9
1.4. Objetivos planteados para la tesis	10
1.5. Análisis de la bibliografía principal relacionada con el tema propuesto	11
1.5.1. MECANISMO DE LA orr SOBRE Pt Y OTROS METALES NOBLES ...	11
1.5.2. MATERIALES MULTI-METÁLICOS PARA LA orr.....	14
1.5.3. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA orr MEDIANTE SECM	15
1.5.4. MODELADO DFT DE LA orr.....	17
1.5.5. ASPECTOS QUE LO HACEN DIFERENTE DE LO YA EXISTENTE Y CONOCIDO EN EL ÁREA.....	22
2. Experiencias: diseño, desarrollo, generalidades y equipamiento	23
2.1. Celda electroquímica	25
2.2. Preparación de soluciones.....	26
2.3. Limpieza del material	29
2.4. Instalación de gas y su purificación.....	29
2.5. Comprobación de la pureza de la solución y componentes de la celda.....	31
2.6. Electroodos	33
2.6.1. FABRICACION DE MICROELECTRODOS (MEs).....	33
2.6.1.1. MICROELECTRODOS CON GEOMETRÍA DISCO (Pt y Au).....	31
2.6.1.2. MICRO Y NANOELECTRODOS CON GEOMETRÍA ANULAR DE GRAFITO.....	36
2.6.1.3. MICRO- Y NANOELECTRODOS CON GEOMETRÍA ANULAR DE METALES NOBLES (Pt, Au, Pd, Rh e Ir).....	46

2.6.1.4. MICROELECTRODOS DISCO DE OTROS METALES NOBLES (Pd, Rh, Ir, Ru).....	49
2.6.1.5. MICROELECTRODOS DE GRAFITO	50
2.6.1.6. MICROELECTRODOS BIMETÁLICOS DISCO-ANILLO Y ANILLO-ANILLO.....	50
2.6.1.7. MICROELECTRODO TIP PARA SECM.....	52
2.6.2. CARACTERIZACIÓN DE MICROELECTRODOS.....	56
2.6.2.1. DETERMINACIÓN DE ÁREA GEOMÉTRICA.....	56
2.6.2.2. DETERMINACIÓN DE ÁREA REAL Y FACTOR DE RUGOSIDAD..	59
2.6.2.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN MEDIO ÁCIDA.....	62
2.6.2.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN SOLUCIÓN FERROCENO METANOL.....	62
2.6.3. FABRICACION DE ENSAMBLES DE NANOPARTICULAS (ENPs) .	65
2.6.3.1. BLANCOS DE Au Y Pt.....	66
2.6.3.2. BLANCOS DE Pd.....	67
2.6.3.3. BLANCOS DE Rh.....	67
2.6.4. CARACTERIZACIÓN DE ENPs.....	67
2.6.5. CARACTERIZACIÓN DE MEs BIMETÁLICOS.....	68
2.7. Equipamiento general empleado	69
2.7.1. POTENCIOSTATO	69
2.7.2. MICROSCOPIÁS	70
2.7.3. OTROS EQUIPOS	72

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES: FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANOELECTRODOS 75

3.1. Preparación de MEs anulares de grafito.....	75
3.1.1. PREPARACIÓN DE LAS FIBRAS DE CUARZO.....	75
3.1.2. DEPOSICIÓN PIROLÍTICA DE GRAFITO O <i>SPUTTERING</i> DEL METAL NOBLE (Pt, Au, Pd, Rh)	77
3.1.3. SELLADO DE LA FIBRA	78
3.1.4. PULIDO MECÁNICO	80
3.1.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL	81
3.1.6. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO ÁCIDO.....	87
3.1.7. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE MEs DE GRAFITO.....	90

3.1.8. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DE LA PELÍCULA DE GRAFITO	91
3.2. Preparación de MEs anulares de Pt	92
3.3. Preparación de MEs disco de Au y Pt	96
3.3.1. PREPARACIÓN DE LOS ALAMBRES	96
3.3.2. SELLADO Y PULIDO DE LOS ELECTRODOS	98
3.3.3. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL	98
3.3.4. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO ÁCIDO	101
3.3.5. DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL	106
3.4. Preparación de MEs disco de Pd, Rh, Ir y Ru	109
3.4.1. CONDICIONES DE ELECTRODEPOSICIÓN	110
3.4.2. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL	111
3.4.3. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO	115
3.4.3.1. MICROELECTRODOS DE RODIO	115
3.4.3.2. MICROELECTRODOS DE IRIDIO	116
3.4.3.3. MICROELECTRODOS DE PALADIO	117
3.4.3.4. MICROELECTRODOS DE RUTENIO	118
3.5. Preparación de ENPs de Pt, Pd y Rh sobre MEs disco de Au	121
3.5.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL	121
3.5.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO	122
3.5.3. DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL	123
3.5.4. CARACTERIZACIÓN POR STM	126
3.6. Preparación de MEs bimetalicos de Au-Pt	127
3.6.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN FERROCENO METANOL	129
3.6.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN FERROCENO METANOL	130
3.6.3. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO	131

3.6.4. DETERMINACIÓN DE ÁREA REAL	132
3.7. Preparación de MEs <i>tips</i> de Pt para SECM	132
4. Análisis cinético para la orr: Mecanismo de Reacción	135
4.1. Introducción	135
4.2. Mecanismo de la orr en medio ácido - Modelado teórico	137
4.2.1. PLANTEO DEL MECANISMO	137
4.2.2. TRATAMIENTO RIGUROSO EN ESTADO ESTACIONARIO	140
4.2.3. CASOS LÍMITES	144
4.2.4. TRATAMIENTO APROXIMADO DEL MECANISMO COMPLETO	147
4.2.5. EFECTO DEL pH	149
4.2.6. SIMULACIONES DE LAS DEPENDENCIAS $j(\eta)$	152
4.3. Mecanismo de la <i>orrr</i> en medio ácido - Modelado teórico	164
4.4. Resolución de las expresiones en ENPs	169
5. Análisis cinético para la orr: resultados experimentales	175
5.1. Determinación de H ₂ O ₂ generado por la <i>orrr</i>	175
5.1.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES - CELDA ELECTROQUÍMICA PARA SECM	176
5.1.2. ACERCAMIENTO DEL <i>TIP</i> AL SUSTRATO	177
5.1.3. EXPERIENCIA DE DETECCIÓN DE H ₂ O ₂	180
5.2. Consideraciones generales para el análisis de la <i>orrr</i>	191
5.3. Resultados experimentales	193
5.3.1. MICROELECTRODOS DISCO DE Pt, Au, Pd, Rh, Ir y Ru	193
5.3.2. ENSAMBLES DE NANOPARTÍCULAS (ENPs) DE Pt, Pd Y Rh SOBRE MEs DISCO DE Au	207
5.3.3. EFECTO DEL pH EN MEs DE Pt	212
5.3.4. MEs BIMETÁLICOS DE Pt-Au	217
5.4. Sumario	220
5.4.1. MICROELECTRODOS DISCO DE Pt, Au, Rh, Pd Y Ru	220
5.4.1.1. MICROELECTRODO DE Pt	220
5.4.1.2. MICROELECTRODO DE Rh y Pd	220

5.4.1.3. MICROELECTRODO DE Ru.....	221
5.4.1.4. MICROELECTRODO DE Au.....	222
5.4.2. ELECTRODOS BIMETÁLICOS: ENSAMBLES DE NANOPARTÍCULAS DE Pt, Rh, Pd SOBRE ME DISCO DE Au Y ME ANILLO-ANILLO ...	222
6. Análisis teórico de la orr: estudio mediante DFT de sistemas bimetálicos	227
6.1. Consideraciones.....	227
6.2. Metodología	229
6.2.1. DETALLES COMPUTACIONALES	229
6.2.2. RECURSOS COMPUTACIONALES	231
6.3. Modelado	234
6.4. Resultados y discusión	237
6.4.1. ESTUDIO ELECTRÓNICO (DOS) DEL ELECTROCATALIZADOR - REACTIVIDAD	237
6.4.2. ESTUDIO ENERGÉTICO Y ESTRUCTURAL - INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN	245
6.4.3. CAMINO DE REACCIÓN (NEB)	290
6.5. Conclusiones parciales	292
7. Conclusiones y perspectivas	303
7.1. Conclusiones finales.....	303
7.2. Perspectiva a futuro.....	306
Referencias.....	309

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

"-Qué gran libro se podría escribir con lo que se sabe.

- Otro mucho mayor se escribiría con lo que no se sabe!"

La isla misteriosa

- Julio Verne -

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de la temática

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo aportar nuevos conocimientos que contribuyan al entendimiento de una de las reacciones de mayor importancia en el área de la electroquímica, como lo constituye la reacción de reducción de oxígeno (*oxygen reduction reaction, orr*). Esta reacción se establece por la ecuación (1.1) y (1.2) de acuerdo el medio sea ácido o básico [1].



En el campo de la electroquímica, la reacción de electroreducción de oxígeno tiene lugar en un importante número de aplicaciones y procesos industriales de interés; particularmente se pueden citar dos campos en donde su implicancia es fundamental: fenómenos de corrosión (que implican un muy elevado costo en cuanto al deterioro que producen en los materiales [2]) y celdas de combustible, siendo la reacción que ocurre en el cátodo de prácticamente la totalidad de las celdas de combustible diseñadas y fabricadas en la actualidad [3].

Es por la importancia que reviste que se ha venido estudiando esta reacción con gran ímpetu a lo largo de la segunda mitad del siglo pasado hasta la actualidad. El foco en los estudios vinculados a la *orr* en celdas de combustible y el elevado caudal de trabajos vinculados a esta reacción aumenta año tras año, acompañado de la preocupación mundial en relación a la necesidad de reducir la emisión de gases causantes del

efecto invernadero producto del uso de combustibles de origen fósil y, asimismo, el eventual requisito de suplantarlos por fuentes renovables de energía a causa de su agotamiento [4,5]. En sí la celda de combustible cumple ambos requisitos, siempre y cuando se pueda obtener hidrógeno a través de un proceso "limpio" (que no implique la emisión de gases partícipes del efecto invernadero, ni otros productos nocivos para el medio ambiente).

A pesar de la extensa cantidad de estudios al respecto, la *orr* continúa siendo un desafío en la actualidad en el campo de la electroquímica debido a la compleja cinética inherente al proceso y a la necesidad de buscar electrocatalizadores que tengan un mejor desempeño para reducir oxígeno, reducir la carga del catalizador o encontrar materiales que sean menos costosos [6-11]. La complejidad radica en que no sólo debe escindirse el enlace O-O, sino que además en el proceso de reducción deben intercambiarse 4 H⁺ y 4 e⁻. Estas dificultades propiciaron la aparición y amplia aceptación de un enfoque más bien empírico, con una alta componente azarosa, para llevar a cabo el desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la *orr*. En estos estudios se asumen como válidos ciertos aspectos del mecanismo de la reacción (aun cuando no hay evidencias certeras) y sobre estas especulaciones se diseñan nuevos materiales buscando mejorar actividad y estabilidad. A fin de ganar en tiempo y costo del análisis usualmente los electrodos son evaluados en la configuración que tienen en la celda [12-22] (material nanoparticulado soportado en negro de carbón de alta área específica). En estas condiciones, las determinaciones experimentales de la actividad aparente son de escaso valor, dado que dependen de un conjunto de fenómenos, muchos de los cuales son inciertos debido a la indefinición de la configuración del sistema. En general las mejoras que se reportan no son significativas, y probablemente corresponden a oscilaciones debidas a variaciones en las sucesivas etapas de

preparación y testeo del electrodo. Esto explicaría por qué a pesar de la enorme cantidad de reportes sobre nuevos materiales, éstos aún no han suplantado al platino en los dispositivos reales.

1.2 Breve reseña sobre celdas de combustible

Las celdas de combustible (*FC*) son dispositivos electroquímicos en donde la energía química es convertida en energía eléctrica y calor a través de una reacción de combustión electroquímica que puede ser aprovechada a través de un circuito externo. Si bien la primera celda de combustible inventada data de 1839, atribuida a Sir William Robert Grove, no fue hasta prácticamente un siglo después que se les empezó a dar un uso práctico, cuando se las comenzó a utilizar en los proyectos aeroespaciales de la NASA en el proyecto Geminis [23,24].

Una celda de combustible se compone de un cátodo donde ocurre la reacción de reducción (en todas las *FC* esta es la reacción de reducción de oxígeno), un ánodo en donde ocurre la oxidación de una especie (dependerá de cuál es el combustible utilizado, pudiendo ser H_2 o hidrocarburos según el tipo de celda) y por último un electrolito; estando ambos electrodos conectados a través de un circuito externo.

Existen diferentes tipos de *FC* que se clasifican de acuerdo al electrolito empleado en la celda y también en base a la temperatura de operación. Un resumen de los diferentes tipos de celdas y sus características se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Tipos de celdas de combustible. Adaptado de [3].

	AFC (alcalinas)	PEMFC (membrana intercambiadora de protones)	DMFC (metanol directo)	PAFC (ácido fosfórico)	MCFC (carbonato fundido)	SOFC (óxido sólido)
T _{operación} (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000
Reacción del ánodo	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CO_3^{2-} + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reacción del cátodo	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicaciones	Transporte, estaciones espaciales, sistemas de almacenamiento de energía, bélicas			Combinación de calor y potencia para sistemas de potencia estacionarios	Combinación de calor y potencia para sistemas de potencia estacionarios y para transporte	
Potencia	Plantas pequeñas 5-150kW modulares	Plantas pequeñas 5-250kW modulares	Plantas pequeñas 5 kW	Pequeña y medianas plantas 50kW-11MW	Pequeñas plantas de potencia 100kW-2MW	Pequeñas plantas de potencia 100kW-250kW
Portador de carga en el electrolito	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) son una de las más estudiadas principalmente por operar a temperaturas bajas y por su aplicación en dispositivos móviles [25]. Un esquema de la misma se muestra en la figura 1.1. Como se ve, se diferencian de las pilas o baterías comunes en que el reactivo es alimentado por un circuito externo, con lo cual siempre y cuando el mismo no cese no ocurre agotamiento de la celda, ni debe ser recargada la misma.

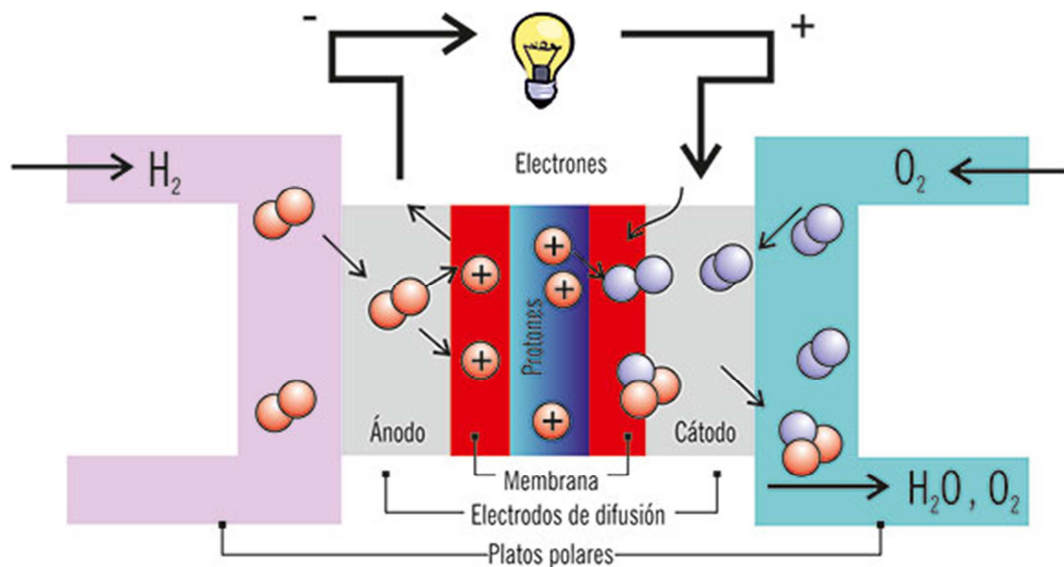


Figura 1.1 Esquema de una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC).

Las reacciones que se producen en medio ácido en el ánodo y cátodo se muestran en las ecuaciones (1.3) y (1.4), respectivamente.



Con lo cual la reacción global corresponde a la Ec. (1.5):



Las principales ventajas que pueden citarse en las PEMFC son:

- El único producto de reacción es vapor de agua, con lo cual constituye una fuente de energía no contaminante.
- Energía sustentable: Si el combustible es producido a través de energías renovables entonces la energía eléctrica generada por una PEMFC también lo es.
- Alta eficiencia, llegando a valores que oscilan entre 50-60%, aproximadamente el doble del que se obtiene de un motor de combustión interna.

- Operación silenciosa: se debe a que no presenta partes móviles, lo que permite su uso en diferentes aplicaciones.
- Construcción modular: Con el objetivo de aumentar la potencia según la demanda de potencia requerida, se puede realizar un stack de celdas (apilamiento de celdas), simplemente adicionando nuevos módulos.

1.3 Metodología para el estudio de la orr

Para llevar a cabo un estudio racional de esta reacción, como la de cualquier reacción electroquímica que opera bajo control mixto (cinético y difusional), es indispensable garantizar en primer lugar la perfecta definición de la superficie del electrodo. Esto significa que debe ser posible medir su área electroactiva y asegurar el acceso de reactivos a la totalidad de la misma. Por otro lado, se debe garantizar la reproducibilidad y posibilidad de modelado de las condiciones de transporte de oxígeno disuelto. De ahí que en los estudios cinéticos rigurosos se utilizan electrodos de bajo factor de rugosidad en condiciones difusionales y/o con convección forzada perfectamente establecidas.

La técnica más utilizada para evaluar la performance de un material frente a esta reacción es la voltamperometría de estado estacionario, en la cual se mide la densidad de corriente real (j), es decir la corriente relativa al área real del electrodo ($j = I / A$), en función del sobrepotencial (η), que es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio de la reacción (1,229 V vs. ENH [26]). Estas dependencias j vs. η son usualmente conocidas como "curvas de polarización". Para garantizar la existencia de O_2 disuelto se pone la solución en íntimo contacto con una atmósfera conteniendo O_2 gaseoso, ya sea puro ($p_{O_2} \geq 1$ atm) o diluido con un gas inerte como N_2 o Ar ($p_{O_2} < 1$ atm). En estas condiciones la concentración de oxígeno disuelto corresponde a la solubilidad

de este gas ($C_{O_2}^*$) en el medio utilizado a la temperatura del análisis. Si bien este valor tiene ligeras variaciones según el medio, éste es del orden de 1×10^{-3} M (1 mM) a 1 atm [27]. Ante un valor tan bajo de concentración de reactivo, es inmediato que la reacción opere bajo control mixto en un rango amplio de sobrepotenciales. Asimismo, a altos valores de η ésta alcanzará una velocidad limitada por difusión arribándose a la densidad de corriente límite difusional (j_L), que es proporcional a $C_{O_2}^*$.

Una situación similar ocurre en el electrodo de la celda de combustible propiamente dicha, pero la configuración del electrodo ha sido optimizada de tal manera que los efectos del transporte de reactivo en la densidad de corriente global de la celda (j_{celda}) sólo son significativos a altos valores de j [28,29]. Esto se ha logrado disminuyendo considerablemente el espesor de la película de electrolito entre el catalizador y el O_2 gaseoso (por impregnación del catalizador en una membrana intercambiadora de iones), minimizando así el efecto del transporte de oxígeno disuelto. De ahí que para evaluar un material de electrodo frente a la orr es conveniente utilizar condiciones que permitan alcanzar altos valores de j_L , de forma tal que se pueda estudiar su comportamiento en condiciones de j similares a las verificadas en las celdas de combustible. Si esto no ocurriera, muchas características de la respuesta j vs. η , particularmente aquellas que se observan a altos η , quedarían enmascaradas por el proceso límite de transporte de masa.

Así, resulta interesante analizar las configuraciones experimentales más usuales y compararlas en cuanto a los posibles valores de j_L que son factibles de alcanzar con ellas. El electrodo de disco rotante (EDR) [30,31] es, por lejos, la configuración más utilizada para este tipo de estudios. Con este dispositivo se logra fijar (garantizando el estado estacionario) y controlar el espesor de la película difusional, y con ello el valor de j_L , a través de la velocidad de rotación (ω), que operativamente puede alcanzar valores del orden de 10.000 rpm.

En estas condiciones extremas, y dado que existe una proporcionalidad entre j_L y ω ($j_L \propto \omega^{1/2}$), se pueden alcanzar valores de j_L de, como máximo, $0,01 \text{ A cm}^{-2}$. Existen otras técnicas que establecen un estado estacionario para el transporte de materia mediante métodos de convección forzada, aunque todas presentan valores máximos de j_L del orden de $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ o menor. Por otra parte, una configuración que permite alcanzar estado estacionario simplemente por establecer un perfil difusional radial es la de los denominados microelectrodos (MEs), los cuales, tal como se describirá en detalle a continuación, brindan la posibilidad de alcanzar muy altos valores de j_L (entre $0,01$ y 1 A cm^{-2}). A pesar de presentar esta importante ventaja, al presente hay muy pocos estudios cinéticos de la *orr* que utilizan MEs [32] o técnicas relacionadas con MEs [33,34].

Teniendo en cuenta que en una FC, el electrocatalizador empleado consiste usualmente de una dispersión de nanopartículas de Pt soportadas en una matriz tridimensional de un conductor inerte, una plataforma atractiva para realizar estudios cinéticos la constituyen los ensambles de nanopartículas (ENPs) soportados en un conductor inerte liso de dimensiones micrométricas. En estos electrodos, los fenómenos de transporte de masa son relativamente simples de modelar permitiendo establecer y entender los aspectos fundamentales que gobiernan la actividad electrocatalítica de las nanopartículas. Si bien este tipo de configuración ya se ha empleado para estudiar la reacción del electrodo de hidrógeno [35], los estudios de este tipo orientados a la *orr* son prácticamente inexistentes. No obstante, debe aclararse que se encuentra en la bibliografía una extensa cantidad de estudios para esta reacción en nanopartículas [36-39], pero efectuados en condiciones experimentales donde la aplicación de un modelo adecuado para la descripción del transporte de masa es prácticamente imposible, por lo que la resolución del mecanismo de reacción no puede ser

obtenida a partir de estas experiencias o bien los resultados obtenidos son muy difíciles de interpretar.

1.3.1 EMPLEO DE MICROELECTRODOS (MEs)

Los ME son electrodos de dimensiones micrométricas, es decir, cuya dimensión principal del mismo (por ejemplo el radio en el caso de una esfera o de un disco) es menor a los 50 μm (si bien este número no constituye un límite rígido) [40,41]. 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 MEs son reconocidas desde hace mucho tiempo, esencialmente desde que se describió de manera rigurosa el transporte de masa por difusión en geometría esférica [30]. 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 [42].

Tal 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 ME, como ser el radio) [40]. Otra ventaja importante es la posibilidad de alcanzar rápidamente (en el orden de los milisegundos) situaciones donde la densidad de corriente no varía en el tiempo [40], con lo cual es posible establecer dependencias de estado estacionario $j(\eta)$ que pueden ser modeladas con expresiones teóricas para su tratamiento. 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 MEs son sumamente atractivos para estudiar reacciones de electrodo que están fuertemente condicionadas por la accesibilidad de reactivo en la superficie, tal como la *orr*.

Los MEs 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 [42], 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). Por otra parte, el empleo de MEs 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.

1.4 Objetivos planteados para la tesis

En el contexto descripto, la presente tesis tiene como objetivo general desarrollar metodologías teórico-experimentales para la evaluación cuantitativa de la actividad electrocatalítica de la *orr* sobre diferentes metales, y su correlación 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 *orr* (mayor velocidad de

reacción a altos sobrepotenciales, menor susceptibilidad al envenenamiento por impurezas, entre otras propiedades).

En pos de alcanzar este objetivo general se busca generar nuevas herramientas para el estudio experimental de la *orr* bajo condiciones de altas velocidades de transporte de masa. Para ello se intenta explotar las propiedades de los MEs desarrollando técnicas de fabricación y caracterización de MEs de materiales conductores con baja actividad catalítica (grafito, oro), utilizándolos como soportes de materiales de electrodo para estudiar la *orr*. En base a esto, se busca determinar a partir de expresiones cinéticamente rigurosas y de mediciones experimentales cuidadosamente diseñadas el mecanismo de la *orr* completo y sus correspondientes parámetros cinéticos elementales sobre diferentes metales, para establecer posibles correspondencias de estos parámetros con las propiedades fisicoquímicas del material.

Finalmente, sobre la base de la información cinética obtenida en los metales puros, se aplican estrategias teórico-experimentales para diseñar y estudiar combinaciones multimetálicas con propiedades electrocatalíticas superiores.

1.5 Análisis de la bibliografía principal relacionada con el tema propuesto

1.5.1. MECANISMO DE LA *orr* SOBRE Pt Y OTROS METALES NOBLES

El mecanismo de la *orr* sobre electrodos metálicos es todavía hoy un tema de activa discusión, a pesar del gran número de estudios sobre esta reacción reportados en las últimas décadas, [1,43,44], particularmente sobre platino. La misma es una reacción extremadamente compleja, esto favorece la participación de un considerable número de intermediarios y de etapas elementales, incrementándose así el número de posibles rutas de reacción y la probabilidad de ocurrencia de reacciones secundarias.

Se han realizado esfuerzos tanto experimentales como teóricos que contribuyeron a esclarecer ciertos aspectos de la reacción, aunque aún quedan tópicos sin explicar. Los primeros trabajos realizados por Wroblowa et al. [45], que se basaron casi exclusivamente en el análisis de curvas de polarización y pendientes de Tafel medidas sobre electrodos rotantes de disco y anillo, condujeron a la propuesta mecanística más sólida al presente. La misma, perfeccionada por Yeager y colaboradores [46,47] y recientemente reformulada por Norskov et al. [48], propone la ocurrencia de la reacción a través de dos posibles rutas, que se esquematizan en la Fig. 1.2, conocidas como "Ruta Directa" y "Ruta Serial (o del Peróxido)". No obstante, la contribución de cada una de ellas a la velocidad de la reacción global a cada potencial no puede ser establecida a través de un análisis cinético aproximado. Sumado a ello, el proceso de transporte de masa juega un papel crucial en esta reacción por las bajas concentraciones de $O_{2(\text{dis})}$. En este contexto, una reacción que reviste tal complicación mecanística requiere ser estudiada con un formalismo que se diferencie de los clásicos métodos cinéticos aproximados [1,49].

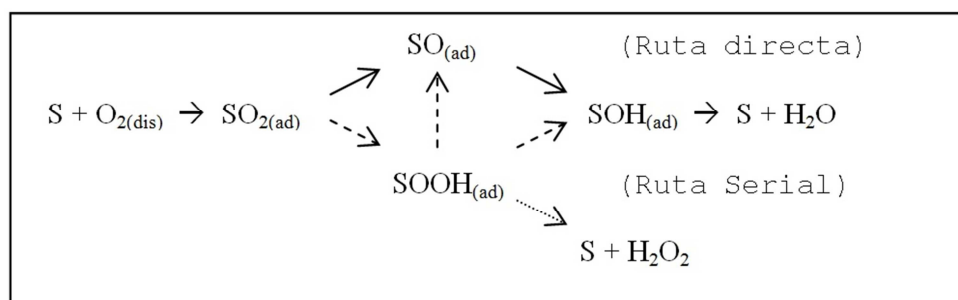


Figura 1.2 Rutas directa, serial y del peróxido.

El esquema de reacción propuesto indica que la reacción puede proceder a través de la reducción directa del oxígeno adsorbido a agua, siempre que pueda ocurrir la ruptura del enlace O-O. Esto es lo que en general parece verificarse sobre platino y sus aleaciones [44]. No obstante, la reacción podría transitar una primera etapa de reducción de la molécula de oxígeno adsorbida a superóxido ($SOOH_{\text{ad}}$), seguida de su reducción

a agua [50]. Esta ruta puede conducir al desprendimiento de peróxido de hidrógeno como producto secundario de una reacción paralela, si el material resulta ineficiente para la reducción del peróxido a agua. Esto parece verificarse sobre metales como oro [1,43].

En los estudios experimentales reportados de la *orr* sobre Pt a través de curvas de Tafel, siempre se verificó la existencia de dos regiones pseudo-tafelianas con diferentes pendientes de Tafel. La verificada a altos sobrepotenciales tiene un valor cercano a los 120 mV/década, mientras que la observada a menores sobrepotenciales es de ~ 60 mV/década. Esta presencia de dos pendientes de Tafel podría indicar una transición de la ruta de reacción, aunque esto nunca fue comprobado. La pendiente de 120 mV/dec puede justificarse asumiendo que la primera etapa con transferencia de e^- es la etapa limitante de la velocidad de reacción [43]. Sin embargo, una pendiente de 60 mV/dec es difícil de justificar con argumentos puramente mecanísticos. De ahí que aún no resulta claro si esta conducta a bajos valores de η se debe a la adsorción/desorción de aniones [51,52], o a un alto cubrimiento (variable con el potencial) de la superficie con OH [53,54]. Esto demuestra que la conducta del Pt frente a la *orr* a bajos η es otro tema controversial.

Si bien se había logrado un consenso de que la ruta directa es la vía predominante sobre Pt a bajos sobrepotenciales [44], recientes resultados indican que esto podría no ser cierto sobre nanopartículas de este metal [32,50,55,56], según evidencias que apuntan a la ruta serial como la vía exclusiva. Esto ha reabierto la discusión sobre este tema [57,58], y se requieren mayores estudios teórico-experimentales para aportar más claridad al problema.

La discusión respecto al mecanismo de la *orr* en otros metales se encuentra aún en estadios mucho más incipientes. Aún deben explicarse ciertas evidencias espectroscópicas que generan

ambigüedades en la interpretación de las posibles etapas elementales. Por ejemplo, en muchos casos se ha detectado la presencia de OH adsorbido durante la reducción de peróxido de hidrógeno sobre diferentes metales [59], lo cual indica la ocurrencia de la ruta serial. Sin embargo, también existen evidencias de que la adsorción de O₂ ocurre de manera disociativa en muchos metales [43,60]. Esto dio lugar a modelos tipo "Curvas Volcán" para la correlación de la actividad electrocatalítica de los diferentes metales frente a la *orr* con su capacidad de quimisorber oxígeno [48], o su configuración electrónica. Estas curvas Volcán se utilizan actualmente como sustento para el diseño de materiales multicomponentes con centros activos con funciones diferenciadas.

1.5.2 MATERIALES MULTI-METÁLICOS PARA LA *orr*

Numerosos reportes demostraron que ciertas aleaciones binarias y ternarias de Pt con metales de transición (Ni, Co, Fe, V, Ti, etc.) [61-65] exhiben mayor actividad aparente frente a la *orr*, y mayor estabilidad que Pt puro. A su vez también se han reportado mejoras en actividad y estabilidad al combinar Pt con otros metales nobles (Au, Pd, etc.) [66-69]. El mecanismo de sinergia es aún incierto, ya que coexisten al menos dos propuestas con mayor o menor grado de fundamentación. Por una parte se esgrimen argumentos relacionados con modificaciones estructurales y electrónicas del Pt inducidas por el aleado, mientras que por otra parte se sostiene un esquema de difusión superficial de intermediarios hacia sitios de mayor reactividad.

La primera propuesta fue fuertemente fundamentada mediante modelado teórico por Nørskov y colaboradores [48,70,71], y mediante evidencias experimentales por Mukerjee et al. [15,72], Markovic et al. [73], y Watanabe et al. [44]. En estos trabajos se propone la formación de una "piel" (*skin*) monoatómica de Pt sobre la aleación, la cual tiene propiedades electrónicas diferentes al Pt masivo, impartidas por el segundo metal. Esto

favorece la adsorción disociativa de O_2 sobre el Pt, así como también desfavorece la inhibición de los sitios por OH.

La segunda propuesta surgió en base a argumentos puramente termodinámicos, en principio como un análisis empírico [74] que luego fue fundamentado con cálculos *ab initio* [75,76]. Este se apoya en la hipótesis de que determinadas etapas elementales de reacción se ven más favorecidas en un componente que en el otro [74]. Así, para que ocurra un efecto sinérgico entre dos componentes, se requiere la migración superficial de intermediarios adsorbidos desde un tipo de sitio de reacción hacia otro tipo de sitio que propicia otra etapa de reacción, a través de procesos conocidos como '*spillover*'. La información clara y libre de ambigüedades sobre estos procesos es escasa. Por ejemplo, recientemente se propusieron y desarrollaron una serie de materiales catódicos bi- y trimetálicos para la *orr* en celdas de combustible [20,74,77], en base a un mecanismo donde un metal (M1, por ej. Co) favorece la ruptura superficial del enlace O-O y formación del intermediario M1-O, y el otro metal (M2, por ej. Pd) propicia su electro-oxidación a agua. En este modelo, el proceso de *spillover* de O desde M1 hasta M2 es indispensable. Si bien no se pudo aportar ningún dato experimental concreto sobre la existencia del mismo, cálculos teóricos indican que este proceso es energéticamente viable [76].

Estos procesos no son exclusivos de aleaciones a base de Pt, tanto los trabajos de Fernández et al. [20,74], así como los de Adzic y colaboradores [78,79], han indicado como un promisorio reemplazo del Pt a las aleaciones a base Pd con resultados muy alentadores, a estos trabajo siguieron muchos otros [80-82].

1.5.3 ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA *orr* MEDIANTE SECM

Uno de los mayores avances en el uso de MEs para el estudio de interfaces fue efectuado cuando se logró posicionar controladamente un ME muy cerca de una interfaz bajo análisis, a distancias del orden de sus dimensiones. Esta idea fue

inicialmente explorada por Royce Engstrom en los '80 [83], y luego profundamente estudiada y difundida por Allen J. Bard desde principios de los '90s [84], quien desarrolló lo que hoy se conoce como microscopio electroquímico de barrido (SECM) [85]. Este dispositivo permite estudiar reacciones químicas y electroquímicas con alta resolución espacial y temporal midiendo procesos faradaicos que ocurren en un ME 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 ME 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. La resolución de la técnica depende de las dimensiones del tip (10 nm a 25 μm). La aplicación de SECM para el análisis mecanístico de reacciones de electrodo de interés en electrocatálisis es casi nula, aun cuando su potencialidad es enorme ya que tiene la propiedad de medir procesos rápidos similarmente a un ME pero en regiones sub-micrométricas de un macro-electrodo regular.

Algunas reacciones como la *orr* y la reacción de oxidación de hidrógeno, que involucran un número de etapas elementales con la participación de intermediarios adsorbidos, han sido estudiadas con esta técnica [33,34,86-89]. En tal sentido, Liu y Bard [33] analizaron la *orr* sobre platino en medio levemente alcalino mediante SECM en el modo feedback. También Fernández y Bard estudiaron la *orr* en medio ácido mediante SECM en el modo TG-SC [34]. Posteriormente se efectuaron distintas modificaciones de la técnica que permitieron efectuar estudios de productos de reacción [90], screening de actividad de materiales multimetálicos [74], entre otras aplicaciones. 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 la *orr* [91]. 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 [92]. Los mismos se basan en expresar estas dependencias como correcciones de las desviaciones a la celda de capa delgada (TLC) ideal e incorporar el mecanismo resuelto para una configuración TLC en el caso de cada reacción analizada.

1.5.4 MODELADO DFT DE LA *orr*

En los últimos años ha habido un progreso muy importante en cuanto a la identificación y/o caracterización de estructuras y procesos [93]. Este hecho es el resultado tanto del desarrollo de experimentos con resolución atómica así como también de los grandes avances en la contribución teórica a la ciencia de las superficies [94]. Cálculos químico-cuánticos, en particular aquellos basados en teoría de la funcional densidad (DFT) [95] han sido un herramienta invaluable para comprender y elucidar mecanismos de reacción [96,97]. Claramente, es natural aplicar los mismos métodos a las interfaces electroquímicas, y por lo tanto puede encontrarse mucha actividad en esta área con resultados sumamente interesantes; pero debido a la naturaleza compleja de estas interfaces líquido-sólido y la aplicación de campos eléctricos externos para variar el potencial de electrodo, surge una complejidad adicional que debe tenerse en cuenta a la hora de llevar a cabo un tratamiento teórico adecuado de estos procesos. La gran dificultad que representa un

sistema electroquímico ha conducido a que muchos temas estén todavía en debate; existiendo en la actualidad una gran necesidad de llevar a cabo estudios teóricos que contribuyan a clarificar los procesos electroquímicos mediante una descripción microscópica adecuada.

En este sentido, durante las últimas décadas un gran número de grupos alrededor del mundo han investigado reacciones electroquímicas de gran importancia desde el punto de vista tecnológico como por ejemplo aquellas reacciones involucradas directa e indirectamente en las celdas de combustible (reacción de oxidación de hidrógeno -*hor*-, reacción de reducción de oxígeno -*orr*-, reacción de oxidación de monóxido de carbono -*coor*-, etc.) desde un punto de vista experimental y teórico con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de los materiales de electrodo y contribuir al entendimiento general de dichas reacciones. Sin embargo, existe todavía una falta de conocimiento en varios aspectos fundamentales y mecanísticos relacionados con estas reacciones que deben resolverse [98,99].

Específicamente la reacción de reducción de oxígeno, sumamente compleja, ha sido objeto de innumerables estudios experimentales. Sin embargo, lamentablemente, como se mencionó previamente estos estudios aún no ayudan a formar una imagen consistente, y son a menudo contradictorios. Como fue descrito previamente, una de las posturas más fuertes sostiene que en la mayoría de los metales, por ejemplo, Pt y Au, la transferencia del primer electrón se da a través de la reacción (1.5), la cual determina la velocidad global.



Alternativamente, esta primera transferencia también podría implicar un protón de acuerdo con la reacción (1.6).



En principio, desde el punto de vista experimental no hay acuerdo general que permita distinguir entre estas dos etapas. En solución alcalina, la evidencia espectroscópica del O_2^- como

intermediario ha sido obtenida por Adzic *et al.* [100]. Según los autores, presumiblemente esto también existe en solución ácida, pero su vida útil puede verse limitada por reacción rápida con protones. Alternativamente, el mecanismo en soluciones ácidas podría ser diferente e implicar un protón de acuerdo con lo expresado anteriormente en la Ec. (1.6).

Debido a la importancia de la reacción de oxígeno, ha habido una significativa actividad teórica; un buen resumen de trabajos hasta el 2005 fue realizado por Shi *et al.* [101]. La adsorción atómica de oxígeno sobre los metales es bien conocida y puede ser relacionada con la banda *d* del sustrato [102]. La adsorción de la molécula de oxígeno es más complicada. En platino, dos especies moleculares quimisorbidas han sido identificadas, Eichler *et al.* [43] las atribuyó a un superóxido O_2^- y un peróxido O_2^{2-} . Similares estados cargados han sido encontrados en Ag (111). Obviamente, es tentador identificar el superóxido como el intermedio de reacción en (1.1). Sin embargo, la identificación de la especie adsorbida ha sido estudiada por Qi *et al.* [103], encontrando sólo pequeñas cargas de exceso en la molécula adsorbida para el caso de Pt (111).

Extensos cálculos para distintas etapas de reducción de oxígeno sobre Au (111) y Au (100) han sido realizados por Vassilev y Koper [104]. De acuerdo con Eichler *et al.*, encuentran oxígeno molecular con cargas negativas en exceso débilmente adsorbido. Además, calculan las energías de reacción para una serie de pasos y hacen hincapié en la importancia de la especie OOH como un producto intermediario, lo cual está en consonancia con los candidatos para la etapa determinante de velocidad, y el papel del agua.

También se ha utilizado dinámica molecular *ab initio* para la reducción de oxígeno sobre Pt en la presencia de algunas pocas moléculas de agua, trabajo que ha sido realizado por Wang y Balbuena [105,106]. Se observaron ambos pasos, transferencia de electrones y de protones, y se estimó la energética

correspondiente. Sin embargo, por necesidad, tales simulaciones deben llevarse a cabo lejos del equilibrio. Por lo tanto, es difícil evaluar la importancia de estos resultados, que se basan en un pequeño número de corridas.

Finalmente, la mayor parte de los estudios que se encuentran en la bibliografía se centran en el Pt y en particular en la orientación cristalográfica (111), principalmente debido a que ésta es la orientación más abundante en nanopartículas de Pt, las cuales son ampliamente empleadas como electrocatalizadores en el cátodo de celdas de combustible tipo PEM [107-110]. Aunque la bibliografía para este es muy extensa, los últimos avances en materia del uso de Teoría de la Funcional Densidad (DFT) se encuentran bien resumidos en los trabajos de Jacob et. al. [111,112] y de Nørskov et. al. [113]. Si bien el Pt es el metal estudiado por excelencia, también se pueden encontrar, aunque en mucho menor medida, trabajos teóricos que estudian el comportamiento del O₂ e intermediarios de reacción (como ser O y OH) en los demás metales nobles, por más que en muchos casos la motivación del trabajo no se centra en la reacción de reducción de oxígeno, podemos encontrar valiosa información para dicha reacción como, por ejemplo, en: Ir(111) [114], Rh(111) [115,116], Au(111) [117,118], Pd(111) [119,120].

Notoriamente, en los últimos años ha ocurrido un auge de trabajos teóricos concernientes a la posibilidad del empleo de catalizadores aleados, bimetálicos, núcleo-carozo (*core-shell*) o "pieles" (*skins*), en los cuales un material reemplaza la primera capa de otro. La vorágine de trabajos en este tipo de materiales se ha visto impulsada en parte por la aparición de trabajos experimentales en los cuales se observaron promisorios resultados, lo que llevó a que una gran cantidad de grupos teóricos se abocaran tanto a tratar de explicar el fenómeno por el cual una determinada combinación pudiera estar mejorando, por ejemplo, la actividad electrocatalítica del material así como también a trabajos abocados a la búsqueda de combinaciones que

podrían tener características beneficiosas para la *orr* (ver citas del apartado 1.5.2). Un detallado resumen de las propiedades de las aleaciones a base Pt se encuentra en el trabajo de Chorkendorff et al. [121].

Una propuesta más reciente en pos de encontrar materiales con mejores actividades electrocatalíticas frente a la *orr*, introducida por Mavrikakis y colaboradores [122], está basada en el estudio de aleaciones de Pt con estructura del tipo “cebolla”, consistentes en una capa exterior de Pt, al menos una capa de Pd por debajo de la superficie y otro metal como material del *bulk*. Los cambios en la composición y estructura, que inducen modificaciones en la geometría y propiedades electrónicas del material, dan origen a alteraciones en la actividad electrocatalítica, lo que ha dado lugar al hallazgo de promisorios materiales que exhibirían propiedades catalíticas similares a las del Pt para la *orr*. Consecuentemente, como puede observarse a partir de este tipo de trabajos, una parte importante en la búsqueda de nuevos materiales con diferentes propiedades reside en la creatividad para el planteo y modelado de los mismos. La idealidad se lograría llevando a la práctica aquellos materiales que demostraron poseer propiedades prominentes para un determinado fin y de esta manera corroborar experimentalmente las predicciones teóricas.

Finalmente, existe una gran cantidad de trabajos teóricos sobre esta reacción que no fueron mencionados porque sería demasiado extenso. Esto incluye la extensa obra de Anderson (por ejemplo, [123]), entre muchos otros autores [124-126].

1.5.5 ASPECTOS QUE LO HACEN DIFERENTE DE LO YA EXISTENTE Y CONOCIDO EN EL ÁREA

El fin último de esta tesis es cuantificar la actividad electrocatalítica de diferentes metales frente a la *orr* a través de los parámetros cinéticos de las etapas elementales. Con una

adecuada cuantificación es posible realizar un diseño racional de materiales multicomponentes (por ej. bimetálicos) donde se favorezcan procesos sinérgicos. Sin embargo, este objetivo se ve condicionado por la capacidad de evaluar con la mayor precisión posible el set completo de los parámetros cinéticos, ya que ciertos aspectos mecanísticos pueden estar enmascarados por procesos de transporte de masa. De ahí que la concreción de este objetivo está supeditada a la implementación de técnicas de análisis que garanticen condiciones de velocidad de transporte de masa superiores a las convencionalmente utilizadas. Ante ello, la presente tesis se apoya en tres pilares bien fundamentados para lograr evaluar con exactitud la actividad electrocatalítica de distintos metales frente a la *orr*: (i) utilización de MEs y técnicas basadas en MEs (SECM y ENPs) como plataformas para el estudio de la *orr* en condiciones de altas velocidades de transporte de masa; (ii) la resolución rigurosa del mecanismo de reacción de la *orr* en las geometrías y condiciones experimentales que se utilicen; (iii) modelado a escala atómica de los procesos superficiales que pueden acontecer en las interfaces bimetálicas. Los estudios con este enfoque prácticamente son inexistentes, con lo cual los resultados provenientes de esta tesis se diferencian claramente de los reportes que pueden encontrarse sobre esta reacción.

CAPÍTULO II

EXPERIENCIAS: DISEÑO, DESARROLLO, GENERALIDADES Y EQUIPAMIENTO

La naturaleza es nuestro más bondadoso amigo y el mejor crítico en ciencia experimental, sólo si le permitimos que sus insinuaciones caigan de manera imparcial en nuestras mentes.

-Michael Faraday-

CAPÍTULO II

EXPERIENCIAS: DISEÑO, DESARROLLO,

GENERALIDADES Y EQUIPAMIENTO

2.1. Celda electroquímica

En todos los casos se utilizó una celda de tres electrodos, según el objetivo de la medición se usaron diferentes medios y electrodos de referencia (RE), trabajo (WE) y contraelectrodo (CE). Una celda electroquímica típica como la que se usó en esta tesis se esquematiza en la Fig. 2.1. Excepto se aclare lo contrario esta constituye la típica celda utilizada en la mayoría de las experiencias electroquímicas.

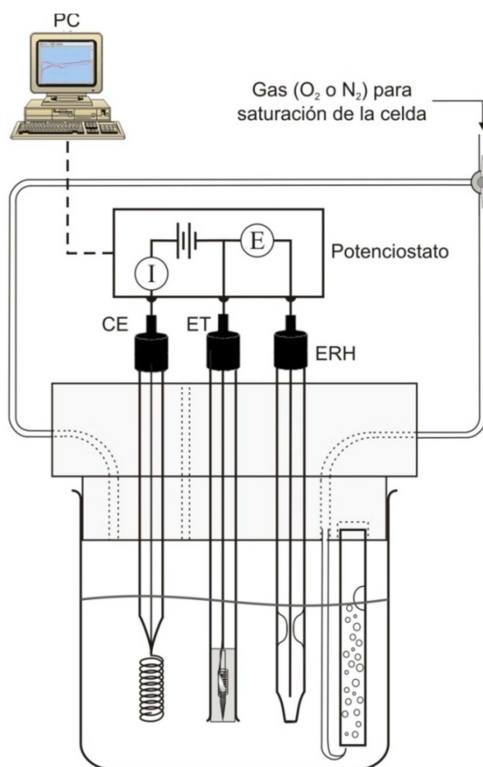


Figura 2.1 Esquema de celda de 3 electrodos

Las mediciones electroquímicas utilizando MEs implican el uso de potencióstatos con la posibilidad de medir corrientes muy

bajas (del orden de los nA) y, con el objetivo de reducir ruidos debidos a radiaciones electromagnéticas, la celda siempre fue aislada dentro de una jaula de Faraday (tejido de alambre de hierro zincado, de 1mm de diámetro y separados entre sí por 8mm). Ésta fue conectada eléctricamente a la tierra virtual del potencióstato.

2.2. Preparación de soluciones

La pureza de las soluciones es un factor crucial a tener en cuenta a la hora de realizar estudios básicos y más aún cuando los sistemas involucrados son muy sensibles a la presencia de cualquier tipo de impureza. Es por ello que en el desarrollo de este trabajo de tesis, para la preparación de soluciones, se emplearon tanto reactivos como agua de alta pureza. Siempre que fuera posible, las soluciones se prepararon poco antes de su utilización para evitar cualquier contaminación o degradación que puedan tener con el tiempo.

La obtención del agua de elevada pureza se realizó en el laboratorio siguiendo un esquema que involucra las siguientes etapas:

1. El agua desmineralizada es provista a través de una instalación en la Facultad de Ingeniería Química en donde agua libre de Cl^- pasa a través de una serie de filtros (filtro de carbón y de sedimentos) y por una membrana de ósmosis inversa.

2. Este agua se hace pasar luego por un bidestilador montado en el laboratorio PRELINE (Fig. 2.2). El primer balón de destilación tiene una solución ligeramente básica de permanganato de potasio que tiene como objetivo la oxidación de la materia orgánica que pudiera estar presente. Este primer balón trabaja a reflujo y, debido a que la destilación en el segundo balón es bastante más lenta que en el primero, el tiempo de residencia es bastante elevado. En este balón además se burbujea oxígeno y con cierta

regularidad se adiciona KMnO_4 de manera de mantener las condiciones oxidantes del medio.

3. El agua proveniente del primer destilador es nuevamente destilada pero en este caso el proceso es más suave (menor temperatura). Por lo general el caudal de salida se fija de manera tal que la obtención promedio de agua bidestilada oscila en un valor de aproximadamente 1 litro diario.

4. El agua bidestilada es luego colocada en un tanque plástico que actúa como reservorio de un equipo de purificación de agua *PureLab* (Elga LabWater) (Fig. 2.2). Este equipo consta con las siguientes características: lámpara UV, cartucho de ionización, membrana de ultrafiltración y por último de un sensor de la calidad del agua mediante lectura de la conductividad como control de pureza (se obtiene agua de alta pureza, cuya resistividad es de 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Esta agua que denominaremos *agua ultrapura* es la que se emplea para la preparación de todas las soluciones acuosas que se utilizaron a lo largo de esta tesis.

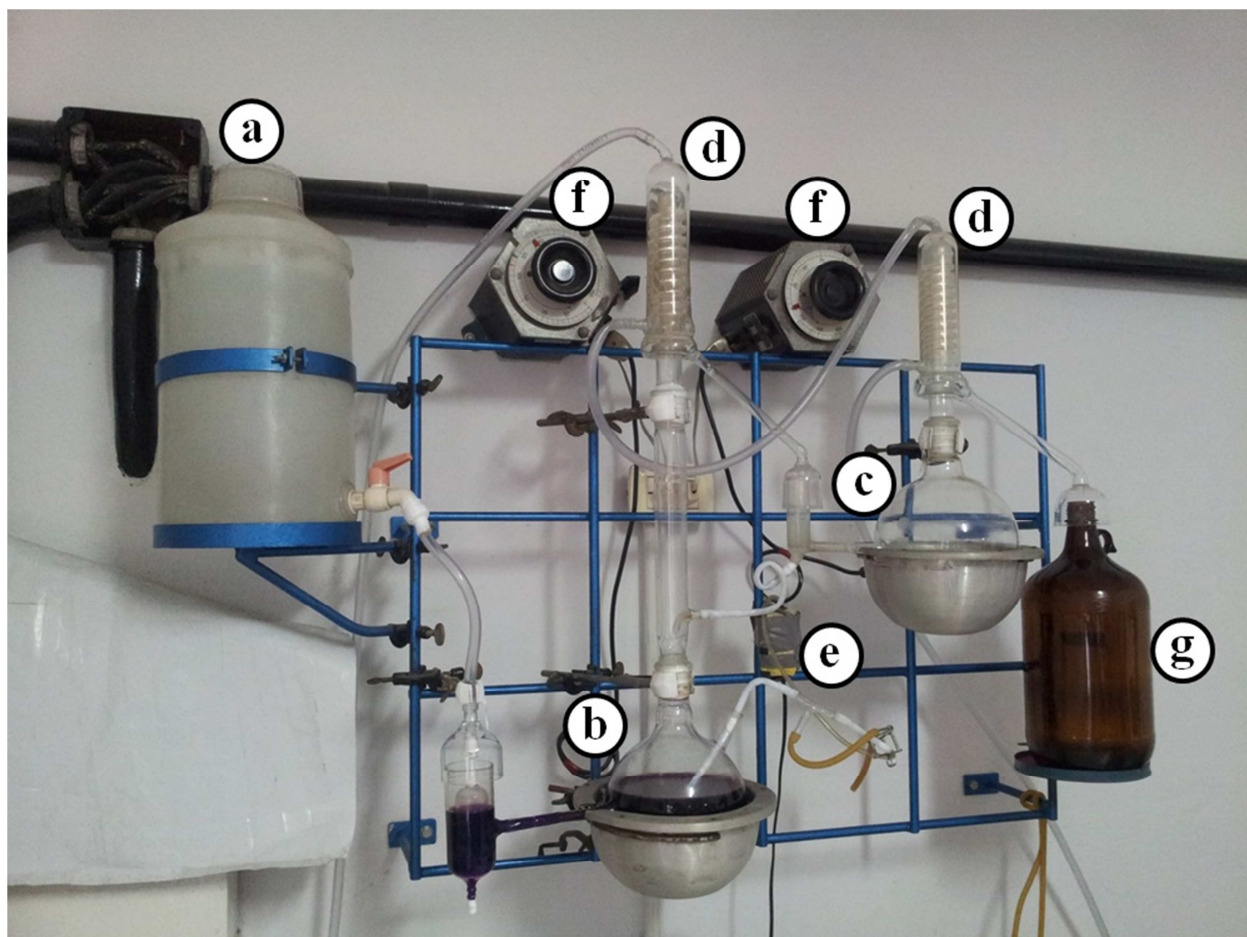


Figura 2.2 Bidestilador de agua: a) reservorio de agua desmineralizada, b) primer balón con solución básica de KMnO_4 operando en reflujo, c) segundo balón de destilación, d) refrigeradores a contracorriente, e) aireador, f) varivolts, g) reservorio de agua bidestilada.



Figura 2.3 Purificador de agua *PureLab* (Elga LabWater).

2.3. Limpieza del material

Como ya se dijo, en los sistemas estudiados es primordial conservar la pureza de las soluciones empleadas, así también debe ocurrir con el material empleado. Se observó que el material de vidrio tenía mejores resultados cuando se lo limpiaba con una solución básica (NaOH) concentrada de KMnO_4 durante al menos 12h. Luego de esta exposición se realizaban enjuagues primero con solución ácida de H_2O_2 para remover el MnO_2 y sucesivos enjuagues con H_2O ultra pura. En cuanto al material de Teflón, se optó por el empleo de mezcla sulfocrómica (H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en proporciones 1:1) por el mismo tiempo, que dan mejores resultados que cuando se emplea la solución de permanganato.

Los materiales de electrodo llevan otro proceso de limpieza. En el caso de los macroelectrodos de Pt (como ser el caso del electrodo de referencia y el contraelectrodo), la limpieza se hace dejando los electrodos sumergidos en H_2SO_4 concentrado (95-97%, Merck) durante 12h y luego se realizan sucesivos enjuagues con H_2O *ultrapura*. En el caso de los electrodos de trabajo se indicará en cada sección correspondiente los tratamientos necesarios para cada tipo de material y configuración de electrodo, aunque generalmente su limpieza está basada en una secuencia de pulsos de potencial que permitan limpiar y restablecer la superficie del electrodo.

2.4. Instalación de gas y su purificación

La ubicación de los tubos de gases es conveniente tenerla, por cuestiones de seguridad, fuera del laboratorio. En ese sentido se construyó una pequeña cabina fuera del laboratorio en donde están instalados todos los tubos de gases (a excepción del tubo de CO) alimentando al laboratorio a través de una red de cañerías y contando en el laboratorio con reguladores para controlar el caudal.

En la misma línea de lo que se viene mencionando hasta aquí, la pureza de los gases empleados en las experiencias también

reviste gran importancia, es por ello que los gases utilizados a lo largo de la tesis (O_2 , N_2 , CO e H_2) tienen una pureza de 00000, lo que equivale a una pureza mayor al 99.9%. De todas formas, antes de que ingresen a la celda propiamente dicha, se los hizo circular por un tren purificador, con el objetivo de eliminar o reducir las impurezas que pueda acarrear el gas (como ser restos de aceite, etc). El tren purificador consta, para todos los casos, del burbujeo en 2 recipientes en serie conteniendo H_2SO_4 , recipientes vacíos al inicio y luego de los recipientes con ácido sulfúrico a modo de seguridad (en caso de retroceso o sobrepresión) y por último un recipiente con agua para humidificar el gas seco. Los trenes de purificación de O_2 e H_2 no son compartidos, mientras que el N_2 es utilizado indistintamente en cualquier tren de purificación. Además, el tren de purificación utilizado para el CO es de uso exclusivo de este gas porque trazas de CO pueden inhibir la respuesta del electrodo. Todos los trenes de purificación poseen a la entrada (luego de la válvula reguladora) una conexión mediante una T en donde se coloca un manómetro para controlar la presión, y actúa también como válvula de seguridad.

En las experiencias donde se utilizó CO fueron necesarios tomar otros recaudos, teniendo en cuenta la elevada toxicidad del gas aún en concentraciones muy bajas. Es por ello que todas estas experiencias fueron realizadas en campana de extracción (Fig. 2.4) y se colocó una alarma de detección de CO (límite de detección de 100ppm) como medida preventiva ante posibles fugas. Para mayor seguridad también se cuenta con un cilindro de aire medicinal comprimido a la entrada del laboratorio con autonomía de aprox. 12 minutos para que, en caso de que la alarma esté alertando niveles de CO en el ambiente, poder operar y cerrar el tubo de CO y ventilar el laboratorio hasta que la alarma se apague, para luego proceder a enmendar la fuga. El tubo de CO se encuentra dentro del laboratorio y como control rutinario se

prueban fugas utilizando detergente y agua (observando si hay crecimiento de las burbujas por fuga de gas).



Figura 2.4 Campana de extracción y tren de purificación para el empleo de CO.

2.5. Comprobación de la pureza de la solución y componentes de la celda

Con todos los recaudos explicados en los anteriores ítems, se debe aún hacer una verificación para conocer si las soluciones preparadas y la limpieza del material de vidrio, teflón y electrodos tienen la pureza requerida para que las experiencias sean satisfactorias y que se garantice la

reproducibilidad de las mismas. Es por ello que una muy buena forma de chequear la ausencia de contaminantes es utilizando un electrodo "patrón de Pt" que, como se verá más adelante, es un microelectrodo con geometría disco de 25 μm de diámetro y realizar sobre este electrodo una voltamperometría cíclica en solución de H_2SO_4 0.5M entre 0.05 y 1.4 V vs electrodo de referencia de hidrógeno (RHE), realizando un barrido lento a 0.05 V s^{-1} . De este voltamperograma se debe obtener la respuesta característica del Pt, lo que en principio asegura la ausencia de contaminantes en el electrolito (al menos contaminantes que puedan interferir en las mediciones). El empleo de un microelectrodo para realizar este chequeo se comprenderá mejor más adelante, pero en principio un electrodo de menores dimensiones posee mayor sensibilidad a la presencia de impurezas y posibilita la detección de trazas de contaminantes (siempre y cuando inhiban el electrodo o sean reactivos). Un voltamperograma típico de un ME patrón de Pt se muestra en la figura 2.5.

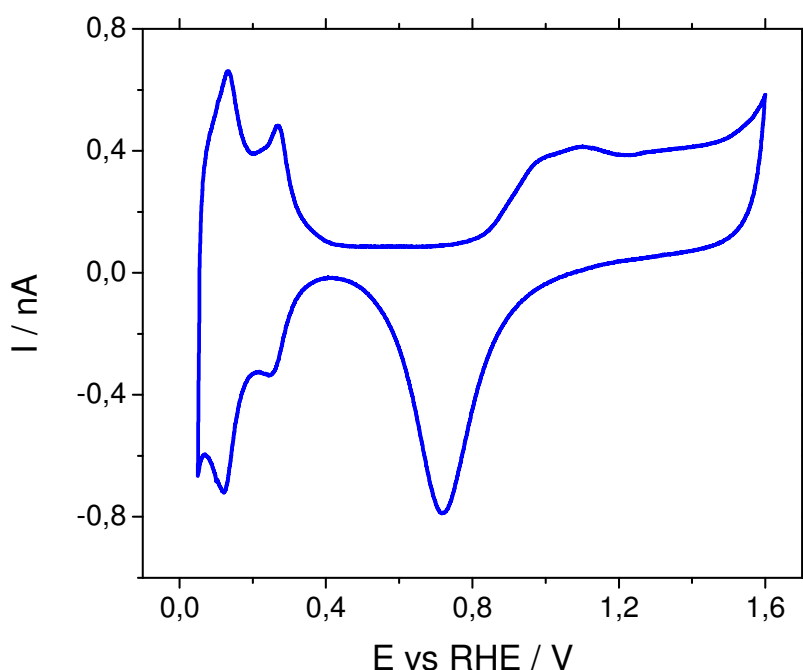


Figura 2.5 Voltamperograma de un ME patrón de Pt en solución de H_2SO_4 0.5M entre 0.05 y 1.6 V vs electrodo de referencia de hidrógeno (RHE), realizando un barrido lento a 0.05 V s^{-1} .

2.6. Electrodos

En todos los casos se prepararon electrodos que favorezcan condiciones de elevado transporte de masa. Se prepararon MEs de diferentes geometrías y materiales (y combinación de materiales). A su vez se prepararon ensambles de nanopartículas soportados sobre microelectrodos. Para que el posterior análisis del mecanismo y parámetros cinéticos de la orr pueda realizarse, los electrodos deben estar perfectamente caracterizados.

2.6.1 FABRICACION DE MICROELECTRODOS (MEs)

2.6.1.1. MICROELECTRODOS CON GEOMETRÍA DISCO (Pt y Au)

Los microelectrodos con geometría disco de Pt y Au son fabricados simplemente soldando al fuego de un mechero un alambre fino (25 μm de diámetro, Alpha Aesar) a un alambre de Cu al que luego se embute en un capilar de vidrio o cuarzo, o bien se coloca en un molde cilíndrico de teflón que luego se llena con una resina (Renlam M, Hunstman; de elevada resistencia química) o acrílico autocurable (Prothoplast). Otra alternativa para realizar el contacto entre los alambres de Cu - metal noble es la de emplear un adhesivo conductor (en este caso se utilizó epoxi de plata, EPOTEK E4110) o bien realizar la unión con una soldadora de punto (Micro y Punto fusión S&H). Este último caso es más recomendable que usar epoxi de plata ya que soporta temperaturas más elevadas (el epoxi-Ag descompone a temperaturas por encima de los 200°C aprox.). Para exponer el electrodo se procede a un lijado con diferentes granulometrías (de grid 120 a 2500) y un pulido fino con dispersión de alúmina 0.3 μm sobre un paño húmedo para obtener un ME de baja rugosidad (más adelante se explica en qué consiste la medición de este parámetro). De este modo se obtienen MEs disco de 25 μm a los que se denominará *MEs patrones* por ser su tamaño y forma conocidos.

La fabricación de MEs disco de menores tamaños tiene un procedimiento similar al descrito para los *MEs patrones*, la única diferencia radica en que luego soldar los alambres de Cu y

del metal noble (Pt u Au en este caso) se debe realizar un pulido o ataque electroquímico (*electrochemical etching*). Las condiciones de trabajo dependen del metal noble en cuestión y se describen a continuación:

a) MEs disco de Au ($d < 25 \mu\text{m}$): El pulido electroquímico de Au, consiste en emplear el alambre de Au como electrodo de trabajo frente a un anillo concéntrico de Pt que actúa como contraelectrodo, ambos se sumergen en una solución de HCl concentrado y se aplica corriente alterna (onda sinusoidal 50Hz, $\pm 3\text{V}$ pico a pico).

b) MEs disco de Pt ($d < 25 \mu\text{m}$): Se realiza de manera similar a la del Au, aunque en este caso se hace en solución 4.5M CaCl_2 en HCl 1M aplicando corriente alterna (onda sinusoidal 50Hz, $\pm 3\text{V}$ pico a pico), utilizando como contraelectrodo un anillo concéntrico de Pt.

En cualquiera de los casos se obtienen puntas que pueden tener tamaños aproximados a $1\mu\text{m}$. Estos procedimientos están esquematizados en la figura (2.6).

Existe una variante a estos métodos que se basa en formar una lamella con el anillo de Pt sumergiendo y retirando el anillo de la solución de ataque electroquímico (Fig. 2.6). Luego se debe pasar el alambre del metal noble por el anillo (en este caso se trata de que el alambre del metal noble sea aproximadamente el doble de largo que para las técnicas previas, es decir de aproximadamente 2cm) y se hace la experiencia del mismo modo que antes pero en este caso es necesario disponer de algún dispositivo que permita capturar la parte de la fibra que no queda adherida al alambre de Cu. Por esta técnica se obtiene con una sola experiencia 2 puntas, otra característica positiva de la técnica es que por lo general la punta inferior suele ser mucho mejor que la que queda adherida al alambre de Cu, sin embargo su manipulación requiere de mayores cuidados.

Las puntas generadas por este método pueden alcanzar tamaños submicrométricos pero para esto es necesario que el pulido sea

controlado por un método que permita detener el pulido ni bien el disco queda expuesto (por lo que el método óptico es insuficiente ya que el aumento máximo del que se dispone es de 1000X). Para lograr esto una manera es tener conectado el paño húmedo y el electrodo a las terminales de un tester midiendo la resistencia; cuando el disco queda expuesto, si la sensibilidad del tester es suficientemente alta se debería poder medir una resistencia del orden de los 1-5 M Ω [127]. Una consecuencia de la forma cónica que genera el ataque electroquímico es que es preciso no desgastar de más con el pulido ya que el diámetro del disco crece rápidamente, es por ello que utilizar alguna técnica extra que permita saber hasta cuándo realizar el desgaste del material es aconsejable.

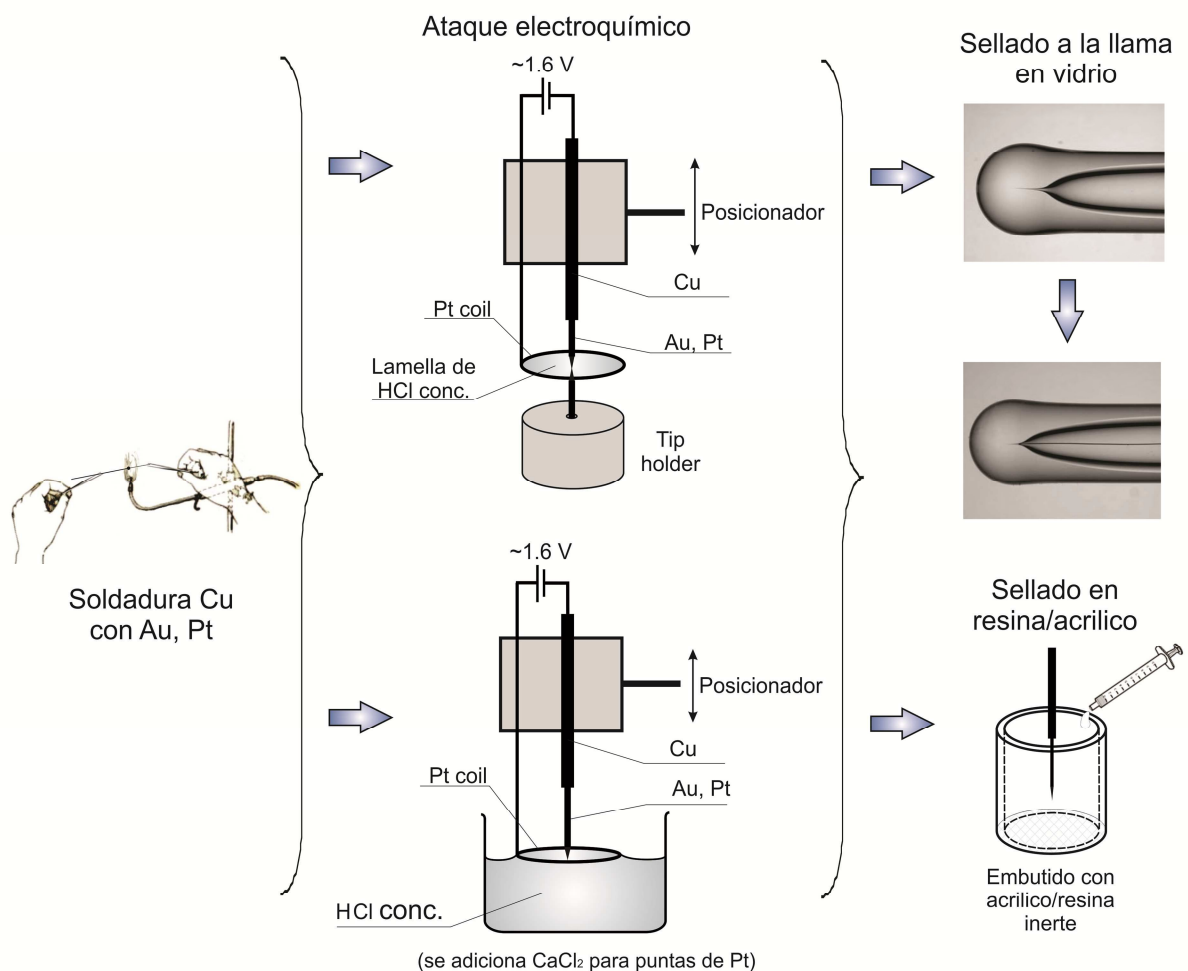


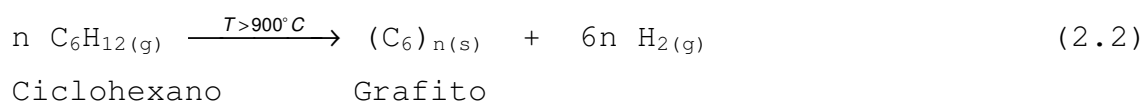
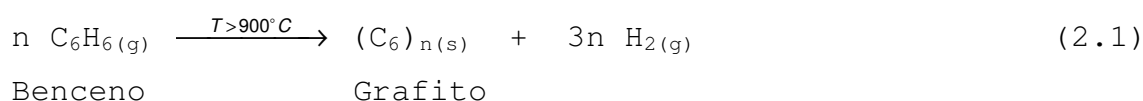
Figura 2.6 Esquema pulido electroquímico para la preparación de ME con diámetros inferiores a los 25 μ m

2.6.1.2. MICRO Y NANO ELECTRODOS CON GEOMETRÍA ANULAR DE GRAFITO

Los electrodos de distintas variedades de carbón (por ej. grafito, carbón vítreo, negro de carbón, etc.) son muy utilizados en diversas áreas de la electroquímica. Por ello, existen numerosos métodos de preparación que en general involucran la conversión de un hidrocarburo precursor en carbón por calentamiento a temperaturas por arriba de los 700°C [128]. En casos en que se requiere preparar películas de carbón, normalmente con espesores sub-milimétricos, éstas usualmente se obtienen por deposición desde la fase vapor. Esto se logra ya sea por pirólisis de hidrocarburos en fase gas catalizada por la superficie del soporte [129], o por vaporización/sputtering de fibras de carbón en vacío [130]. En este sentido, en la preparación pirolítica de películas "electrónicas" de carbón usualmente se utiliza como precursor gas metano [131]. No obstante, si bien el metano es un compuesto fácilmente disponible en el laboratorio a través de la red de gas natural, en el presente trabajo se ha explorado el uso de otros precursores por dos motivos que se discuten a continuación.

En primer lugar se requirió obtener una película con alto grado de pureza química, es decir muy bajos niveles de impurezas. Las posibles especies contaminantes que pueden adicionarse a la película provienen mayormente de compuestos que acompañan al precursor en la fase gas. Así, el uso de gas metano obtenido de la red de gas natural requeriría de complejas etapas de purificación. En segundo lugar, se buscó lograr una película de grafito policristalino de alta cristalinidad, es decir con granos de gran tamaño ($> 500 \text{ \AA}$) con estructura hexaédrica que tienda a la del grafito altamente orientado (HOPG). Una mayor cristalinidad asegura una menor proporción de grupos funcionales oxigenados (COH, CO, COOH) presentes en los bordes de grano. Estos grupos afectan principalmente la reactividad del material

y por ende su respuesta electroquímica, adicionando procesos pseudocapacitivos en técnicas transientes y corrientes parásitas en técnicas estacionarias [128]. De ahí que se consideró pertinente utilizar como precursores para la pirólisis compuestos que presenten similitud estructural con la celda unidad hexaédrica del grafito, a fin de disminuir al mínimo las etapas de reacción necesarias para la deshidrogenación y grafitización. Así, se evaluaron benceno y ciclohexano, solventes líquidos a temperatura ambiente que conducen al grafito por pirólisis según las reacciones (2.1) y (2.2) en fase gas [132], catalizadas por el material sólido sobre el que se deposita, y a temperaturas superiores a los 900°C [133,134,135] [131-133].



Los MEs de grafito fueron preparados mediante deposición pirolítica de carbón desde corrientes gaseosas de hidrocarburos, obteniéndose mejores resultados usando benceno, a alta temperatura en atmósfera inerte. El procedimiento seguido para la preparación de los mismos se esquematiza en la Figura 2.7, el cual ha sido adaptado de un método previamente reportado para preparar electrodos anulares de carbón [136,137].

En una primera etapa se preparan fibras de cuarzo por estiramiento de capilares cilíndricos de cuarzo [138] de 1 mm de diámetro (Sutter Instrument). Se utiliza cuarzo ya que este material tiene un punto de fusión elevado de 1610°C [139] y un coeficiente de dilatación térmica lineal muy bajo (del orden de $4 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [138], no deformándose significativamente en las

condiciones térmicas utilizadas para la deposición pirolítica de grafito que se describirá posteriormente.

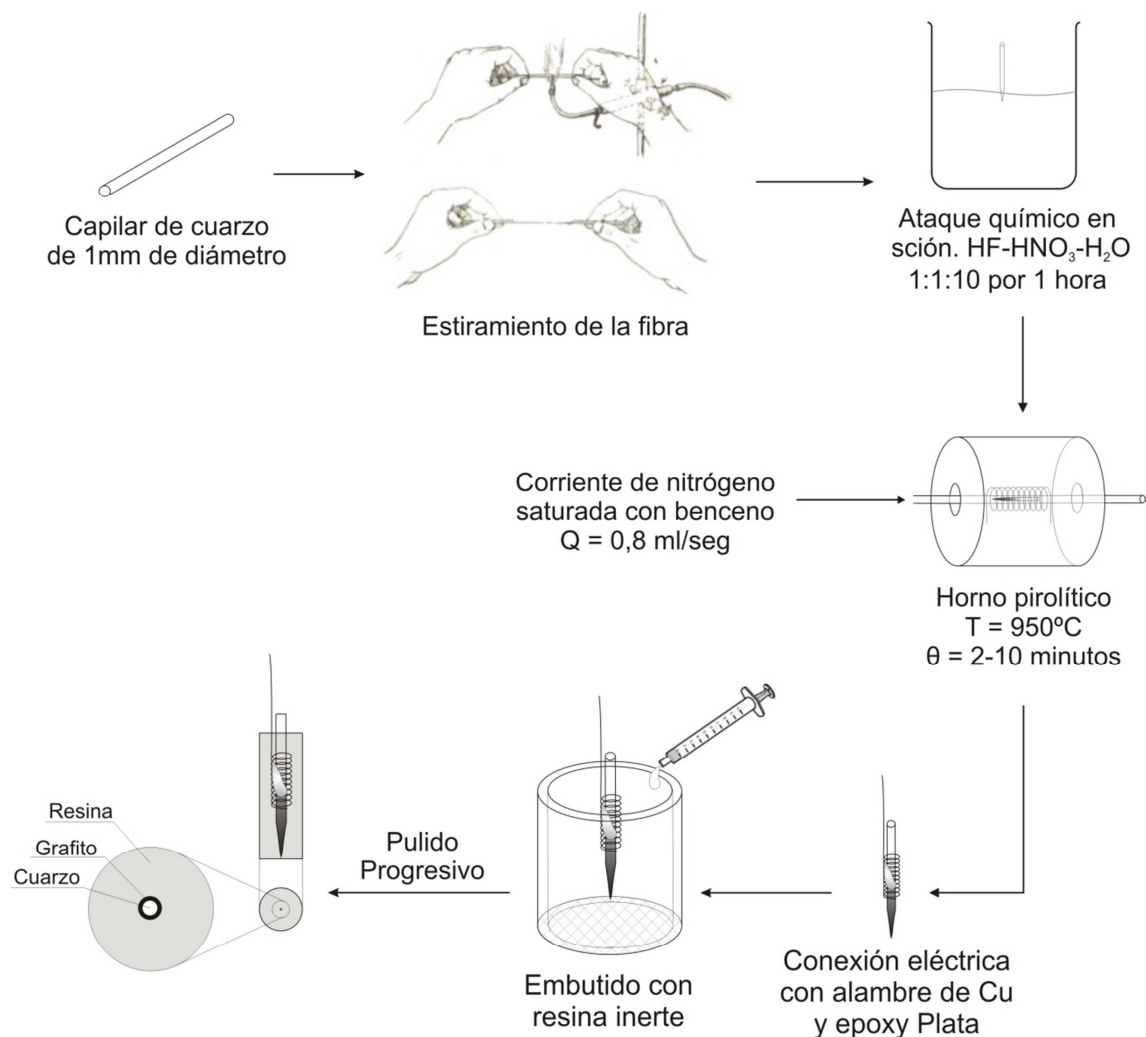


Figura 2.7 Esquema del procedimiento para la preparación de MEs de grafito con geometría de anillo mediante pirólisis de benceno.

Para preparar la fibra se calienta el extremo del capilar de cuarzo en la llama de un soplete de gas hasta observar que el extremo de éste se sella formando una barra cilíndrica y alcanzando un estado plástico (transición vítrea). Sin retirarlo de la llama, se pone a ésta en contacto con una barra de cuarzo similar hasta observar que ambas se sueldan en el punto de contacto por efecto del calor. Al constatar este hecho, inmediatamente se separan ambas a gran velocidad produciéndose el estiramiento de la zona de contacto, lo que genera dos fibras

de aproximadamente 2 cm de longitud cuyo diámetro oscila entre los 10 y 100 μm , unidas a los correspondientes capilares de cuarzo. Fibras con diámetros menores son difíciles de manipular debido a su baja capacidad autoportante (muy flexibles y poca resistencia mecánica). Este procedimiento se realiza utilizando protección ocular mediante gafas provistas de cristales oscuros para evitar el encandilamiento debido a la alta refulgencia del cuarzo a temperaturas cercanas a los 1600°C y para proteger los ojos de la radiación UV emitida [138].

Luego de esta operación, se puede optar por disminuir aún más el diámetro de la fibra en el extremo libre mediante ataque químico. Para ello se sumerge cerca de la mitad de la misma en una solución de ácido fluorhídrico-ácido nítrico-agua 1:1:10, lo que produce la disolución lenta de la fibra. Al cabo de aproximadamente 1 hora la porción sumergida de la fibra se disuelve completamente de una manera tal que el extremo de la porción no sumergida adquiere una forma cónica.

A continuación se puede realizar la deposición pirolítica de grafito o bien realizar una etapa previa donde se une el capilar de cuarzo y su correspondiente fibra a un alambre de cobre para luego depositar el grafito sobre el conjunto fibra-capilar-alambre de cobre. De optar por la primera opción es necesario realizar luego el contacto eléctrico adhiriendo un alambre de cobre sobre la película de grafito, mientras que en la segunda opción el contacto lo brinda la película de grafito que se deposita sobre ambas superficies (tanto sobre el cuarzo como sobre el cobre).

Para efectuar la deposición de la capa de grafito pirolítico se utiliza un dispositivo como el esquematizado en la Figura 2.8, que incluye un horno tubular de cuarzo construido específicamente para tal fin siguiendo procedimientos clásicos [140], y que se esquematiza en la Figura 2.9. La fibra se posiciona en el interior del tubo de cuarzo desplazándola suavemente por acción de la gravedad hasta el centro del tubo.

En esta zona el diámetro interior del tubo está disminuido por debajo del diámetro del capilar que soporta la fibra, de manera que la misma no continúa su desplazamiento. Así el capilar se auto-centra en el tubo y evita que la fibra golpee las paredes del mismo. Además de evitar que la fibra se rompa, esta configuración facilita la reproducibilidad de la deposición pirolítica de grafito, ya que la ubicación de la constricción señala exactamente la posición de la fibra dentro del horno. Esto permite colocar la fibra en la zona central del horno, donde la temperatura presenta sólo una leve funcionalidad con la distancia.

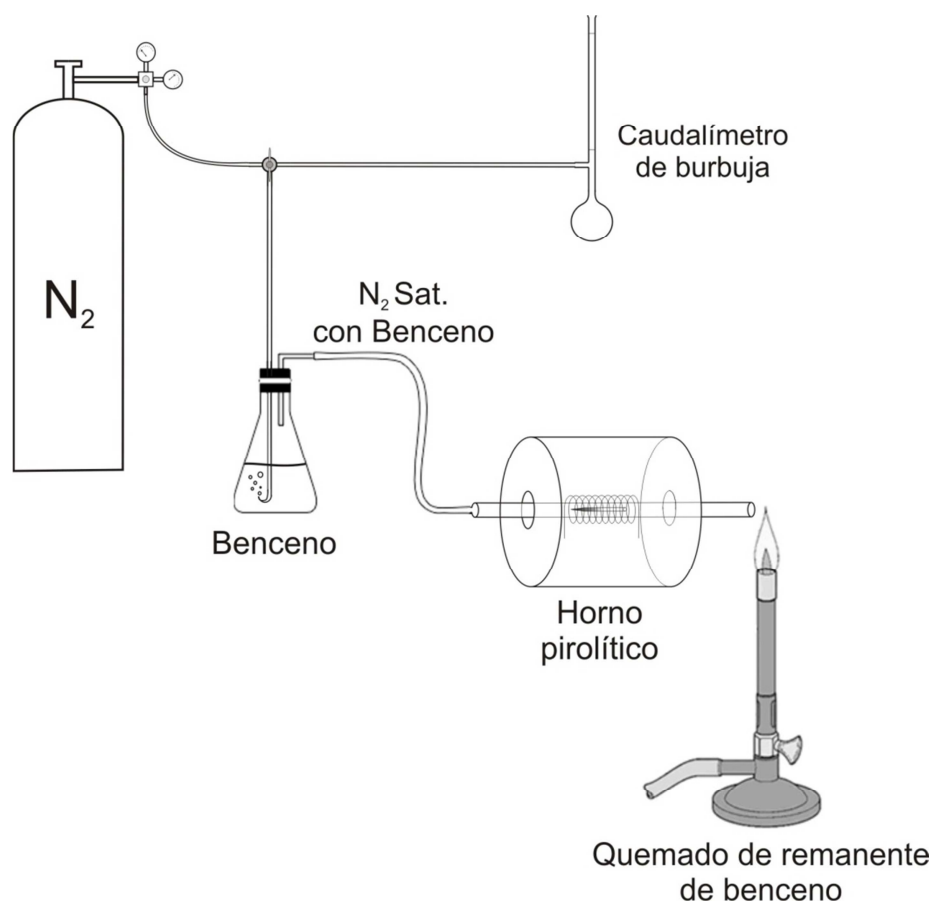


Figura 2.8 Esquema del dispositivo para la deposición de grafito.

Se evacua luego el aire del interior del tubo conteniendo la fibra haciendo circular una corriente de nitrógeno gaseoso saturada con benceno a temperatura ambiente durante 5 minutos. Para lograr la saturación se hace burbujear el N_2 en benceno

líquido (Cicarelli) a temperatura ambiente (20 - 30 °C) dentro de un frasco lavador, a un caudal de 0,8 ml/s (medido con un caudalímetro de burbuja a la salida del regulador de N₂). Al alcanzar el equilibrio la presión parcial de benceno es de 0,1 - 0,15 atm [141,142]. Con el fin de analizar el efecto del precursor de grafito, en algunas experiencias exploratorias también se utilizó ciclohexano (Merck).

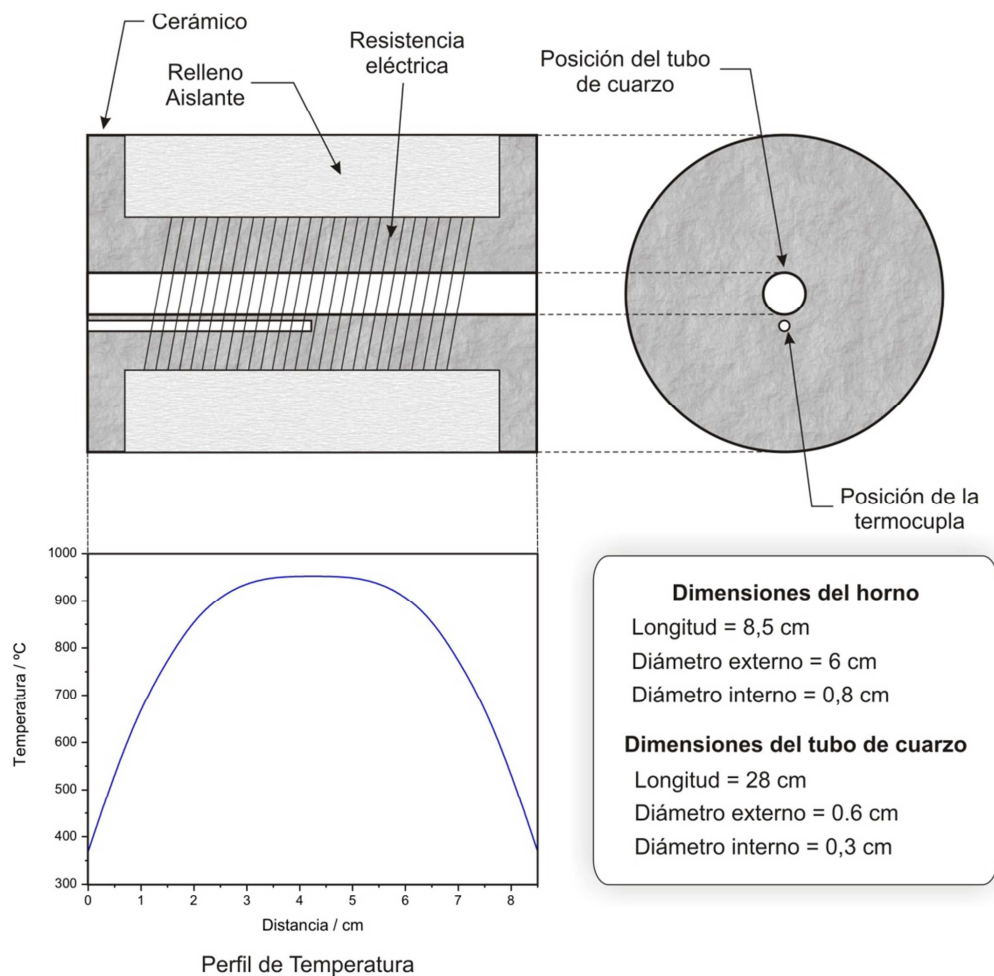


Figura 2.9 Esquema, dimensiones y perfil de temperatura registrado del horno tubular fabricado para la deposición pirolítica de grafito.

La velocidad de la reacción tiene una fuerte dependencia con la naturaleza del material que cataliza la deposición (en este caso cuarzo en los primeros estadios y luego carbón) y con la temperatura [143]. Experimentalmente se ha comprobado que para poder obtener películas de espesor apreciable sobre cuarzo en

períodos de tiempo razonables se requiere efectuar el proceso de deposición a temperaturas mayores a los 900°C. De este modo, y teniendo en cuenta que el horno construido estaría operando cerca de su límite superior de temperatura (del orden de 1000 °C), se seleccionó una temperatura de trabajo de 950°C. El valor seleccionado resultó el óptimo para lograr espesores adecuados en períodos de tiempo comprendidos en el rango de 2 a 10 minutos. Por otra parte, si bien la reacción es endotérmica a 950°C ($\Delta h^{\circ}_r \sim 35$ Kcal/mol), los efectos térmicos de la misma no afectarían notablemente la temperatura local sobre el soporte.

Para la operación se debe primero purgar el interior del tubo con la corriente de nitrógeno-benceno, se introduce luego el mismo conteniendo el capilar de cuarzo en el horno previamente calentado a 950 ± 5 °C, temperatura controlada mediante una termocupla K. Se deja reaccionar durante un tiempo variable entre 2 y 10 minutos, según el espesor que se desea para la película de carbón que se deposita. El exceso de benceno que no reacciona en el interior del horno es oxidado por combustión en un mechero a la salida del tubo. Como resultado de este proceso se logra el recubrimiento completo con grafito del capilar de cuarzo que contiene la fibra en su extremo.

Trabajando en condiciones de baja velocidad de reacción el caudal de la corriente gaseosa de alimentación deja de ser una variable sensible. No obstante, se verificó que al operar con caudales por encima de 2 ml/s el gas que ingresa al tubo a temperatura ambiente produce un enfriamiento en la zona de reacción y disminuye notablemente la velocidad de deposición.

Las dos posibles configuraciones de fibras de cuarzo unidas al alambre de Cu, de acuerdo a la opción elegida para hacer el contacto eléctrico, se esquematizan en la figura 2.10 y se identifican como (a) y (b). En el caso de la primera configuración, se realiza el contacto eléctrico adhiriendo un alambre de cobre de 0,1 mm de diámetro al capilar de cuarzo cubierto con la película de grafito utilizando epoxi de plata

(EPO-TEK E4110), cuyo proceso de curado se completa en 3 horas a 80°C. La segunda depende únicamente de que la película de grafito depositado pirolíticamente sea lo suficientemente continua para asegurar el contacto eléctrico con el alambre de Cu (sin embargo, también se puede emplear epoxi plata para asegurar el contacto, pero se pierde la capacidad de realizar tratamientos térmicos por encima de 200°C ya que el epoxi plata se descompone).

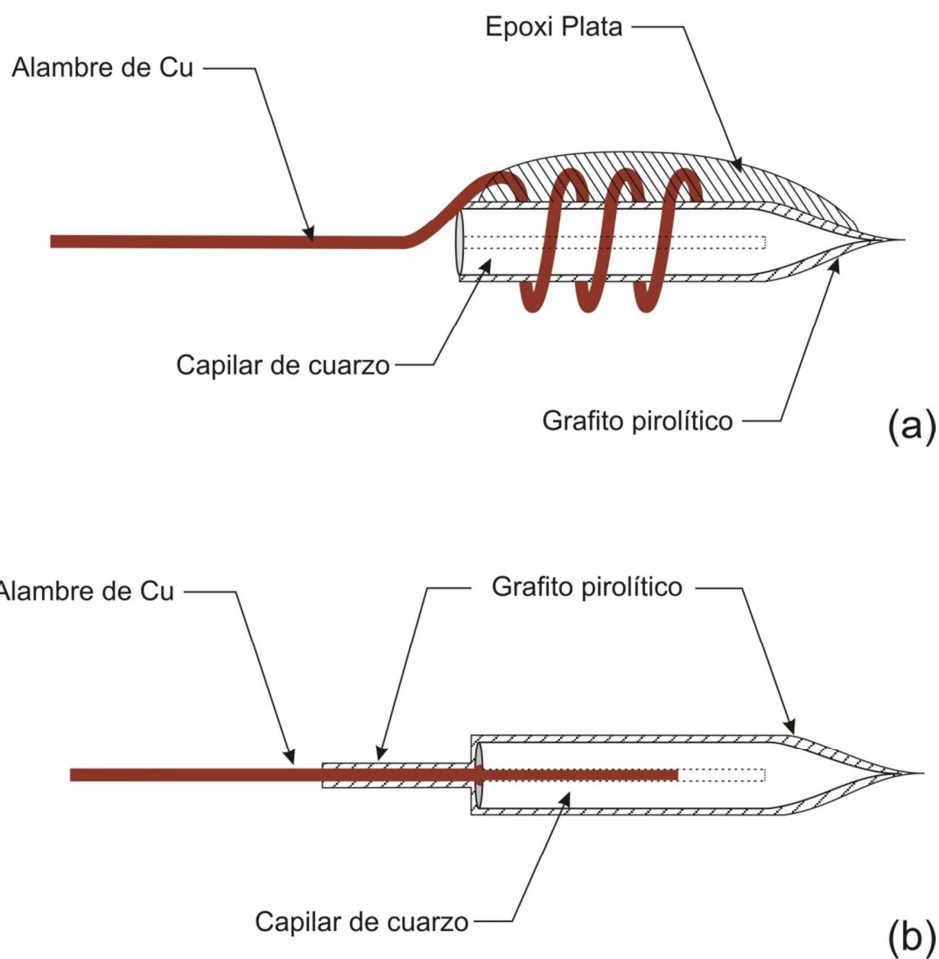


Figura 2.10 Esquema de las dos posibles configuraciones de la fibra de cuarzo con la película de grafito y el contacto eléctrico.

Luego se procede a realizar el embutido de la fibra en el material aislante. Se utilizaron diferentes materiales sellantes

que, por la metodología de aplicación, pueden clasificarse en poliméricos y vítreos.

Para la aplicación de materiales poliméricos el capilar es introducido en un recipiente cilíndrico de Teflón de 0,8 cm de diámetro interno y 1,5 cm de altura, cerrado en uno de sus extremos, que actúa como molde para su sellado. El capilar se sujeta a un travesaño desde el alambre de cobre para evitar que la fibra se golpee contra el fondo o contra las paredes del recipiente. A continuación se cuele el elemento de sellado dentro de este recipiente. Se han preparado MEs utilizando tanto una resina epoxi de alta resistencia química (Renlam M, Hunstman), como también acrílico autocurable (Prothoplast). Ambos polímeros endurecen por curado al mezclar los dos componentes precursores y alcanzan su dureza final luego de 24 horas, produciéndose un adecuado sellado de la barra de cuarzo. Se retira luego el molde abriéndolo desde su sección lateral, obteniéndose una barra cilíndrica rígida. Esta contiene en su interior la fibra de cuarzo recubierta con la película de grafito conectada eléctricamente a un alambre de cobre que se proyecta hacia el exterior por el extremo superior de la barra polimérica.

También se han preparado MEs utilizando vidrio borosilicato como material de sellado siguiendo un procedimiento clásico para preparar MEs que utiliza calor y vacío [144]. Este procedimiento, esquematizado en la Figura 2.11, consiste en colocar el capilar de cuarzo con la fibra en su extremo y unido al alambre de cobre luego de la deposición pirolítica de grafito (configuración (b) en la Figura 2.10) dentro de un capilar de vidrio (PARALWALL, diámetro externo: 1,5 mm, diámetro interno: 1,2 mm) previamente sellado a la llama en un extremo. Para evitar que la fibra colisione contra el fondo del capilar se coloca un adhesivo de curado rápido entre la pared interna del extremo abierto del vidrio y el alambre de cobre, debiendo

asegurarse que no quede obstruida la abertura del capilar de vidrio.

El conjunto es colocado dentro de una pieza de Teflón cilíndrica que tiene una perforación en el centro (Fig. 2.11). La posición de esta pieza se puede regular de manera tal que el extremo cerrado del capilar de vidrio se coloca concéntrico a una resistencia eléctrica solenoide vertical de Nichrome, 5 mm por arriba de su extremo superior. Se realiza vacío dentro del capilar conectando el extremo abierto del mismo a una bomba rotativa a través de la pieza de Teflón. Esto se hace porque, en primer lugar, se debe evacuar la totalidad del oxígeno del interior del capilar para evitar que el depósito de grafito se oxide durante el calentamiento. Además, el vacío ayuda a eliminar especies de la atmósfera que permanecen adsorbidas en el carbón y que impedirían un adecuado sellado entre el grafito y el vidrio.

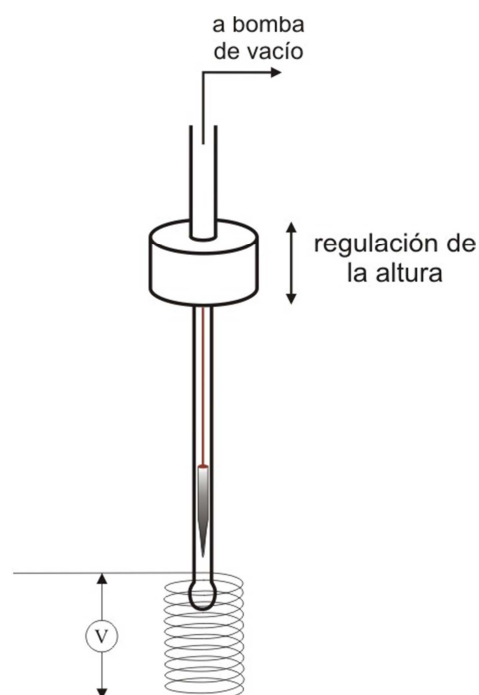


Figura 2.11 Esquema del dispositivo utilizado para efectuar el sellado en vidrio de la fibra de cuarzo conteniendo una película de grafito pirolítico.

Luego de purgar el sistema con vacío por al menos 10 minutos se aplica un potencial a la resistencia utilizando un autotransformador para producir el calentamiento de la misma por efecto Joule hasta una temperatura cercana a los 500°C medida en el centro del solenoide. Se desciende lentamente el capilar, a una velocidad de 0,1 mm/min, o a intervalos de 1 mm cada 10 minutos, hasta observar la fusión local del vidrio. El proceso de sellado debe ser lento para que no queden regiones sin sellar (por ej. burbujas). Una vez que se alcanza a sellar al menos el 80% de la longitud de la fibra de cuarzo, se detiene el calentamiento y se espera el tiempo suficiente para que el capilar alcance la temperatura ambiente antes de retirarlo. Luego se extrae el capilar y se puede proceder a embutir el conjunto con resina o acrílico con el fin de rigidizarlo aún más o pulir directamente el vidrio.

Para exponer la sección transversal de la fibra que en su contorno define el anillo de grafito, y de esta manera obtener el ME anillo, se pule la sección inferior de la barra utilizando lijas al agua de diferentes granulometrías desde 240 hasta 1200 grit, monitoreando exhaustivamente el avance del pulido mediante observación con microscopio óptico. Cuando se comprueba que el extremo de la fibra está muy cerca de la superficie se procede a pulir utilizando lija 2500 grit hasta comprobar que la sección transversal de la fibra ha sido expuesta. Finalmente se realizan pulidos con dispersiones de alúmina de 1 y 0,3 μm .

2.6.1.3. MICRO- Y NANO ELECTRODOS CON GEOMETRÍA ANULAR DE METALES NOBLES (Pt, Au, Pd, Rh e Ir)

Para confeccionar MEs anulares se parte de un capilar de cuarzo que es estirado a la llama de un soplete (se utilizó llama $\text{O}_2\text{-CH}_4$). En el caso de que se quiera tener fibras muy finas se puede disminuir su tamaño realizando un ataque químico en solución de ácido fluorhídrico ($\text{HF:HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$, 1:1:10) por aproximadamente 1 hora como en el caso de los MEs anulares de

grafito (periódicamente se comprueba por microscopía óptica la calidad de la fibra durante el ataque químico).

Una vez se tiene la fibra unida al alambre de Cu se procede a realizar sputtering del metal noble de interés (Pt, Au, Pd, Rh o Ir) por un tiempo y corriente que varía según el elemento y el espesor deseado. Si bien la película formada sobre el cuarzo hace de contacto eléctrico, siempre es mejor asegurar el mismo utilizando la resina conductora epoxi-plata desde el alambre de Cu hasta la base de la fibra de cuarzo y de este modo minimizar las fallas que puedan deberse a un mal contacto. Asimismo en ocasiones es mejor hacer varios procesos de sputtering, intercalándolos con procesos de calentamiento en horno para que la capa de metal noble sea más continua. Luego, para asegurar la continuidad eléctrica entre el alambre de Cu y la película metálica depositada por sputtering, se adiciona resina conductora epoxi plata desde el alambre de Cu hasta la zona donde comienza la fibra de cuarzo. En la Fig. 2.12 se esquematiza como quedan estos MEs previo al tratamiento de sellado (en vidrio, resina o acrílico).

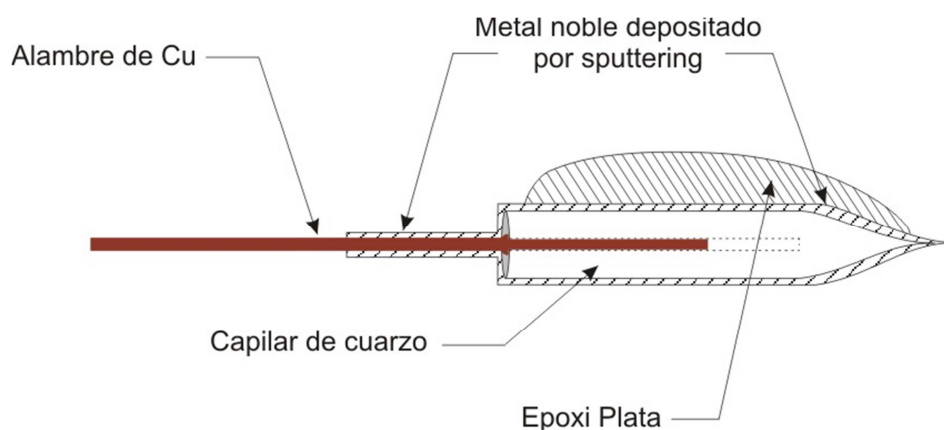


Figura 2.12 Esquema de la configuración de la fibra de cuarzo con la película del metal noble depositado y el contacto eléctrico.

El siguiente paso consiste en el sellado del electrodo que puede hacerse en resina o acrílico.

El esquema completo de fabricación de MEs anulares de diferentes materiales según como se explicó en los anteriores ítems está esquematizado en la Fig. 2.13.

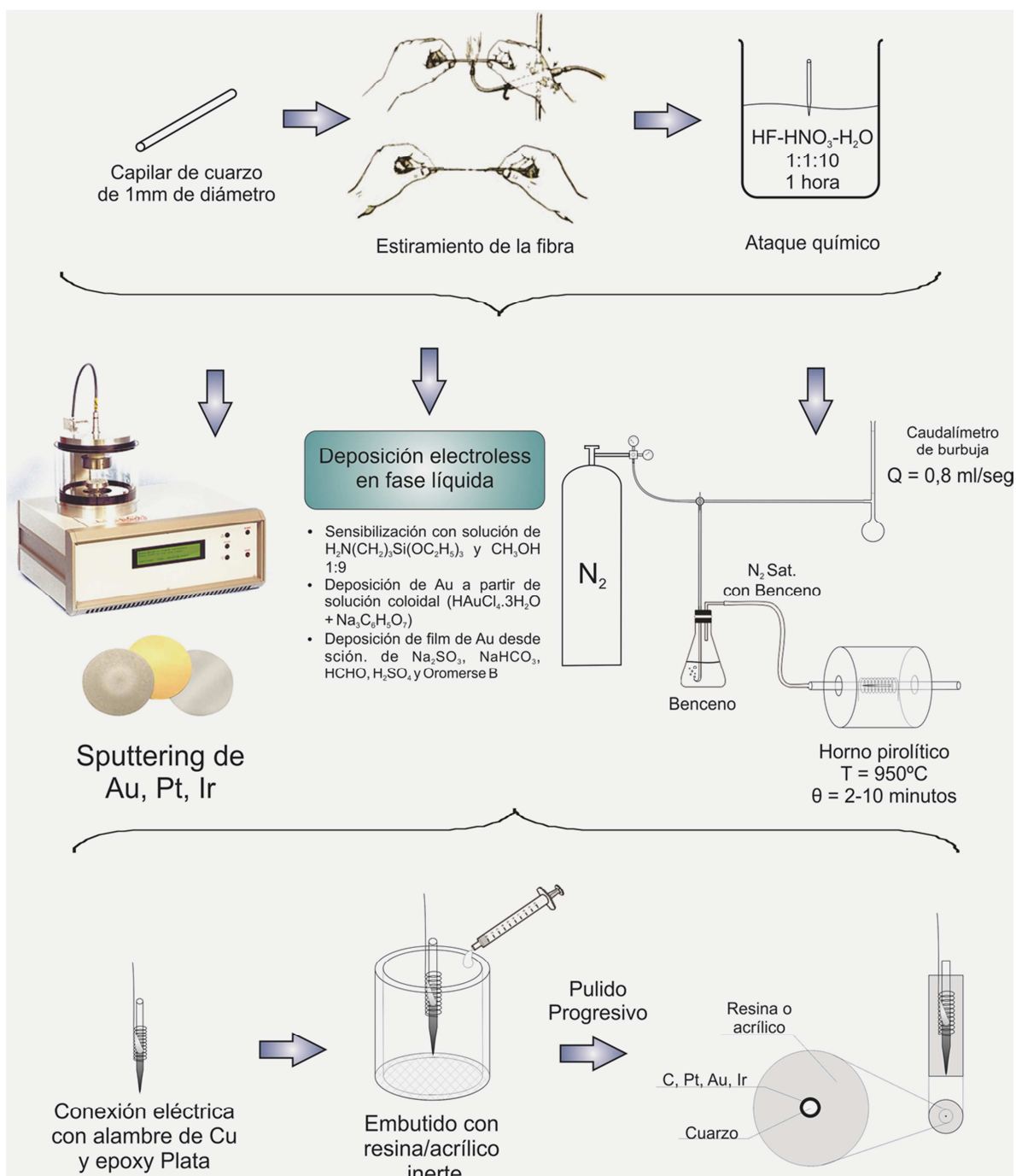


Fig 2.13 Esquema completo de la fabricación de MEs y NEs con geometría anular.

2.6.1.4. MICROELECTRODOS DISCO DE OTROS METALES NOBLES (Pd, Rh, Ir, Ru)

Al no disponer de alambres de paladio, rodio, iridio y rutenio, la forma de preparar MEs disco de estos metales es utilizando un sustrato conductor, como ser un ME de Au, sobre el cual se realizará un electrodepósito del metal de interés. El objetivo es conseguir un depósito uniforme, liso, que cubra la totalidad del sustrato y que mantenga la geometría circular. De acuerdo al metal que se desee electrodepositar dependerán las condiciones de electrodeposición. En todos los casos siempre que sea posible se realiza un ciclado voltamperométrico previo en la solución utilizada para realizar el electrodepósito de manera tal de conocer la conducta a diferentes potenciales y poder seleccionar las condiciones que resulten ser las más adecuadas. Las condiciones experimentales con las que se consiguieron mejores resultados se listan a continuación:

a) Paladio: Electrodeposición potenciostática

Solución: PdCl_2 10mM en HCl 0.1M

E vs SCE: 0.2V

Tiempo = 1 s

$f_R = 3-5$

b) Rodio: Electrodeposición potenciostática

Solución: RhCl_3 2mM en H_2SO_4 0.1M

E vs SCE = -25 mV

Tiempo = 150 s (o hasta i constante)

$f_R = 3-4$

c) Iridio: Electrodeposición pulsada

Solución: $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2mM en H_2SO_4 0.5M

E_{cat} vs SCE = -0.6 V

E_{an} vs SCE = 0.2 V

Tiempo pulso = 500 μs (2000Hz)

Nº de ciclos = $5 \cdot 10^5$

$f_R = 3-4$

d) Rutenio: Electrodeposición pulsada

Solución: RuCl_3 10mM en HClO_4 M

E_{cat} vs SCE = -0.65 V

E_{an} vs SCE = 0.2 V

Tiempo pulso = 500 μs (2000Hz)

Nº de ciclos = $5 \cdot 10^5$

$f_R \cong 5$

2.6.1.5. MICROELECTRODOS DISCO DE GRAFITO

Fabricación similar a los MEs disco de Au y Pt sólo que en lugar del alambre, se utiliza una fibra de grafito de dimensiones micrométricas de entre 7 y 10 μm de diámetro (pitch-based carbon fiber, Thornel P-55S, AMOCO Performance Products Inc.). En este caso, el contacto entre el alambre de Cu y la fibra es llevado a cabo exclusivamente por medio de la resina epoxi-Ag.

2.6.1.6. MICROELECTRODOS BIMETÁLICOS DISCO-ANILLO Y ANILLO-ANILLO

Una forma de obtener microelectrodos bimetálicos es realizando un procedimiento similar al de la obtención de MEs anulares alternando 2 o más secuencias de sputtering con diferentes metales nobles como blanco. El espesor de cada capa dependerá de los tiempos y corrientes utilizados para cada metal. Entre *sputterings* se puede realizar un proceso de calentamiento en horno para mejorar la calidad del film (en cuanto a ordenamiento) o lograr una aleación si la temperatura es lo suficientemente alta. En general se intentará mejorar la zona de interfase entre metales para que el contacto sea más íntimo, aplicando un calentamiento *moderado* (dependiendo del sistema). El proceso de embutido y exposición del anillo es igual que en los monometálicos.

Se denominaron microelectrodos disco-anillo a aquellos ME que estén constituidos por un núcleo de un material y anillos

íntimamente de metales nobles alternados ligados a éste (es decir, no existe un material aislante que separe el disco del anillo como ocurre en los electrodos de disco-anillo rotantes, RRDE). Generalmente el material del núcleo está constituido por un material que no sea un buen electrocatalizador para la *orr* (Au o grafito), mientras que el material del anillo es uno que presenta mejor actividad electrocatalítica frente a esta reacción (en medio ácido). En el caso de que sean varios los anillos (“ME anillo-anillo” o “disco-anillos múltiples”), éstos están constituidos por una serie de diferentes metales nobles (generalmente Pt, Rh, Pd alternados por anillos de Au). Otra variante la constituye utilizar un núcleo aislante, en ese caso es necesario que el espesor total de la película depositada sea lo suficientemente gruesa como para garantizar una adecuada conductividad del film a lo largo de la fibra de cuarzo. Estos MEs fueron fabricados realizando *sputtering* de los metales mencionados sobre el núcleo limpio de Au, grafito o vidrio (la limpieza del núcleo, que generalmente se realiza sumergiendo el material en H₂SO₄ conc., es vital para evitar la aparición de impurezas al pulir el electrodo y también mejora la calidad del sellado del ME). Cuando los tiempos son muy cortos es recomendable realizar un calentamiento en estufa de manera de homogeneizar la película metálica y, en el caso de la primera capa, muchas veces ayuda a que el contacto y adhesión con el material del núcleo sea mejor. Un calentamiento suave puede también emplearse para mejorar el ordenamiento de los depósitos y de esta forma mejorar el íntimo contacto entre los materiales depositados. Si la temperatura es lo suficientemente alta también puede utilizarse para formar materiales aleados. El paso siguiente es el embutido del conjunto en acrílico o resina y finalmente el ME se expone por pulido como en los demás casos. La figura 2.14 esquematiza la configuración anillo-anillo y disco-anillos múltiples.

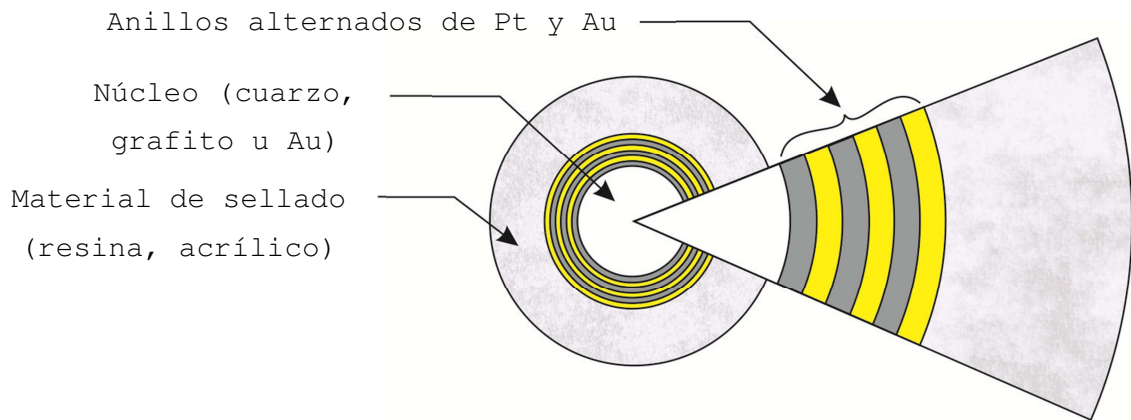


Fig 2.14 Esquema de MEs con geometría anillo-anillo o disco-anillos múltiples.

2.6.1.7. MICROELECTRODO TIP PARA SECM (microscopía electroquímica de barrido).

Los *tips* que se emplean en la técnica de microscopía electroquímica de barrido (SECM) se caracterizan por tener relaciones bajas de radio total (material de sellado) respecto del radio del electrodo. Todos los *tips* fabricados tienen geometría de disco y se utilizaron capilares de vidrio de borosilicato como material de sellado.

La técnica de fabricación se describe en el trabajo de Fernández et al. [127]. La generación de la punta se realiza de la misma forma que para obtener MEs disco de Pt u Au, la etapa que difiere de las técnicas descritas anteriormente son las relacionadas con el sellado de la fibra y posterior pulido. Debido a que se busca obtener una relación R_g lo menor posible ($R_g = \text{radio material de sellado}/\text{radio del ME}$), es necesario tomar ciertos recaudos en la fabricación de los *tips*.

La técnica consiste básicamente en tomar los alambres afinados de Pt unidos a un alambre de Cu y sellarlos a la llama dentro de un capilar de vidrio borosilicato hasta que se evidencie la aparición de una protuberancia en el vidrio por el empuje del alambre de Pt. Se tiene una de dos situaciones, que puede ser la exposición o no de la punta del alambre metálico, lo cual se puede verificar fácilmente realizando una

voltamperometría cíclica en solución de FcMeOH, que además da una idea del tamaño que pueda tener la punta de Pt y también es recomendable la observación de la punta por microscopía óptica. Una vez logrado esto se puede proseguir a embutir el conjunto capilar-alambre en acrílico o bien realizar previo a esto un recubrimiento de Au por *sputtering* en atmósfera de argón (120 s, 20 mA). El sellado en acrílico tiene por objetivo posibilitar el pulido hasta la aparición del disco de Pt (u Au) manteniendo la morfología buscada (sin el acrílico se quiebra la protuberancia del capilar o se obtienen puntas romas). Debido a que en este tipo de experiencias es muy importante detener el pulido una vez que se alcanza a exponer el metal, una forma de detectar la exposición del ME es durante el pulido conectar un tester (multímetro) con una terminal en el paño húmedo de pulido y otra en el contacto del alambre de Cu unido al alambre del ME, midiendo la resistencia entre ambos (se requiere un ohmímetro de alta impedancia para poder detectar los valores elevados de resistencia) [145]. Cuando el disco no está expuesto la resistencia entre las terminales es extremadamente elevada y se haya fuera de la escala del multímetro (valor máximo de lectura $R < 0.2 \text{ G } \Omega$), sin embargo, cuando ésta queda expuesta se evidencia una disminución de la misma ($\sim 1\text{--}5 \text{ M}\Omega$) que es detectada por el *tester*. Esto indica que el ME está expuesto, por lo que a continuación se observa en el microscopio para verificar si efectivamente el mismo está expuesto y se pule ligeramente hasta asegurar la morfología adecuada. Este método tiene el inconveniente de que en ocasiones el contacto a través del paño húmedo no es del todo bueno y puede ocurrir que no se llegue a detectar magnitudes más grandes de resistencia y por lo tanto en ocasiones sucede que el disco a pesar de estar expuesto el *tester* no es capaz de detectar el cambio de resistencia, es por esta razón que se ideó el método de recubrimiento del capilar con Au [127]. En este último el ohmímetro mide la resistencia entre el recubrimiento de Au y el alambre de Cu unido al metal

del ME. Si el disco quedó expuesto luego del calentamiento, inicialmente el recubrimiento estará en contacto directo con el disco metálico por lo que la resistencia será muy baja ($5-10 \Omega$) y esta se incrementará cuando el disco se esponja con el pulido; en cambio, si el disco metálico está por debajo del vidrio se tendrá una resistencia muy elevada al iniciar el pulido (fuera de escala en el tester) y esta descenderá cuando el disco quede expuesto. Por la cercanía entre el disco metálico y el anillo de Au que quedará expuesto, esta medida es mucho más precisa que si no se realiza el recubrimiento de Au.

Las figuras 2.15 y 2.16 esquematizan los 2 procedimientos utilizados para la fabricación de *tips* para medidas en SECM.

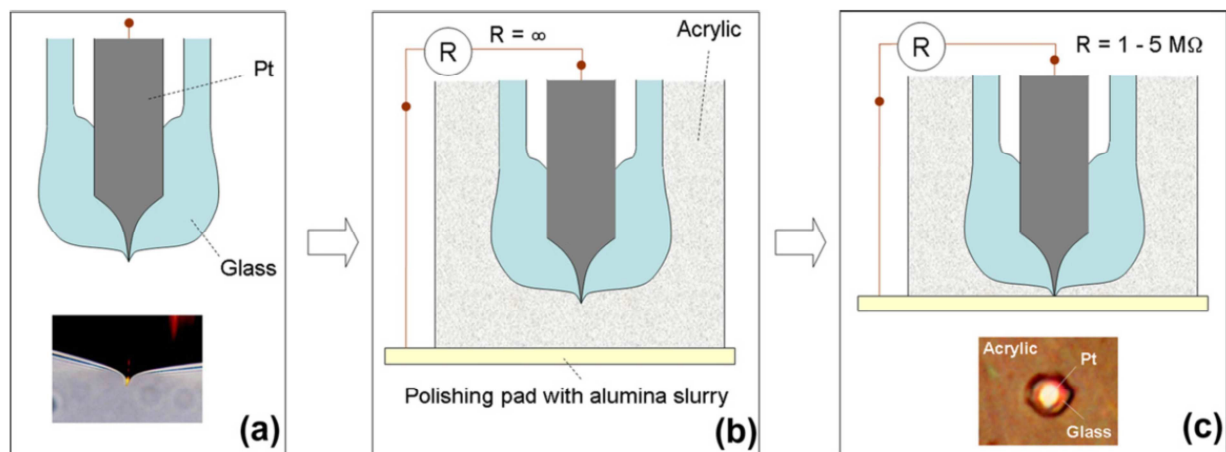


Figura 2.15 Esquema del procedimiento propuesto para el pulido de los *tips*. En este caso el alambre de Pt no está expuesto (a). Se muestra en (c) la vista superior del *tip* ya pulido. (Adaptado de [127]).

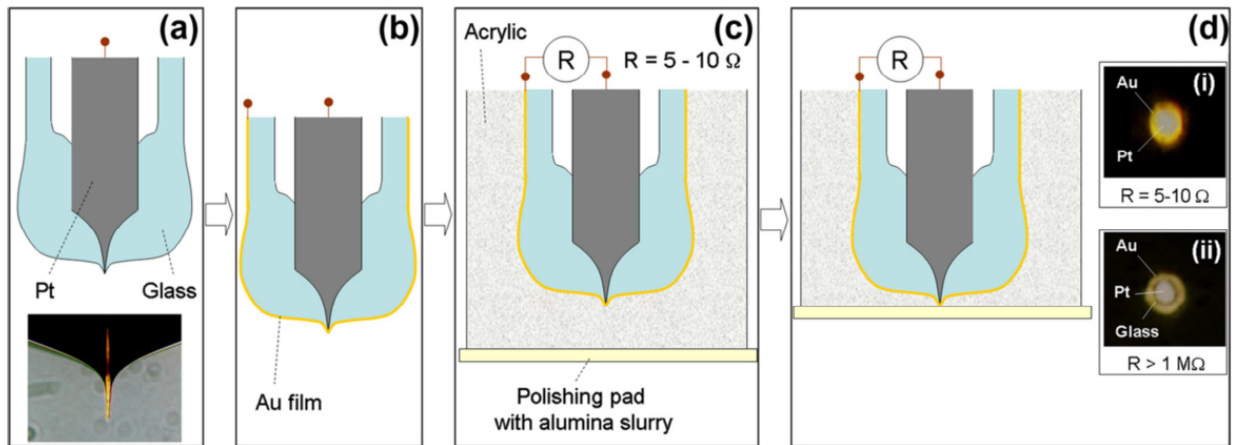


Figura 2.16 Esquema del procedimiento propuesto para el pulido de los *tips* usando recubrimiento de Au. En este caso, en (a) el alambre está expuesto. El pulido expone primero al alambre de Pt recubierto de Au (d-i) y un posterior pulido exhibe el vidrio entre los metales (d-ii). (Adaptado de [127]).

Una vez que el disco queda expuesto se procede a retirar el acrílico atacándolo con un solvente orgánico. Se utilizó para ello cloroformo puro (Cicarelli) y se dejaron los *tips* sumergidos durante 12hs. Los capilares se limpiaron luego en sucesivos enjuagues en cloroformo puro, acetona (Cicarelli) y agua ultrapura, finalmente se realizó una limpieza en ultrasonido durante unos segundos (el ME corre riesgo de dañarse si esta limpieza es muy prolongada) (figura 2.17). En el caso de tener capilares recubiertos en Au se realiza un ataque químico usando solución de $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 1:3 (agua regia). Notar que en los casos de recubrimiento con Au el metal del ME no puede ser Au porque sería también atacado, por lo que este método es sólo utilizado para *tips* de Pt.

2.6.2 CARACTERIZACIÓN DE MICROELECTRODOS

2.6.2.1. DETERMINACIÓN DE ÁREA GEOMÉTRICA

En el caso de MEs cuya dimensión principal sea superior a $1\mu\text{m}$, se puede simplemente utilizar un microscopio óptico. Sin embargo, siempre que sea posible, conviene contrastar esta medida utilizando alguna otra técnica que permita determinar su dimensión.

Si se conoce la geometría del electrodo, se puede calcular la dimensión principal a partir de la medición de la corriente límite difusional de una reacción electroquímica, siempre y cuando la misma se realice bajo condiciones bien conocidas (número de electrones involucrados en la reacción, concentración y coeficiente de difusión del reactivo). La expresión de corriente límite difusional para los MEs se expresa como sigue:

$$j_L = \frac{n F D_i C_i^*}{r} \chi_k = j_L^{esfera} \chi_k \quad (2.1)$$

Siendo n el número de electrones intercambiados en la reacción, F la constante de Faraday, D_i el coeficiente de difusión de la especie, C_i^* la concentración de la especie en el seno de la solución, r el radio del electrodo y χ_k un factor que depende de la geometría del electrodo (que en el caso de la esfera es igual a 1). La expresión del factor geométrico se muestra en la tabla 2.1 de acuerdo a la geometría que tenga el electrodo:

Tabla 2.1 Factores de forma para diferentes geometrías de MEs

Geometría	Factor de forma (χ_k)
Esfera	$\chi_{\text{esfera}} = 1$
Semiesfera	$\chi_{\text{semiesfera}} = 1$
Disco [146,147]	$\chi_{\text{disco}} = 4/\pi$
Anillo [148]	$\chi_{\text{anillo}} = \frac{\pi}{(1-b)\ln\left[16\frac{(1+b)}{(1-b)}\right]}$; $b = \frac{r_i}{r_e} > 0,85$
Cono [149]	$\chi_{\text{cono}} = \frac{4(1+qb^p)}{\pi\sqrt{1+b^2}}$; $b = \frac{h}{r}$; $q = 0,3661$; $p = 1,14466$
Semicilindro [150]	$\chi_{\text{semicilindro}} = \frac{e^{-0,1\sqrt{\pi\theta}}}{\sqrt{\pi\theta}} + \ln^{-1}\left[\sqrt{4\theta e^{-\gamma}} + e^{5/3}\right]$; $\theta = \frac{Dt}{r^2}$; $l \gg r$
Banda [150]	$\chi_{\text{banda}} = \frac{\pi}{\ln(\alpha\theta)}$; $\alpha = 5,02$; $\theta = \frac{Dt}{r^2} > 40$; $l \gg r$

En la figura 2.18 se muestran las geometrías a las que se hace mención y cuáles son las dimensiones a determinar.

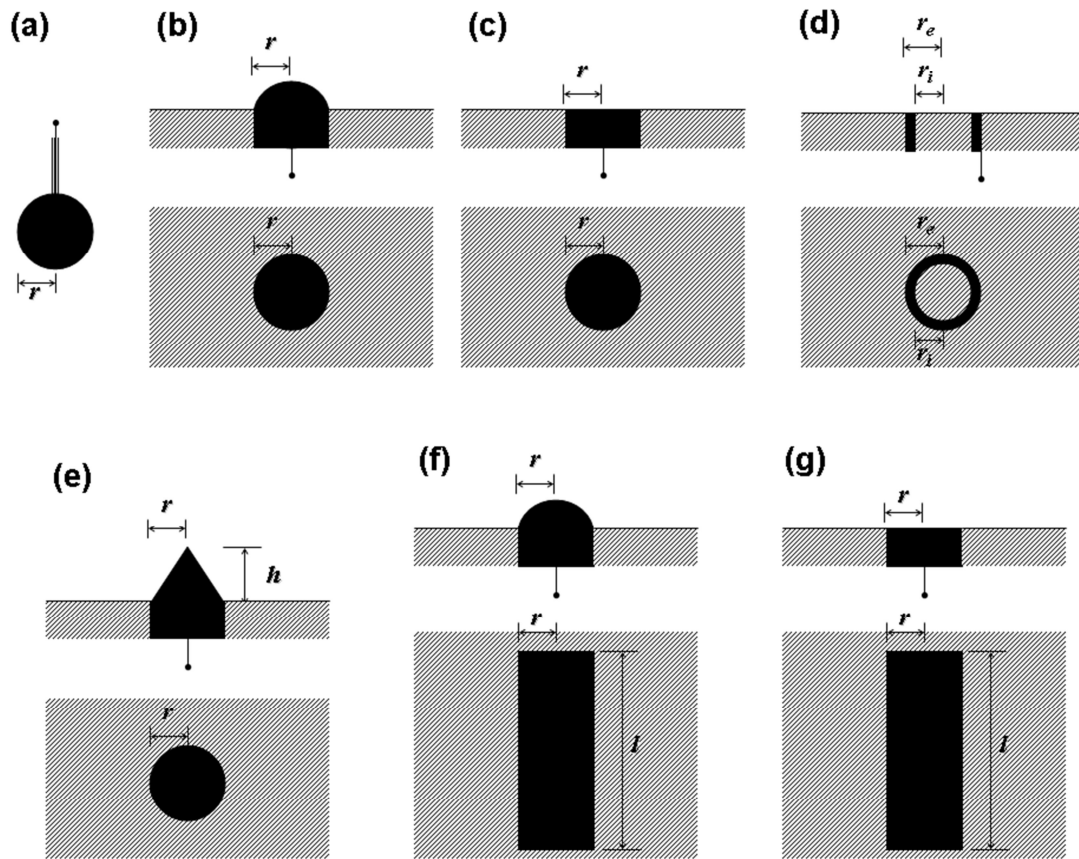


Figura 2.18 Principales geometrías de MEs: (a) esfera, (b) semiesfera, (c) disco, (d) anillo, (e) cono, (f) semicilindro, (g) banda.

Como puede verse en las expresiones de las corrientes límites de las diferentes geometrías, el caso de un electrodo disco plano, esfera o en uno hemiesférico, sólo se necesita una medida principal. Esto significa que si se mide la corriente límite de una reacción de referencia (en el sentido de que se establece la corriente límite sobre el ME y los parámetros n , D_i y C_i^* son perfectamente conocidos), entonces se puede a partir de las expresiones mostradas en la tabla 2.1, despejar el valor del radio (las expresiones mostradas se deben multiplicar por la expresión del área geométrica de acuerdo a cada geometría, ya que $i_L = A_{\text{geom}} \cdot j_L$).

Como se puede observar, esto no es posible para ninguna de las demás geometrías ya que se tienen que determinar no uno, sino dos parámetros. Es por ello que cuando se requieren dos

parámetros para caracterizar el ME es preciso determinar al menos uno de estos parámetros por otra vía. En el caso de los anillos, si el ME tiene dimensiones superiores 1µm, se puede medir el radio externo a partir de microscopía óptica (no así el espesor porque éste está muy por debajo del micrón). Teniendo esta medida entonces puede determinarse el radio interno por voltamperometría.

La solución que se utiliza para realizar la caracterización de la dimensión del ME por voltamperometría es ferroceno metanol (FcMeOH, Aldrich 97%) 1 mM en KNO₃ (Merck, ≥99%) 0.1M como electrolito soporte (SE) (también se empleó KCl en algunas experiencias), barriendo el potencial desde -50 mV hasta 450 mV vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido ≤ 50 mV/s. A potenciales mayores a 100 mV vs. Ag/AgCl se produce la oxidación de ferroceno a catión ferrocenio, reacción que alcanza una corriente límite difusional (i_L) a $E > 150$ mV vs. Ag/AgCl.

Una manera de eliminar la incertidumbre que puede haber en los valores del coeficiente difusional y la concentración de la solución es la de referenciar la corriente medida respecto de un electrodo cuyas dimensiones son conocidas. En este caso se utiliza un ME disco de Pt u Au de 25µm que denominaremos "patrón". Al hacer el cociente de la i_L medida en el ME al cual se quiere determinar la dimensión principal respecto del ME patrón (o referencia) nos independizamos de estos parámetros, obteniéndose las Ecs. (2.2) y (2.3) para disco y anillo respectivamente.

$$\frac{i_L^{disco}}{i_L^{ref}} = \frac{r_{disco}}{r_{ref}} \quad (2.2)$$

$$\frac{i_L^{anillo}}{i_L^{ref}} = \left(\frac{\pi^2}{4}\right) \frac{(1+b)}{\ln\left[16\frac{(1+b)}{(1-b)}\right]} \left(\frac{r_e}{r_{ref}}\right) ; b = \frac{r_i}{r_e} > 0.85 \quad (2.3)$$

2.6.2.2. DETERMINACIÓN DE ÁREA REAL Y FACTOR DE RUGOSIDAD

La determinación del área real del electrodo es fundamental a la hora de realizar estudios cinéticos. Teniendo el área real

y el área geométrica se puede determinar el factor de rugosidad que es la relación entre ambas (Ec. 2.4). En general, para evitar efectos de distribución de corriente y porque las aproximaciones que se realizan en los modelos cinéticos asumen que la superficie es perfectamente lisa, se busca que este valor sea lo más cercano a la unidad. Si bien en la práctica este ideal es imposible de alcanzar (por pulido o electrodeposición), valores que estén entre ~2-5 son aceptables.

$$f_r = \frac{A_{real}}{A_{geométrica}} \quad (2.4)$$

En este trabajo de tesis se emplean métodos electroquímicos para la determinación del área real. Estos métodos están basados en la medición de una carga asociada a un proceso de adsorción. Se debe conocer la carga transferida por cada ion, así como el grado de cubrimiento de la especie en la superficie. Las condiciones experimentales tienen que ser muy bien cuidadas en una experiencia de este tipo para que los resultados sean verdaderamente representativos. Las condiciones experimentales para cada uno de los metales se detallan a continuación:

a) Platino: Se determina la carga asociada con el proceso de electroadsorción de H. Voltamperometría cíclica en solución de H₂SO₄ 0.5M entre 60-700mV vs RHE, velocidad de barrido $v = 50\text{mV/s}$, cubrimiento $\theta = 0.93$, $Q_H = 210\mu\text{C/cm}^2$ [151].

b) Oro: Se determina la carga asociada al proceso de oxidación de Au, se mide la carga de la reducción de una monocapa de óxido de Au. Voltamperometría cíclica en solución de H₂SO₄ 0.1M entre 0-1.7V vs RHE, velocidad de barrido $v = 100\text{-}200\text{mV/s}$, cubrimiento $\theta = 1$, $Q_H = 390\text{-}400\mu\text{C/cm}^2$ [152,153].

c) Paladio: Se determina la formación de una monocapa de óxido de paladio. Voltamperometría cíclica entre 70-1450mV vs RHE en H₂SO₄ 0.5M, $v = 50\text{mV/s}$, $\theta = 1$, $Q_0 = 424\mu\text{C/cm}^2$. Se integra el pico de reducción del óxido [154].

d) Rodio: Se determina la carga asociada con el proceso de electroadsorción de H. Voltamperometría cíclica entre 70-500mV vs RHE en H₂SO₄ 0.5M, velocidad de barrido 50mV/s, $\theta = 0.59$, $Q_H = 221\mu\text{C}/\text{cm}^2$. La integración se realiza en el sentido catódico [151].

e) Iridio: Se determina la carga asociada con el proceso de electroadsorción de H. Voltamperometría cíclica entre 70-600mV vs RHE en H₂SO₄ 0.5M, $v = 50\text{mV}/\text{s}$, $\theta = 0.65$, $Q_H = 218\mu\text{C}/\text{cm}^2$. La integración se realiza en el sentido catódico [151].

f) Rutenio: Determinación UPD (deposición a subpotencial) de Cu. En atmósfera saturada de N₂ y solución de 5mM CuSO₄ en H₂SO₄ 0.5M se mantiene el potencial a 0.3V vs RHE por 60s y luego se realiza una voltamperometría de barrido lineal $v = 50\text{mV}/\text{s}$ hasta 0.85V, $\theta = 1$, $Q_{\text{Cu}} = 420\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [155].

En todos los casos se debe primero integrar la curva corriente (i) vs. potencial (E) en los límites de potencial (E_i y E_f) dependientes del proceso y electrodo en estudio (Ec. 2.5), eliminando la línea de base. De esta forma se obtiene la carga (Q) asociada al proceso electroquímico.

$$Q = \frac{1}{v} \cdot \int_{E_i}^{E_f} i dV \quad (2.5)$$

Luego se determina el área real del electrodo mediante la Ec. 2.6, siendo Q_i y θ_i la carga de una monocapa por unidad de área y el cubrimiento de la especie, respectivamente:

$$A_{\text{real}} = \frac{Q}{Q_i \theta_i} \quad (2.6)$$

Entre muchas otras técnicas electroquímicas que se pueden usar para determinar el área real del electrodo, una que es aplicable prácticamente en la totalidad de los metales nobles (a excepción de Au) se basa en la electroadsorción de CO (CO stripping). Esta técnica, como se ha descrito, es muy útil para determinar áreas reales en ensambles de nanopartículas ya que es una técnica muy sensible (esto es válido siempre y cuando el soporte sea inerte o bien se puedan diferenciar fácilmente los

picos de la electrooxidación de CO en cada material en el voltamperograma) y ha sido usada ampliamente en la literatura [156,157,158,159,160,161,162] [154-160].

2.6.2.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN MEDIO ÁCIDO

La voltamperometría cíclica en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) en electrodos de metales nobles constituye una herramienta muy útil para conocer la calidad del electrodo ya que los voltamperogramas brindan información en cuanto a la pureza del electrodo en la superficie y si presenta orientación preferencial esto puede detectarse rápidamente a partir del perfil voltamperométrico. Para mono/policristales existe extensa información en la literatura sobre voltamperogramas de metales nobles en medio ácido, y su comparación con los resultados obtenidos permite discernir qué tan buena es la calidad del electrodo (o por ejemplo la calidad de un electrodepósito). Este análisis se encuentra detallado para cada uno de los materiales de electrodo utilizados (grafito y metales nobles) en el Capítulo III.

2.6.2.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN SOLUCIÓN FERROCENO METANOL

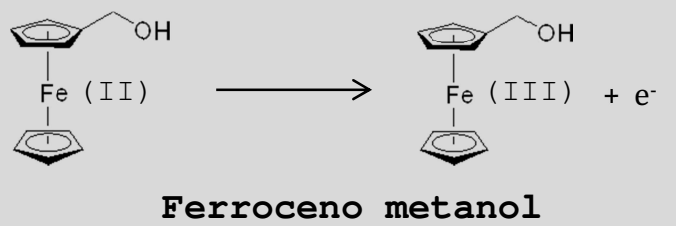
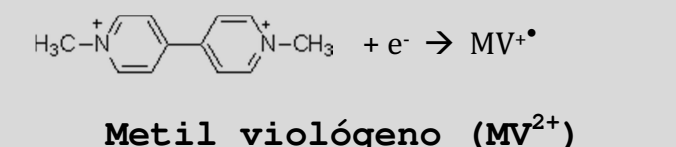
La voltamperometría cíclica es una técnica que brinda información tanto de las dimensiones como de la calidad del ME (rugosidad de la superficie, calidad del sellado, contacto eléctrico). Con esta técnica se evalúa la respuesta de corriente (I) del UME al realizar un barrido de potencial (E) a una velocidad relativamente baja (≤ 50 mV/s) en un dominio donde se produce una reacción de electrodo reversible (o considerada extremadamente rápida o libre de efectos cinéticos apreciables) bajo control mixto o difusional. En este caso, la respuesta teórica $I(E)$ está dada por la ecuación (2.7) [163], donde I_L es la corriente límite difusional, E° es el potencial estándar de la reacción, n es el número de electrones intercambiados, F es la

constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura. De no existir problemas en el ME, ésta debería ajustar la respuesta experimental obtenida sobre el mismo.

$$I = \frac{I_L}{1 + e^{\frac{nF}{RT}(E - E^0)}} \quad (2.7)$$

Si bien el concepto de reacción reversible es hipotético, existen reacciones que por sus altísimas constantes cinéticas se aproximan a esta situación en prácticamente cualquier condición experimental típica. Algunas de las más utilizadas se enumeran en la Tabla 1.2 junto a su valor de E^0 .

Tabla 2.2 Reacciones comúnmente consideradas reversibles a los fines de la evaluación voltamétrica de los UMEs [42].

Reacción de electrodo	E^0 (V) vs. NHE
 <p style="text-align: center;">Ferroceno metanol</p>	0,440
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ <p style="text-align: center;">Ferricianuro</p>	0,361
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ <p style="text-align: center;">Hexaaminorutenio(III)</p>	0,100
 <p style="text-align: center;">Metil viológeno (MV²⁺)</p>	-0,446

Las desviaciones respecto a la ec. (2.2) que usualmente se observan en algunos voltamogramas cíclicos medidos sobre UMEs, algunas de las cuales se ilustran en la Figura 2.19, normalmente se deben a factores capacitivos y resistivos [42].

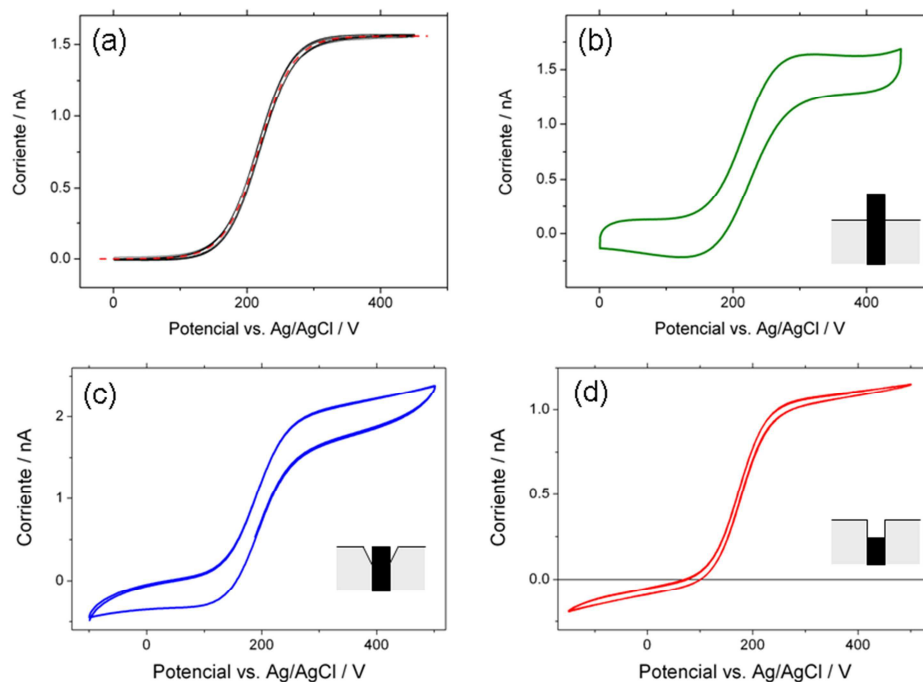


Figura 2.19 Ejemplos de voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre MEs en ferroceno metanol 1 mM - KCl 0,1 M. (a) Respuesta óptima sin problemas (línea continua) y ajuste utilizando ec. (2.7) (línea punteada). Respuestas de UMEs defectuosos: (b) alta corriente capacitiva, (c) alta corriente capacitiva y caída óhmica, (d) caída óhmica.

El más común es la aparición de una pronunciada histéresis entre los barridos catódico y anódico, causada por un anormalmente alto valor de la capacidad de la doble capa electroquímica que provoca altas corrientes capacitivas. En condiciones normales y a velocidades de barrido inferiores a los 50 mV/s, un UME de buena calidad debería presentar corrientes capacitivas casi imperceptibles (Figura 2.19 a). La aparición de corrientes capacitivas anormalmente altas se debe a incrementos del área por exposición de partes laterales del UME, ya sea por sobresalir de la superficie (Figura 2.19 b) o por presentar un sellado UME/aislante deficiente (Figura 2.19 c). En este último caso, como en casos donde el UME está retrotraído por debajo de la superficie (Figura 2.19 d), también ocurre la inclinación del voltamperograma debido a la aparición de un efecto resistivo

originado en el transporte de reactivos dentro de la cavidad formada.

Finalmente, el voltamperograma cíclico brinda información sobre las dimensiones del electrodo a través del valor de la corriente límite registrada, la cual depende de las dimensiones según las ecuaciones dadas en Tabla 2.3. Estas ecuaciones pueden deducirse de las expresiones de j_L para cada geometría (Tabla 2.1) y de sus áreas. Para evaluar la dimensión del ME mediante el valor medido de I_L es necesario conocer de manera exacta el coeficiente de difusión del reactivo y su concentración.

Tabla 2.3 Expresiones de la corriente límite difusional (I_L) para diferentes geometrías de UMEs

Geometría	Corriente límite difusional (I_L)
Esfera	$I_L = 4\pi nFDC^*r$
Semiesfera	$I_L = 2\pi nFDC^*r$
Disco	$I_L = 4nFDC^*r$
Anillo	$I_L = \frac{\pi^2 nFDC^*r_e(1+b)}{\ln\left[16\frac{(1+b)}{(1-b)}\right]}$; $b = \frac{r_i}{r_e} > 0,85$
Cono	$I_L = 4nFDC^*r(1+qb^p)$; $b = \frac{h}{r}$; $q = 0,3661$; $p = 1,14466$

2.6.3 FABRICACION DE ENSAMBLES DE NANOPARTICULAS (ENPs)

Para la fabricación de ensambles de nanopartículas (ENPs) se parte de un soporte que en principio debe ser un material conductor e inerte o poco activo para la reacción a estudiar. El soporte seleccionado para realizar los estudios de la orr son

MEs de Au ya que, como se verá más adelante, si bien el grafito es menos activo a la *orr*, éste presenta una señal de base mayor y suele tener cierta actividad en las regiones de potencial de estudio (cuplas de oxidoreducción) por la presencia de grupos funcionales en su superficie. El ENPs se realiza depositando nanopartículas sobre el sustrato de Au por medio de *sputtering*. Esta técnica consiste en colocar el microelectrodo en la cámara de *sputtering* (pulverización catódica) usando un blanco metálico de los cuales se dispone en el laboratorio de Pt, Au, Pd, Rh e Ir. Cada blanco requiere su propia secuencia de limpieza, en principio los blancos de Au y Pt son los que menores cuidados requieren a la hora de realizar limpieza y eso posiblemente se deba al hecho de que son menos propensos a la formación del óxido. En cualquiera de los casos siempre es mejor trabajar con la cámara limpia, más aún si se realizan cambios de blanco, para evitar la contaminación de los ENPs. En este último caso siempre se limpió el blanco con un algodón embebido en alcohol etílico y luego se realizó un *sputtering* en condiciones que dependen del blanco colocado y que tiene por finalidad eliminar las primeras capas y así eliminar impurezas y contaminantes que pueden quedar de la manipulación y almacenamiento del blanco metálico, y recién luego se procede al proceso de *sputtering*.

En sí, las variables que permite modificar el equipo de *sputtering* para conseguir los diferentes ENPs son la corriente y tiempo de *sputtering*, aunque hay que tener además un control del caudal de Ar. Las condiciones de *sputtering* utilizadas se detallan a continuación según el blanco utilizado.

2.6.3.1. BLANCOS DE Au Y Pt

Estos son los blancos que requieren menores cuidados por lo cual únicamente se hace la limpieza con algodón embebido en alcohol etílico y un *sputtering* sin colocar el ME por 30s y corriente de 10mA previo purga y vacío a 10^{-2} Atm por 7 minutos. El *sputtering* realizado previo a la colocación de la muestra tiene por objetivo retirar las primeras capas del metal del

blanco para así eliminar restos de impurezas que puedan existir sobre este.

2.6.3.2. BLANCOS DE Pd

El procedimiento es similar a la limpieza del blanco de Pt o de Au cuando se pone en la cámara de *sputtering*, pero como diferencia se deben usar condiciones de *sputtering* de limpieza un poco más agresivas, en este caso de 90 segundos y 20mA para asegurar reproducibilidad del depósito.

2.6.3.3. BLANCOS DE Rh

El blanco de rodio es que requiere los mayores cuidados para poder garantizar un depósito reproducible. En este caso se optó por un procedimiento de limpieza previo a cada depósito para poder asegurar la reproducibilidad de las experiencias. Los pasos que se siguieron son los siguientes:

- 1-Limpieza de la cámara de *sputtering* y anillo de acero inoxidable con alcohol etílico.
- 2-Pulido del blanco de Rh con alúmina 0.3 μm sobre un paño humedecido con agua ultra pura.
- 3-Una vez colocado el blanco en la cámara de *sputtering* se limpió el blanco con alcohol etílico, se dejó por 7 minutos en vacío ($P = 10^{-2}$ Atm) y se realizó un *sputtering* por 30 segundos y 20mA.

2.6.4 CARACTERIZACIÓN DE ENPs

No es sencilla la caracterización de los ensambles de nanopartículas ya que las técnicas usuales para determinar la fracción de área activa (f_{aa}), definida como la relación de área total de las nanopartículas (A_{NP}) y el área del sustrato ($A_{sustrato}$) (Ec. 2.8), no siempre se pueden aplicar sobre estos electrodos o bien su sensibilidad a veces no es la adecuada.

$$f_{aa} = \frac{A_{NP}}{A_{sustrato}} \quad (2.8)$$

En el caso de soportes que no presenten actividad frente a la experiencia de *stripping* de CO, y sí lo hagan las nanopartículas, entonces esta constituye la herramienta más útil

para determinar la fracción de área electroactiva. De no ser así es necesario recurrir a otros métodos. Por lo general si el cubrimiento es muy grande y el soporte no presenta actividad frente a la HER a bajos sobrepotenciales y sí lo hace el material de las nanopartículas, entonces se puede recurrir a un método como los mencionados en el ítem 2.6.2.2. El requisito de que el cubrimiento sea elevado en este último caso es porque si el depósito cubre muy poca superficie del electrodo, la carga asociada al proceso de adsorción suele quedar enmascarada en la señal base del material del soporte (*background*).

Sumado a esto, para poder observar tamaño y forma de las nanopartículas, se requiere el uso de técnicas de muy alta resolución (~1-10nm) Una técnica a la que se tiene acceso es la microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM), en la cual las NP son sensadas a través de una punta de silicio. Dependiendo la calidad de la misma, esta técnica permitiría tener una aproximación en cuanto a la morfología, tamaño (en particular es más sensible a la altura que a la forma, ya que influye más en esta última la forma de la punta), y grado de dispersión de las NPs.

2.6.5 CARACTERIZACIÓN DE MEs BIMETÁLICOS

Dentro de este ítem se encuentran tanto los MEs disco-anillo, como los anillos-anillos. El tamaño global del ME puede ser determinado de la misma manera que en los MEs convencionales, ya que los materiales que lo componen responden de igual manera para la caracterización con ferroceno metanol. Si el ME está constituido por un núcleo conductor (grafito o metal) con un anillo metálico (o varios anillos), la corriente límite corresponderá a la de un disco de radio igual al radio del núcleo más la sumatoria de los espesores de cada anillo. Si en cambio se trata de un ME anillo-anillo, la corriente límite medida estará relacionada a la de un anillo de espesor igual a la suma de los espesores de los anillos que componen el ME. Esto

es debido a que esta técnica no es sensible a los diferentes materiales de electrodo. Lo que no se podrá determinar por esta técnica son los espesores individuales de cada anillo o espesor del núcleo, por ello es necesario recurrir a otra técnica que permita el discernimiento del espesor de cada anillo o bien aproximarlos.

Una forma de lograr esto es la medición del factor de área electroactiva, ya que por lo general esta medida sí dependerá del material de electrodo. Una opción es la de realizar stripping de CO, ya que en este caso el potencial en el cual el CO se oxida es función del material y los picos suelen ser lo suficientemente estrechos para permitir su resolución, esto posibilitaría la determinación del área electroactiva de cada material, no así la dimensión del espesor y por ende tampoco el factor de rugosidad (aunque puede ser estimado a partir de este y una micrografía). De igual manera se puede intentar determinar el área electroactiva por una técnica de electroadsorción/desorción de H, siempre y cuando uno de los materiales sea inactivo en la región de potencial donde se evalúa el otro material.

Como se verá, la mayoría de los materiales bimetalicos con los que se trabaja en esta tesis son combinaciones Au-M, siendo M = Pt, Pd, Rh. Ya que el Au es prácticamente inactivo en las 2 caracterizaciones antes mencionadas, cualquiera de ellas en principio permitiría obtener de manera bastante precisa el área electroactiva de M.

2.7. Equipamiento general empleado

2.7.1. POTENCIOSTATO

En el transcurso del trabajo de tesis se emplearon diferentes potenciostatos de acuerdo a las necesidades de cada experiencia. Los mismos se detallan someramente a continuación:

- Potenciostato CHI5400, de alta sensibilidad y alta potencia, con resolución de 10 pA y corriente/potencial máximos de ± 2 A / ± 10 V.
- Bipotenciostato Heka PG340 con preamplificador para lectura de fA.
- Potenciostato de alta sensibilidad TEQ 03 con resolución de 0,1 pA.

2.7.2. MICROSCOPIAS

Se emplearon 4 tipos de microscopías: SEM (microscopía electrónica de barrido), AFM/STM (microscopía de efecto túnel y de fuerza atómica), microscopía óptica y por último microscopía electroquímica de barrido (SECM). El equipamiento utilizado para cada uno se describe brevemente a continuación:

- SEM: microscopio JEOL modelo JSM-35C. Resolución 100 Å, magnificación 10X~180000X.
- AFM/STM: Microscopio SPM Agilent 5400 para realizar microscopías de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM, modos contacto y no-contacto) en aire y en líquidos.
- Microscopio óptico: Nikon modelo Optiphot equipado con filtros de contraste incrementado, ocular 10X y set de lentes objetivos de hasta 100X (magnificación máxima total = 1000X).
- SECM: Se emplea un bipotenciostato Heka PG340 y se tienen 2 posicionadores XYZ. El primero es para el control "grueso" de la posición, consta de 3 motores de paso (TLA28-M Zaber) con longitudes de barrido de 28mm y resoluciones de 0.1 μ m, los que accionan sendas plataformas de traslación (TSB28-M, Zaber). El segundo, para el posicionamiento "fino", consiste en un posicionador piezoeléctrico o nanoposicionador de 3 ejes (Nanocube P-611.3S, Physic Instrumente), con longitud de barrido máxima de 100 μ m y resolución de 2nm cada uno. Las mediciones se realizan dentro de una caja metálica que actúa como jaula de Faraday, estando la celda y posicionador montado sobre un

soporte antivibratorio, con lo cual se filtran la mayor parte de los ruidos electromagnéticos y vibratoriales. La figura 2.20 muestra el equipo montado.



Figura 2.20 Fotografía del equipo montado para las medidas de microscopía electroquímica de barrido (SECM).

El microscopio óptico y AFM/STM están montados en una sala antivibraciones, tal como se muestra en las fotografías de la figura 2.21.



Figura 2.21 Fotografía de los equipos AFM/STM y microscopio óptico.

2.7.3. Otros equipos

Se emplearon también los equipos que se detallan a continuación:

- Unidad metalizadora por *sputtering* marca Emitech - Quorumtech modelo K550x, provista de cátodos de oro, platino, iridio, rodio y paladio.
- Estufa convencional (ISV) y de vacío (Heraeus Instruments).
- Pulidora metalográfica MAREX VH151.
- Ultrasonicador Cole-Parmer modelo 08849-02.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES: FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANO ELECTRODOS

*Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza.
Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también
un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan
como un cuento de hadas.*

-Marie Curie-

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES: FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO- Y NANO ELECTRODOS

3.1 Preparación de MEs anulares de grafito

El procedimiento para preparar MEs con geometría anular, sea de grafito o de metal noble, básicamente involucra cinco etapas, las cuales pueden incluir ciertas variantes, que podrían enumerarse según la siguiente secuencia:

- 1) Preparación de fibras de cuarzo.
- 2) Deposición pirolítica de grafito.
- 3) Realización del contacto eléctrico.
- 4) Sellado de la fibra.
- 5) Pulido mecánico.

Si bien se ha explicado el procedimiento de preparación de MEs anulares en el Capítulo II, es necesario puntualizar ciertos detalles experimentales. Son estos detalles constructivos involucrados en las etapas de preparación de los ME con geometría anular los que aseguran la obtención de un electrodo de buena calidad.

3.1.1 PREPARACIÓN DE LAS FIBRAS DE CUARZO

El estiramiento de las barras de cuarzo a la llama de un soplete (CH_4/O_2) permite obtener fibras cilíndricas autoportantes cuyos diámetros no sean menores a $\sim 5 \mu\text{m}$ (Figura 3.1). Esta es una limitación importante a la hora de intentar preparar MEs con menor diámetro, necesarios para asegurar elevados valores de j_L y poder así aprovechar al máximo las ventajas provistas por la geometría de anillo. Por ello se examinó la posibilidad de reducir el diámetro de las mismas utilizando una solución diluida de ácido fluorhídrico (Anedra, 48%). El resultado del

ataque químico del cuarzo es la disolución de la fibra quedando definido un cono con una relación de aspecto (altura/radio basal) no mayor a 10 (Figura 3.2 a).

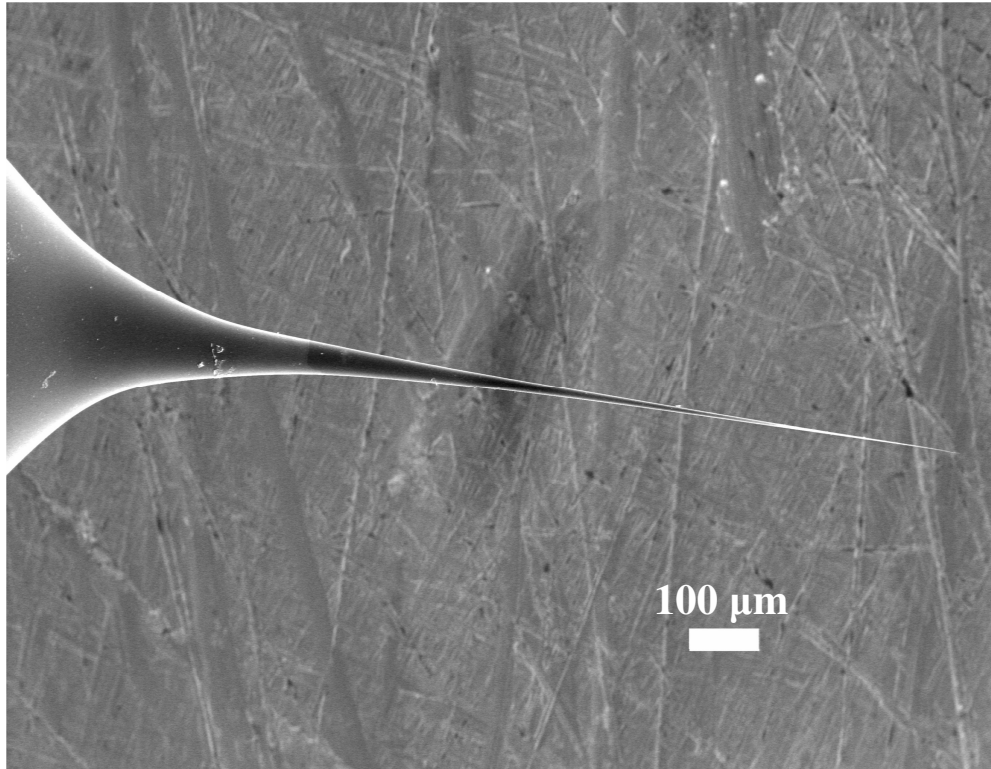


Figura 3.1 Imagen SEM de una fibra obtenida por estiramiento de un capilar de cuarzo a la llama de un soplete.

La geometría cónica lograda permitiría en principio obtener MEs con geometría anular cuyos diámetros sean mucho menores a los obtenidos sin realizar este paso. Sin embargo, el ataque químico trae aparejado una serie de inconvenientes referidos a etapas de preparación posteriores. El inconveniente más importante que se puede citar está asociado a la etapa de pulido del ME, ya que la forma cónica requiere de un muy fino control del momento en que se logra la exposición del anillo durante el pulido y brinda un margen de error muy ajustado. Esto hace que se deba monitorear de forma exhaustiva el progreso del pulido para no exceder el desbaste mucho más allá del extremo del cono y aumentar de manera notable el diámetro del anillo.

Existe además otro problema, que se manifiesta cuando se sobreexpone la fibra de cuarzo al ataque en HF. Cuando esto ocurre se pierde la curvatura uniforme de la forma cónica (Figura 3.2 b), lo cual causa una distorsión significativa de la sección transversal de la fibra respecto a la forma circular óptima (Figura 3.2 c) generando MEs con geometría no circular imposibles de caracterizar en forma precisa. Esto obliga a que se deban extraer las fibras de la solución de HF cada cortos períodos de tiempo y comprobar bajo microscopio el grado de avance del ataque químico.

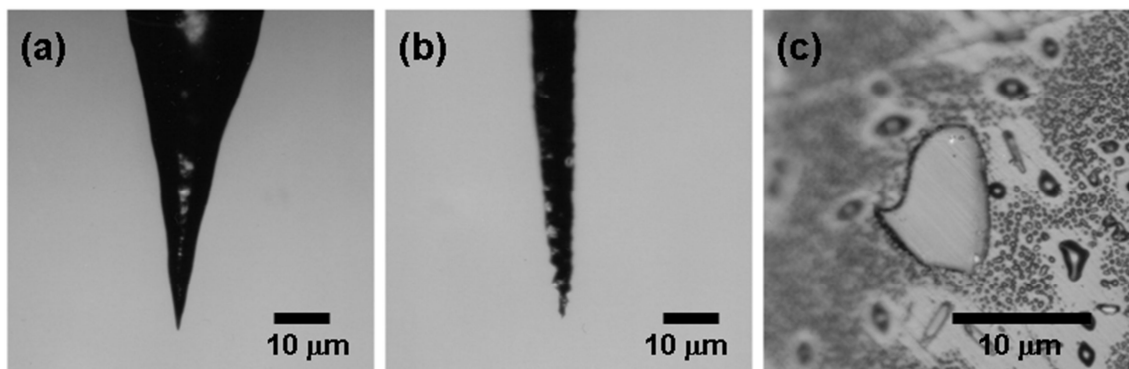


Figura 3.2 Micrografías ópticas de reflexión de fibras de cuarzo atacadas en HF durante un tiempo apropiado (a) y durante un tiempo excesivo (b), y de la sección transversal de una fibra que perdió su forma cónica por sobre-exposición al HF (c).

3.1.2. DEPOSICIÓN PIROLÍTICA DE GRAFITO O SPUTTERING DEL METAL NOBLE (Pt, Au, Pd, Rh)

Para la fabricación de MEs o NEs anulares de grafito las principales características que debieron ser ajustadas para lograr depósitos con la calidad requerida fueron: precursor de síntesis, temperaturas y tiempos de pirólisis. Como se mencionó en el Capítulo II, se descartó para la grafitización el precursor metano por las impurezas que presenta este gas si se lo emplea a partir de la red de gas natural. El empleo de ciclohexano y benceno fue propuesto debido a su similitud estructural con el grafito, arribándose a mejores resultados

utilizando benceno (ver sección 3.1.6). Los tiempos y temperaturas de pirólisis son los principales factores que permiten controlar el espesor y la uniformidad del anillo, propiedades vitales para poder luego tener una geometría de electrodo bien definida. Se encontró que cuando los tiempos de pirólisis estaban entre 2-10 minutos y el horno operaba a 950°C los resultados eran óptimos, obteniéndose MEs/NEs de variada gama de espesor de anillo.

En el caso de los MEs/NEs anulares de metales nobles se controla el espesor del anillo mediante el tiempo y corriente de *sputtering*. En este caso es más sencillo conseguir una capa uniforme metálica y los cuidados requeridos para la fabricación son mucho menores que en el caso de los electrodos de grafito.

3.1.3. SELLADO DE LA FIBRA

El objetivo de embutir la fibra es darle rigidez y aislar su superficie lateral para lograr exponer por pulido de la sección transversal inferior la sección circular de la fibra que en su contorno soporta el anillo de grafito/metal noble que constituye el ME. El material con el cual se embute la fibra debe reunir una serie de requisitos para poder ser utilizado con este fin:

1) Ser un material eléctricamente aislante, para que la respuesta electroquímica observada sea provocada únicamente por el anillo de grafito o por el material soportado sobre el mismo.

2) Tener una dureza cercana a la del cuarzo para que al realizar el pulido mecánico no se produzca un desbaste preferencial de las regiones más blandas, con la consecuente indefinición de los límites entre superficies diferentes.

3) Ser un material morfológicamente homogéneo en todo su volumen. De presentar inhomogeneidades locales (por ej. burbujas generadas durante el fraguado), particularmente sobre las fibras, el ME estaría deficientemente sellado y presentaría un comportamiento defectuoso.

4) Ser ópticamente transparente, ya que esto permitirá el monitoreo del avance del pulido por microscopía óptica de la fibra.

5) Ser inerte química y físicamente a la atmósfera y a las soluciones en las cuales se realicen las mediciones.

6) De usar un método de sellado que requiera altas temperaturas, el material debe tener un coeficiente de dilatación térmica similar al cuarzo para evitar que la dilatación y/o contracción del mismo quiebren la fibra o despeguen la película de grafito (perdiéndose la conductividad eléctrica).

7) En lo posible el período de fraguado no debe ser muy elevado para que el ME pueda ser utilizado dentro de un período corto de tiempo y que a la vez no sufra alteraciones con el tiempo producto de un fraguado incompleto.

Como se describió en el Capítulo II, se han ensayado materiales poliméricos, aunque también se ha experimentado con capilares de vidrio borosilicato tratando de seguir el procedimiento clásico de preparación de MEs [144].

Dos tipos de polímeros fueron seleccionados principalmente por sus mayores valores de dureza (dureza Shore D del orden de 85), y porque cumplen con las demás características requeridas para ser usadas con tal fin. Por un lado se usó una resina epoxi de alta resistencia química (Renlam, Hunstman), usualmente empleada para la aislación de circuitos eléctricos, cuyo curado se logra por mezclado de sus dos componentes al cabo de 24 hs. a temperatura ambiente. Por otro lado se empleó acrílico obtenido a partir de monómero de acrílico en polvo (Prothoplast) utilizado para fabricación de piezas dentales. Este endurece a temperatura ambiente al mezclar sus dos componentes, requiriendo un tiempo de curado que puede oscilar entre 5 minutos y 24 hs dependiendo de las proporciones de los mismos. No obstante se comprobó que a menor tiempo de curado hay mayor probabilidad de

oclusión de burbujas, con lo cual se optó por usar proporciones que conduzcan a mayores tiempos de curado.

En realidad, a pesar de tratarse de polímeros muy duros, el cuarzo tiene una dureza todavía muy superior al que éstos presentan. De ahí que, tal como se discute luego, los problemas asociados con las diferencias de dureza no fueron completamente erradicados al usar estos materiales sellantes. Esto condujo a la exploración de la posibilidad del uso de vidrio borosilicato. Sin embargo, no se han logrado buenos resultados al utilizar este material para el sellado de las fibras. En primer lugar, esta operación es intrínsecamente complicada ya que se debe realizar en alto vacío para evitar que el O_2 del aire oxide el film de grafito formando CO o CO_2 a la temperatura de transición vítrea del capilar de vidrio (del orden de $550\text{ }^\circ C$). Sin embargo, aun trabajando en presencia de vacío generado mediante una bomba rotativa, las trazas de oxígeno producen una oxidación lenta de las películas de grafito y el sellado es imperfecto por la oclusión de burbujas. Un inconveniente aún más severo es que la integridad de la película de grafito no resiste las fuertes tensiones a las que es sometida durante el enfriamiento de la fibra sellada en el capilar de vidrio. Ante ello la película se fractura y se pierde la conductividad entre el alambre de cobre y el ME. De este modo, se comprobó que si bien el vidrio sería el material óptimo para sellar estos electrodos, esto es inviable en la práctica, al menos siguiendo la metodología clásica.

3.1.4. PULIDO MECÁNICO

El pulido de la sección transversal se realiza utilizando una secuencia de lijas al agua de granulometría decreciente, hasta lija 2500-4000 grit, sobre una superficie plana. Previamente se debe localizar dentro del cilindro de resina la profundidad a la que se encuentra la fibra para detener el pulido en la región adecuada. De ahí la necesidad de utilizar

una resina ópticamente transparente. El pulido final con alúmina de $0,3 \mu\text{m}$ debe realizarse sobre un paño de muy pequeño espesor (por ejemplo una tela de algodón) para disminuir al máximo los efectos de redondeo por diferencia de dureza en los límites electrodo/polímero.

Una alternativa que permite detener el pulido de la fibra es, como ya se mencionó antes, la medida de la resistencia entre el paño de pulido y el alambre de Cu con un multímetro. Cuando el ME aún no está expuesto la resistencia eléctrica es extremadamente elevada y no puede ser medida a través de un *tester*, pero una vez que el electrodo queda expuesto la resistencia alcanza un valor de aprox. 1-5 M Ω (es por ello que se requiere un ohmímetro de alta impedancia).

3.1.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL

La Figura 3.3 muestra micrografías ópticas de reflexión de MEs anulares de grafito de diferentes tamaños preparados siguiendo el procedimiento descrito. Estos MEs son representativos de la totalidad de los MEs que fueron preparados y utilizados en este trabajo. Aquellos MEs de mayor tamaño al mostrado en la micrografía (a) siempre presentaron problemas de sellado, mientras que MEs de menor tamaño al de la micrografía (d) no pudieron ser completamente caracterizados. En el caso particular de las micrografías (a) y (c) se trata de MEs que fueron preparados con un tiempo de deposición pirolítica (t_p) de 10 minutos, mientras que en los MEs de las micrografías (b) y (d) se utilizaron tiempos de deposición de 5 minutos. En todos estos casos se pudo determinar los valores de radio exterior (r_e), los cuales resultaron ser $6 \mu\text{m}$ (a), $2,5 \mu\text{m}$ (b), $1,2 \mu\text{m}$ (c), y $0,7 \mu\text{m}$ (d). La micrografía (d) demuestra que resulta muy difícil determinar mediante esta técnica las dimensiones de anillos con radios externos menores a los $0,5 \mu\text{m}$. Los espesores (e) se observan muy uniformes, pero no pueden determinarse sus

valores con exactitud aunque pueden estimarse en menos de 1 μm . El cálculo preciso de estos espesores sólo puede ser realizado en forma indirecta mediante voltamperometría cíclica, como se describió anteriormente. Por otra parte, no se observan burbujas que podrían provenir del proceso de curado de la resina o acrílico.

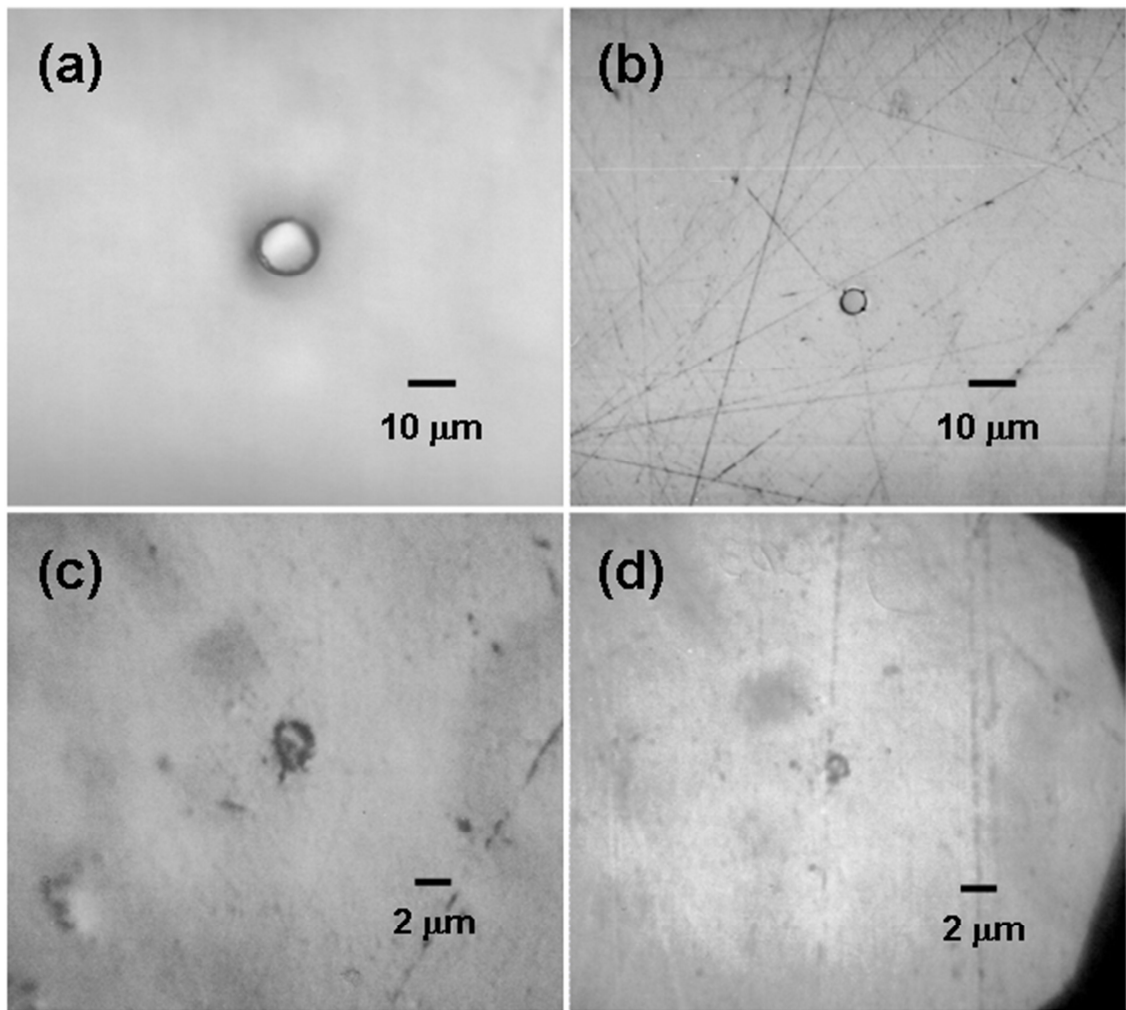


Figura 3.3 Micrografías ópticas de reflexión de MEs anulares de grafito obtenidos sobre fibras de cuarzo de diferentes diámetros y con distintos tiempos de pirólisis (t_p). (a) $t_p = 10$ min, 400x (b); $t_p = 5$ min, 400x; (c) $t_p = 10$ min, 1000x; (d) $t_p = 5$ min, 1000x.

La observación del electrodo mediante microscopía óptica también permite detectar defectos morfológicos groseros, tales como desviaciones de la geometría perfectamente anular (Figura

3.4.a), un sellado deficiente en el límite electrodo/resina (Figura 3.4.b), o fracturas de la fibra (Figura 3.4.c).

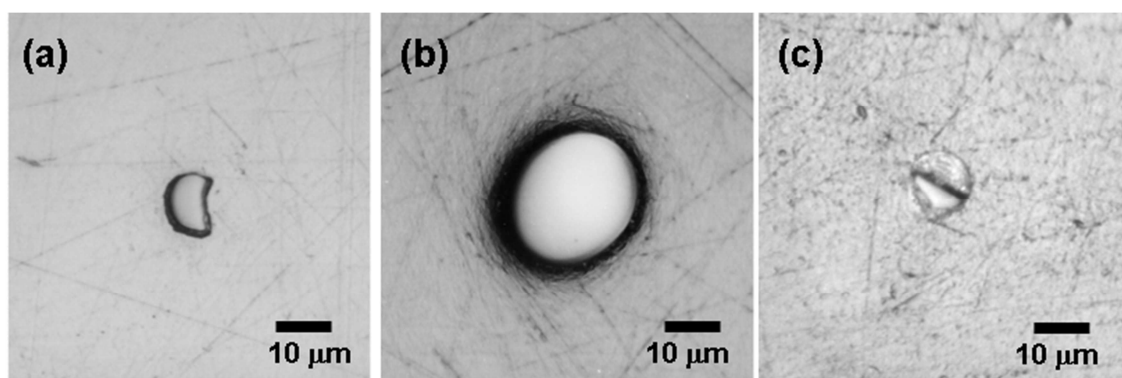


Figura 3.4 Micrografías ópticas de reflexión de MEs anulares defectuosos.

Esta primera observación óptica del electrodo brinda una idea general de la calidad del mismo y permite estimar con buena exactitud el radio externo del electrodo. Sin embargo, aún es insuficiente para evaluar de una manera acabada el conjunto completo de parámetros geométricos (por ejemplo el espesor del anillo), así como posibles micro-deficiencias en la junta electrodo/resina que puedan afectar sus propiedades electroquímicas.

Ante ello, la calidad superficial del electrodo y de la junta electrodo-resina fue evaluada mediante voltamperometría cíclica, en soluciones de ferroceno metanol (FcMeOH) 1 mM, barriendo el potencial desde 0 mV hasta 450 mV vs. Ag/AgCl. A los potenciales más anódicos se da la oxidación de ferroceno a catión ferrocenio, reacción que alcanza una corriente límite difusional (I_L), la cual opera en estado estacionario debido a que se genera un perfil de concentración semiesférico alrededor del anillo. Así por ejemplo, en la Figura 3.5 se presentan los voltamperogramas de los ME anillos mostrados en las micrografías de la Figura 3.3. Debe remarcarse que en caso de tener un ME en el que el sellado no fuera apropiado, la corriente límite no alcanzaría un valor estable debido a efectos resistivos

originados en el transporte de masa y en fenómenos de distribución de corriente dentro de las hendiduras. Por otra parte, la leve histéresis que se observa entre los barridos anódico y catódico se debe a la corriente capacitiva de carga/descarga de la doble capa electroquímica, y es una medida directa de la rugosidad de la superficie y por lo tanto de la calidad del pulido. En los voltamperogramas mostrados, las corrientes capacitivas son aceptablemente pequeñas y no existen efectos resistivos significativos. De esto se infiere tanto que la superficie del electrodo es muy lisa como también que no existen filtraciones de solución entre la película de grafito y el material aislante.

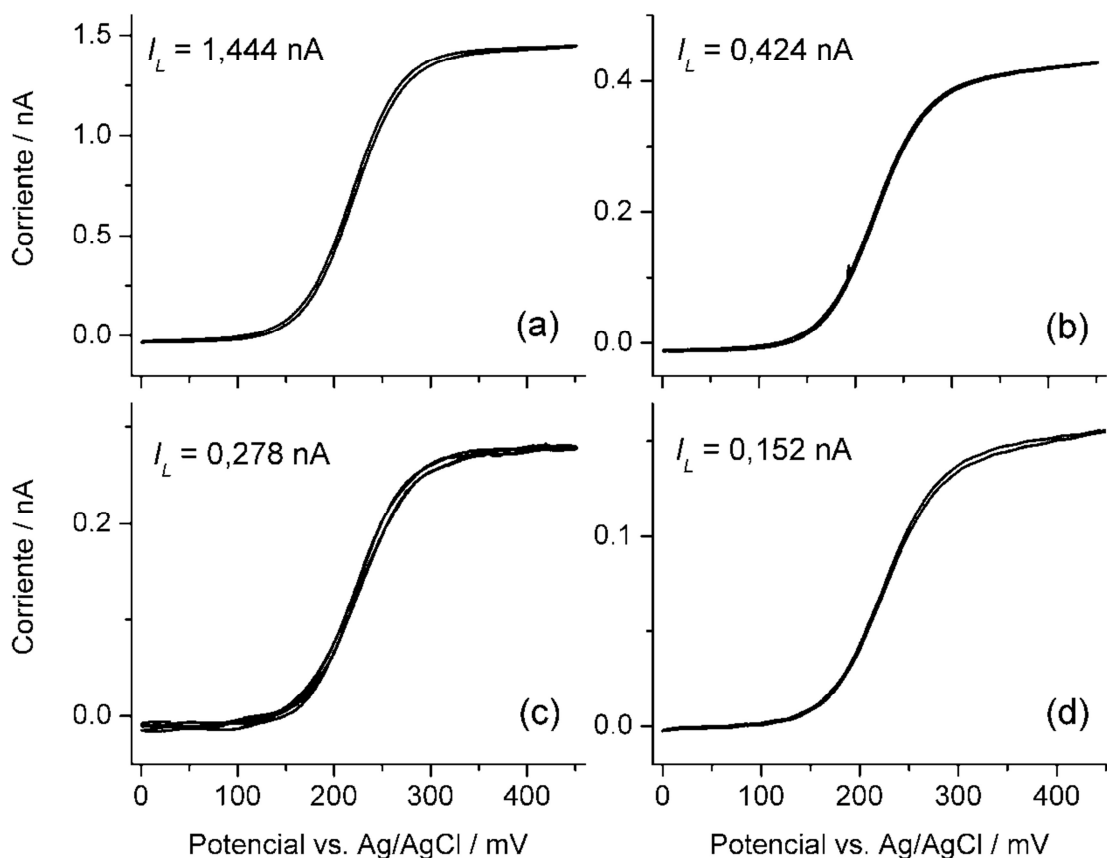


Figura 3.5 Voltamogramas cíclicos de MEs anillos de grafito mostrados en la Figura 3.2, obtenidos en solución de ferroceno metanol 1 mM con KCl 0,1 M como electrolito soporte. Velocidad de barrido: 10 mV/s.

La combinación de microscopía óptica y voltamperometría cíclica permite efectuar una estimación del radio interno del anillo (r_i), o en otros términos del espesor del anillo (e), siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.6.2.1. Si bien la medida directa de I_L permitiría una estimación del radio interno utilizando la ecuación que corresponde al ME anillo (ver Tabla 3.1), se requiere conocer de manera exacta los valores de coeficiente de difusión y de concentración de ferroceno en la solución de medida. Como estas variables, particularmente la segunda, pueden tener un alto grado de incertidumbre, se diseñó un procedimiento que es independiente de estos valores. El mismo se basa en el uso de un ME disco de referencia cuya dimensión (radio) se obtiene mediante microscopía óptica, y sobre el cual se determina I_L^{ref} en las mismas condiciones de medida en las que se evalúan los MEs anulares. Así, los valores de I_L (medido por voltamperometría cíclica) y de r_e (medido por microscopía óptica) del anillo se refieren a los del disco de referencia, resultando una dependencia con el espesor (ecuación 2.3) que no involucra las variables experimentales mencionadas. Así por ejemplo, para evaluar los espesores de los MEs mostrados en la Figura 3.2, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.1, se utilizó un ME disco de referencia de grafito de 6 μm de radio, cuyo valor de I_L^{ref} osciló entre 1,5 y 1,9 nA, debido a variaciones de la composición de la solución de ferroceno metanol en las diferentes medidas.

Tabla 3.1 Cálculo del espesor de los MEs anillos utilizando valores de corrientes límite medidos por voltamperometría cíclica y de radios externos medidos por microscopía óptica.

$\frac{I_L^{anillo}}{I_L^{ref}} = \left(\frac{\pi^2}{4} \right) \frac{(1+b)}{\ln \left[16 \frac{(1+b)}{(1-b)} \right]} \left(\frac{r_e}{r_{ref}} \right); b = \frac{r_i}{r_e} > 0,85$	
<p>ME (a): $\theta = 10$ min; $r_e = 6 \mu\text{m}$</p> $\frac{I_L^{anillo}}{I_L^{ref}} = 0,780; \frac{r_e}{r_{ref}} = 1,0$ $b = 0,931; e = r_e(1-b) = 414 \text{ nm}$	<p>ME (b): $\theta = 5$ min; $r_e = 2,5 \mu\text{m}$</p> $\frac{I_L^{anillo}}{I_L^{ref}} = 0,276; \frac{r_e}{r_{ref}} = 0,417$ $b = 0,980; e = r_e(1-b) = 50 \text{ nm}$
<p>ME (c): $\theta = 10$ min; $r_e = 1,2 \mu\text{m}$</p> $\frac{I_L^{anillo}}{I_L^{ref}} = 0,159; \frac{r_e}{r_{ref}} = 0,2$ $b = 0,921; e = r_e(1-b) = 95 \text{ nm}$	<p>ME (d): $\theta = 5$ min; $r_e = 0,7 \mu\text{m}$</p> $\frac{I_L^{anillo}}{I_L^{ref}} = 0,082; \frac{r_e}{r_{ref}} = 0,117$ $b = 0,968; e = r_e(1-b) = 22 \text{ nm}$

Los valores resultantes del cálculo sobre estos MEs, y sobre otros no mostrados, parecen indicar una obvia relación directa, aunque no lineal, de e con t_p . Esta funcionalidad parece también mostrar una cierta dependencia con el parámetro b (r_e/r_i). No obstante, la dispersión de resultados obtenidos es considerable, y no fue posible establecer una funcionalidad bien fundamentada entre estos parámetros. Tal dispersión puede estar ocasionada en una cierta irreproducibilidad en la ubicación exacta del límite entre el ME y el polímero aislante debido a las diferencias de dureza de estas superficies.

Otro aspecto que parece modificar la reproducibilidad del espesor de anillo es el radio del anillo. La figura 3.6 muestra los resultados de espesores calculados en anillos cuyos radios están acotados a 5-10 μm . En este caso se ve una clara tendencia lineal del espesor de anillo frente al tiempo de pirólisis, aumentando la dispersión de los resultados cuanto más elevado es t_p .

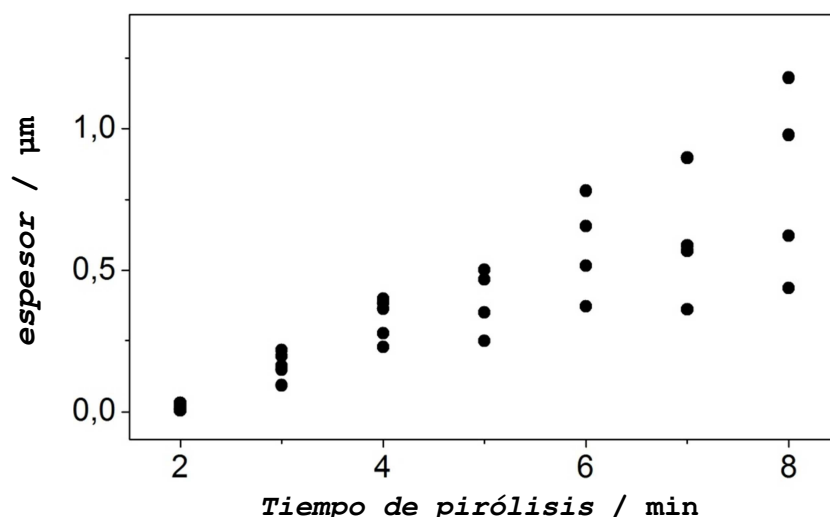


Figura 3.6 Espesor de anillo de grafito pirolítico en función del tiempo de pirólisis para MEs anulares de radio interno 5–10 μm

3.1.6. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO ÁCIDO

El comportamiento del electrodo en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) es característico de cada material y se puede usar como un criterio de pureza de la superficie del mismo. En el caso del grafito, su comportamiento es prácticamente inerte dentro de la región en donde se estudiará la *orr* (entre 1.2–0.2 V vs RHE), lo que constituye una ventaja para ser usado como soporte de un metal electroactivo para poder realizar la evaluación de este último como electrocatalizador de la reacción (si se asume que no existe interacción entre ambos). Un ejemplo de voltamperogramas de carbón vítreo (*glassy carbón*, GC) y de grafito pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) se muestran en la figura 3.7 [164,165]. Como se puede ver, en ambos casos se observa una corriente capacitiva proporcional al área; en el GC puede observarse la aparición de dos suaves picos prácticamente simétricos a potenciales $\sim 0.6\text{V}$ vs RHE, atribuibles a un proceso pseudocapacitivo debido a grupos funcionales de la superficie del electrodo (grupos carbonilo por ejemplo). A partir de $E < 0\text{V}$ vs RHE, la corriente cae debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*hydrogen evolution reaction*, her) o bien por la

reducción del oxígeno disuelto (si lo hubiere). Por otra parte, potenciales más anódicos que 1,2 V vs. RHE se comprueba un aumento de la corriente debido a procesos de electro-oxidación de carbón y al desprendimiento de oxígeno (oer).

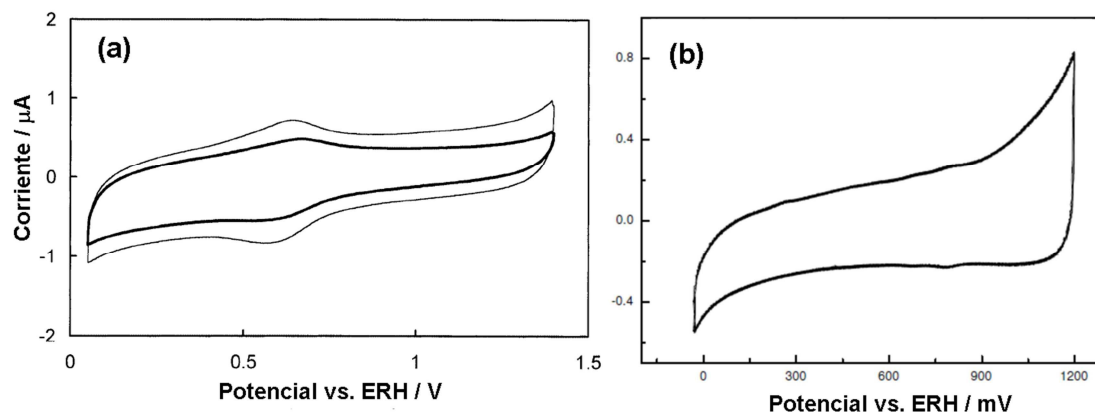


Figura 3.7 Típicos voltamogramas (a) de carbón vítreo (adaptado de ref. [164]) y (b) de grafito pirolítico altamente orientado HOPG (adaptado de ref. [165]), en H₂SO₄ 0,5 M con atmósfera de gas inerte (N₂).

Al evaluar los MEs de grafito preparados utilizando ciclohexano como precursor se obtuvieron respuestas que demuestran una anormalmente alta reactividad, tal como la que se muestra en la Figura 3.8. Si bien la conductividad de la película es buena, se detecta un gran número de picos voltamétricos que evidencian procesos pseudocapacitivos originados en un elevado grado de funcionalización superficial. Estos procesos son inaceptables si se planea utilizar este material como soporte para electrocatalizadores, razón por la cual se evitó el uso de ciclohexano como precursor del grafito.

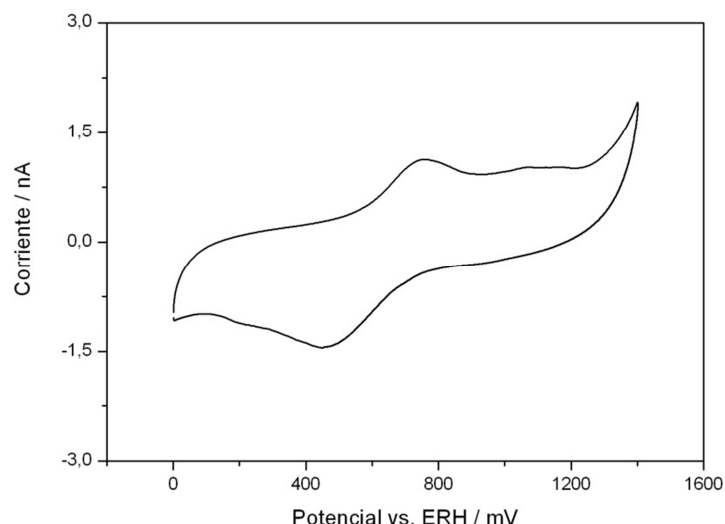


Figura 3.8 Voltamograma cíclico de un ME anular de grafito obtenido por pirólisis de ciclohexano a 950°C, en solución de H_2SO_4 0,5 M saturado con N_2 . Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Por otra parte, la respuesta de los MEs anulares de grafito obtenidos utilizando benceno como precursor es excelente en cuanto a conductividad y baja reactividad electroquímica en medio ácido, como puede apreciarse en los voltamperogramas de la Figura 3.9. La corriente capacitiva observada no es superior a los 100 pA, la cual es suficientemente baja como para no afectar futuras medidas sobre materiales soportados en estos electrodos. Se puede observar que el comportamiento voltamétrico de estos electrodos se asemeja mucho al del HOPG, y no presenta significativos picos pseudocapacitivos tales como los observados sobre carbón vítreo. Estos resultados demuestran que los MEs preparados a partir de benceno son suficientemente inactivos en medio ácido en el rango de potenciales en los cuales se realizarán las posteriores mediciones, constituyéndolo como un excelente material para soporte de electrocatalizadores.

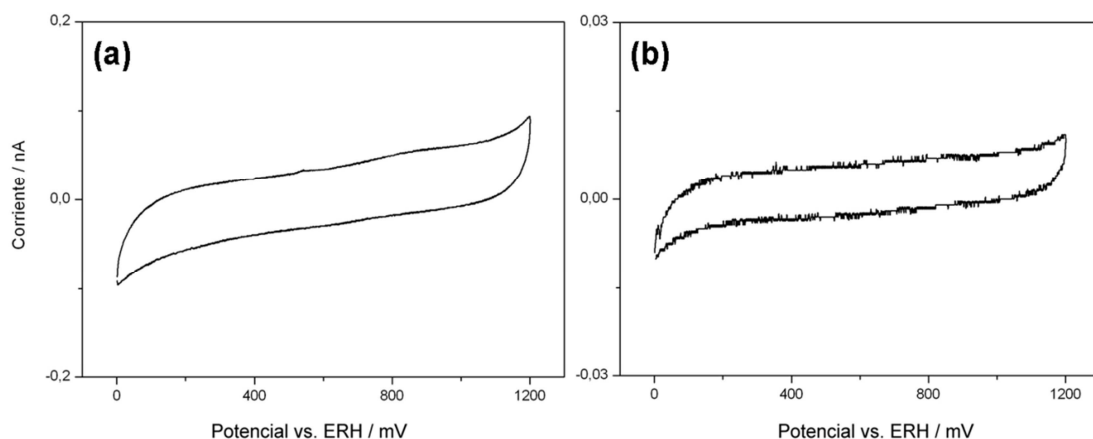


Figura 3.9 Voltamogramas cíclicos de MEs anulares de grafito de diferentes dimensiones obtenidos por pirólisis de benceno, en solución de H_2SO_4 0,5 M saturado con N_2 . Velocidad de barrido: 100 mV/s.

3.1.7. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE MEs DE GRAFITO

La cristalinidad de las películas depositadas sobre fibras de cuarzo sintetizado a partir de benceno como precursor a temperaturas de pirólisis de 950°C fueron analizadas por espectroscopía Raman [166]. La figura 3.10 muestra un típico espectro en el intervalo de frecuencias de interés para el análisis estructural del grafito. En este rango de frecuencias, el espectro muestra 2 picos [167]. El “pico G” se debe al estiramiento de los átomos de C en el plano basal en cristalitas de grafito altamente ordenados, y se haya localizado a 1585 cm^{-1} . La “banda D”, asociada al desorden, se desarrolla a 1360 cm^{-1} [168]. La intensidad de estos picos (I_G e I_D) presentaron pequeñas variaciones en las muestras analizadas. Los valores de intensidad relativa, $R_I = I_D/I_G$, son similares a aquellos medidos en *flakes* de grafito preparados por pirólisis de benceno usando catalizadores homogéneos en fase gaseosa [169]. El valor medio de R_I permite estimar el tamaño de cristalita del grafito. Un valor medio de $R_I = 1.15 \pm 0.03$ fue calculado a partir de espectros de diferentes muestras, lo cual indica que el tamaño

de cristalita se halla entre 3.5 y 4 nm, valor que es típico para películas de grafito [170].

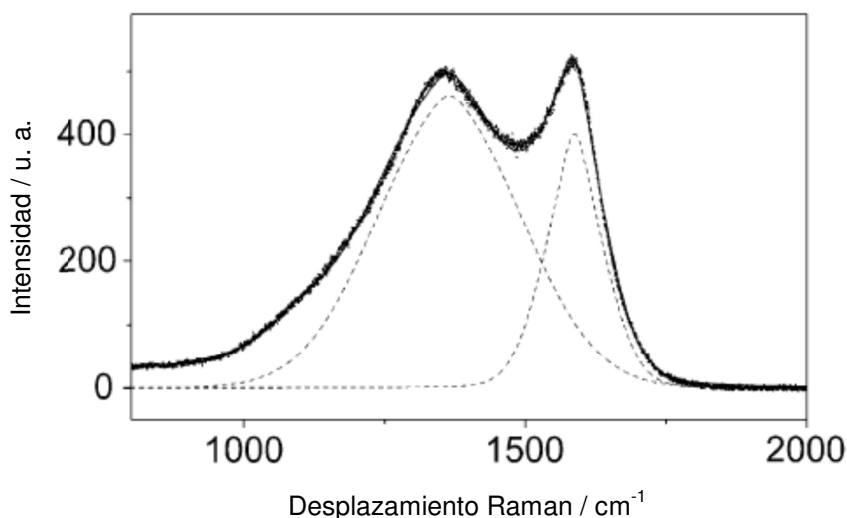


Figura 3.10 Espectroscopía Raman de una película de grafito depositada sobre un capilar de cuarzo por pirólisis de benceno en fase gas.

Esto muestra que aún a temperaturas de síntesis no demasiado elevadas se verifica que la nanocristalinidad de las películas de grafito es obtenida por este método. Una buena cristalinidad es alcanzada aún a bajas temperaturas debido al bajo número de etapas de reacción involucradas en la condensación de los anillos aromáticos para conformar la estructura del grafito. Otros precursores orgánicos, como ser el metano, requieren de etapas de reacción adicionales que pueden conducir a una fracción mayor de fases de carbón amorfas indeseables. Se sabe que si se aplica un calentamiento mucho mayor ($T \sim 2500^{\circ}\text{C}$) se incrementa notablemente la cristalinidad del grafito [143]. Sin embargo, los soportes de cuarzo utilizados en este trabajo no admitirían calentamientos tan elevados sin perder su rigidez. No obstante la calidad estructural de las películas de grafito sintetizadas es aceptable a los propósitos buscados.

3.1.8. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DE LA PELÍCULA DE GRAFITO

Las películas de grafito depositadas en varas de cuarzo fueron también observadas por SEM para examinar la morfología de las mismas. La figura 3.11 muestra 2 imágenes SEM de películas obtenidas a dos diferentes tiempos de pirólisis, $t_p = 2$ min (a) y $t_p = 8$ min (b). Cambios sustanciales se observan cuando los tiempos de pirólisis se incrementan. El límite inferior de t_p por el cual se obtienen películas uniformes y continuas de manera consistente fue de 2 minutos. Cuando t_p está entre 2-4 min., las películas suelen ser uniformes y lisas, a tiempos mayores a 4 minutos se comienzan a ver protuberancias en la superficie, y el tamaño y densidad de las mismas se incrementa con t_p . La presencia de estos agregados es indeseable ya que afecta la uniformidad del espesor de anillo de grafito.

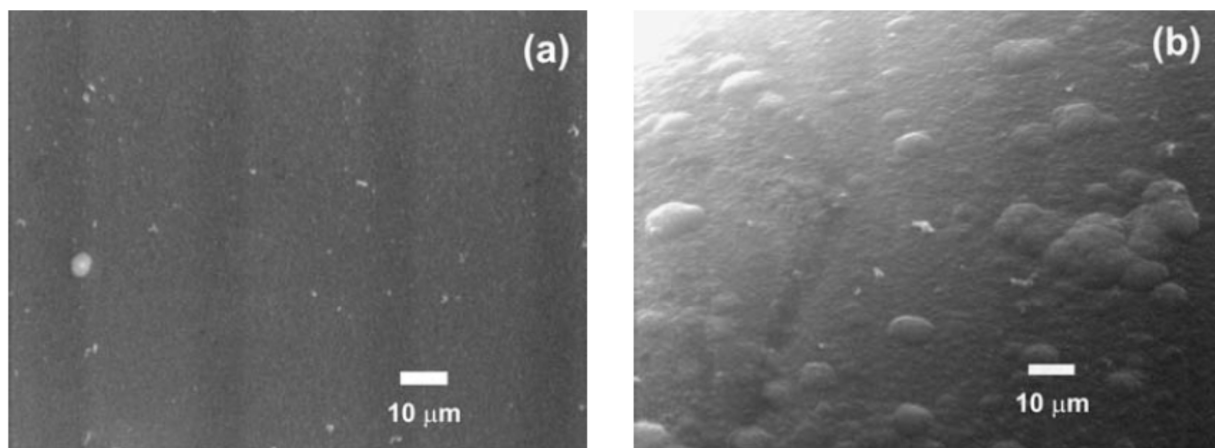


Figura 3.11 SEM de una película de grafito depositada sobre un capilar de cuarzo por pirólisis de benceno en fase gas a 950°C a diferentes tiempos de pirólisis de 2 min (a) y 8 min (b).

3.2 Preparación de MEs anulares de Pt

La preparación de MEs anulares de Pt se puede en principio realizar directamente por *sputtering* de Pt sobre la fibra de cuarzo o bien, como se describe aquí, por deposición electroquímica de Pt a partir de solución de ácido hexacloroplatínico 10 g/l, con ácido sulfúrico 0.5M como electrolito soporte sobre los MEs anillo de grafito explicados

en la anterior sección. Un típico voltamperograma del primer y único ciclo se muestra en la Figura 3.12. El barrido en dirección catódica es cualitativamente similar a otros voltamogramas reportados [32], en el que se observa que la reacción ocurre sobre grafito a velocidad apreciable a potenciales menores a 200 mV vs. Ag/AgCl. Se alcanza un primer plateau de corriente entre 200 y -50 mV vs. Ag/AgCl asignado a factores cinéticos del proceso de electrocristalización. A potenciales menores a -50 mV la corriente de deposición crece con el potencial, observándose desprendimiento de H₂ gaseoso por debajo de -200 mV vs. Ag/AgCl. La respuesta durante el barrido anódico es cualitativamente similar, aunque con valores de corriente significativamente mayores, debido a la presencia de Pt electrodepositado durante el barrido catódico.

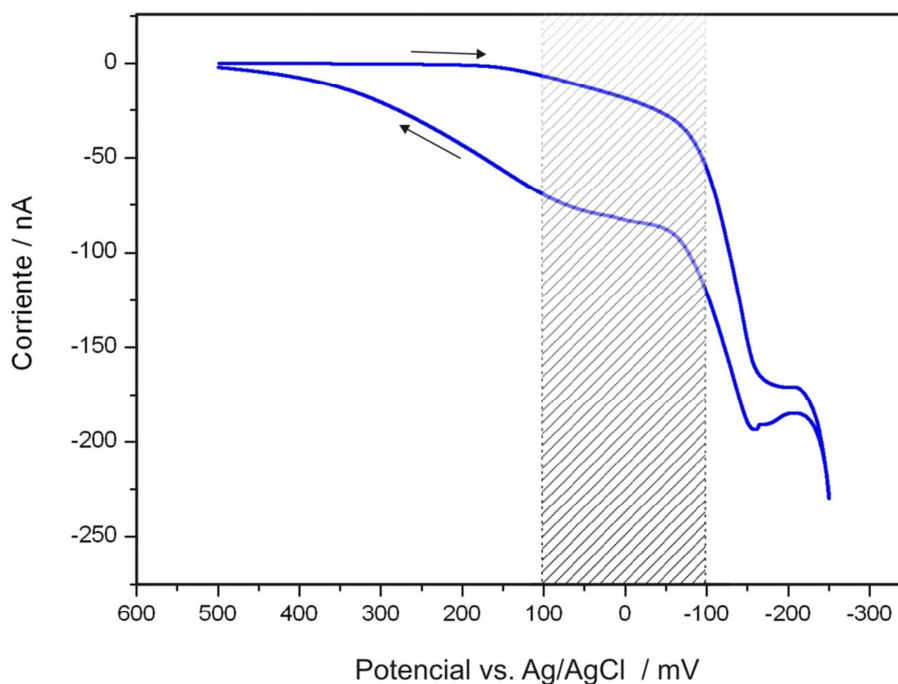


Figura 3.12 Voltamperograma de un ME de grafito en solución de ácido hexacloroplatínico 10 g/L y H₂SO₄ 0,5 M. Las flechas indican la dirección del barrido. Área geométrica del ME: $1,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$

En la Figura 3.12 se señala un rango de potenciales sombreados entre 100 mV y -100 mV vs. Ag/AgCl, que fue la ventana de potencial escogida para realizar la electrodeposición

en este trabajo. Se comprobó que trabajando a potenciales más anódicos la formación de depósito fue insuficiente, mientras que a potenciales más catódicos la velocidad de deposición fue muy alta, formándose MEs muy rugosos que perdieron la geometría anular. Inclusive a potenciales más catódicos las densidades de corriente son tan elevadas (mayores a $0,2 \text{ A cm}^{-2}$) que se forma polvo metálico. Además a estos potenciales el proceso de electrodeposición compite con la reacción de desprendimiento de hidrógeno, lo cual hace que los depósitos formados sean muy porosos y débiles mecánicamente. Dentro de la zona sombreadas de potenciales se exploraron varios tiempos y potenciales de electrodeposición (9 electrodepósitos en total: a potenciales de -100, 0 y 100 mV vs Ag/AgCl y tiempos de 30, 60 y 90 segundos) encontrándose que realizándola a un potencial no menor a 0 mV vs. Ag/AgCl y un tiempo no mayor a 60 s el electrodepósito es óptimo. En estas condiciones el desarrollo de la deposición de Pt es parejo, generando una película uniforme y compacta (lo que se infiere de las bajas corrientes capacitivas), y que no presenta un sobrecrecimiento excesivo por sobre la superficie del anillo. Asimismo, su respuesta electroquímica no se ve significativamente afectada. No obstante se debe remarcar que debería esperarse una cierta variabilidad en los resultados en función del tamaño del UME. Esto se debe a que, al operar la reacción de electrodeposición bajo control mixto, la densidad de corriente a un cierto potencial (y por ende la velocidad de deposición) dependerá de las dimensiones del electrodo. A manera de ilustración se muestra en la figura 3.13 el efecto del tiempo y potencial para 3 electrodepósitos diferentes, mostrando los electrodepósitos en el anillo por microscopía óptica, respuesta en FcMeOH..

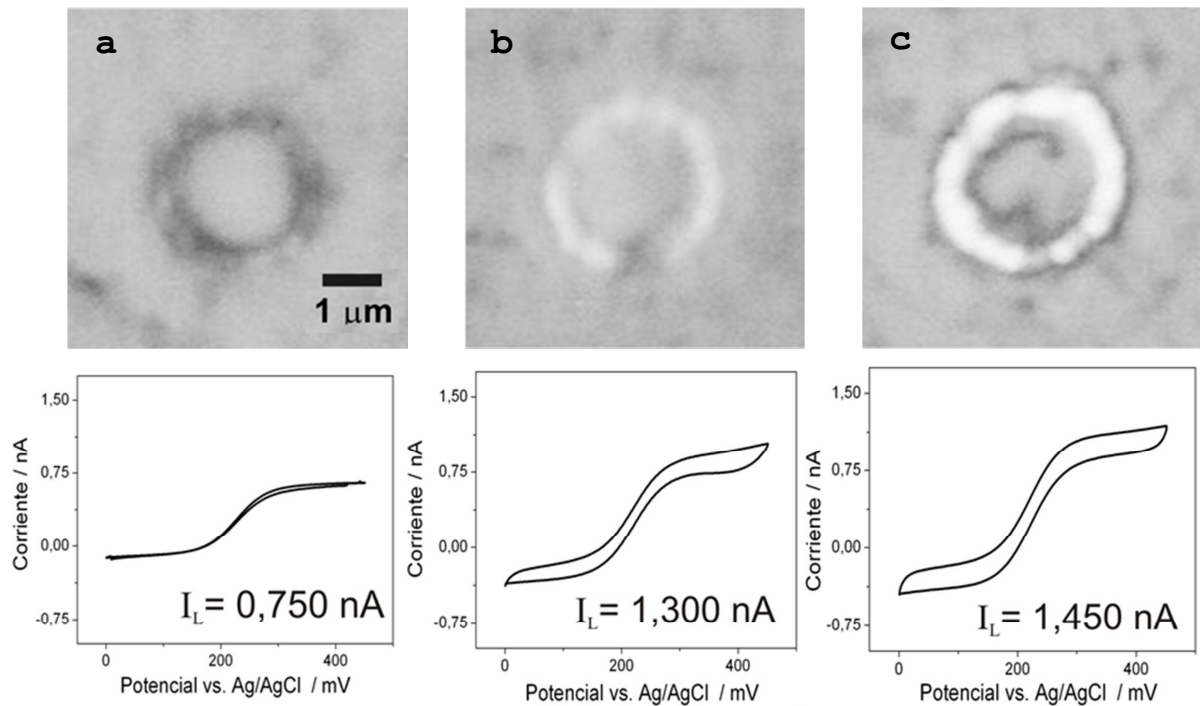


Figura 3.13 Micrografías y voltamperogramas en FcMeOH de ME de Pt electrodepositado sobre un anillo de grafito (obtenido por pirólisis de benceno) obtenido bajo diferentes condiciones de potencial y tiempo de electrodeposición (t_e): (a) $E = 100\text{mV}$ vs Ag/AgCl, $t_e = 60\text{s}$, (b) $E = 0\text{mV}$ vs Ag/AgCl, $t_e = 60\text{s}$, (c) $E = 0\text{mV}$ vs Ag/AgCl, $t_e = 90\text{s}$.

En estos electrodos se evalúa el área real en base a la cuantificación de las contribuciones pseudocapacitivas de hidrógeno sobre Pt al realizar voltamperometría cíclica en H_2SO_4 (para ello ver Capítulo II y apartado 3.3.5). Al tener los MEs de grafito espesores tan delgados (submicrométricos), el cálculo de la rugosidad da valores aparentes muy elevados (mayores a 100), esto se debe a que la rugosidad está definida como el área real de electrodo frente al área geométrica, sin embargo en este caso el área geométrica está calculada sobre el ME anillo de grafito previo a la electrodeposición de Pt, y lo que ocurre es que una vez que ésta tiene lugar, la geometría del ME en realidad se modifica ya que el anillo pasa a asemejarse a un toroide y, a pesar de que se puede aproximar como un anillo, el espesor también se modifica como efecto de la electrodeposición (lo cual se puede visualizar en las micrografías de la figura

3.13). Una forma de solucionar parcialmente este problema es recalcular el espesor de anillo una vez realizado el electrodepósito; si bien se sigue aproximando el toroide como si se tratase de un anillo, los factores de rugosidad decrecen a valores más razonables cercanos a 10-20.

3.3 Preparación de MEs disco de Au y Pt

El procedimiento descrito en el Capítulo 2 para preparar MEs con geometría disco involucra las siguientes etapas:

- 1) Contacto eléctrico entre alambre de Cu y alambre de Au ó Pt (soldadura de punto o epoxi plata).
- 2) Ataque químico o electroquímico del alambre de Au o Pt (en el caso de los MEs "patrones" se saltea este paso).
- 3) Sellado del alambre.
- 4) Realización del contacto eléctrico.
- 5) Sellado de la fibra.
- 6) Pulido mecánico.

Sin embargo, son ciertos detalles constructivos involucrados en estas etapas los que aseguran la obtención de un ME de buena calidad. Es por ello que es importante mencionar las ventajas y desventajas vinculadas a cada etapa de la construcción de un ME.

3.3.1 PREPARACIÓN DE LOS ALAMBRES

En el caso de realizar un ataque electroquímico es importante observar bajo microscopio óptico la calidad de la punta obtenida. Lo ideal es una punta larga para que el pulido no requiera un control muy exhaustivo para la obtención de discos de radio menor a 25 μ m. Se exploraron varias condiciones de ataque electroquímico encontrando como condiciones favorables para alambres de Pt realizarlo en 4.5M CaCl₂ en HCl 1M aplicando corriente alterna (onda sinusoidal 50Hz, \pm 3V pico a pico), utilizando como contraelectrodo un anillo concéntrico de Pt y para Au (ver Capítulo II). Es muy importante la limpieza de los alambres, aún más si se realizó el ataque electroquímico para

eliminar posibles contaminaciones por el ion Cl^- . Esta limpieza se realiza con enjuagues con agua ultrapura y es conveniente también sumergirlos en acetona para eliminar materia orgánica que pueda provenir de la manipulación del alambre. Cualquier impureza que esté en contacto con el alambre va a repercutir en la calidad del sellado y respuesta del electrodo.

Como ejemplo, la figura 3.14 muestra una micrografía de un alambre de $25\mu\text{m}$ de Au atacado electroquímicamente. El resultado de un alambre de Pt ya embutido en un capilar de vidrio se muestra en la figura 3.15.

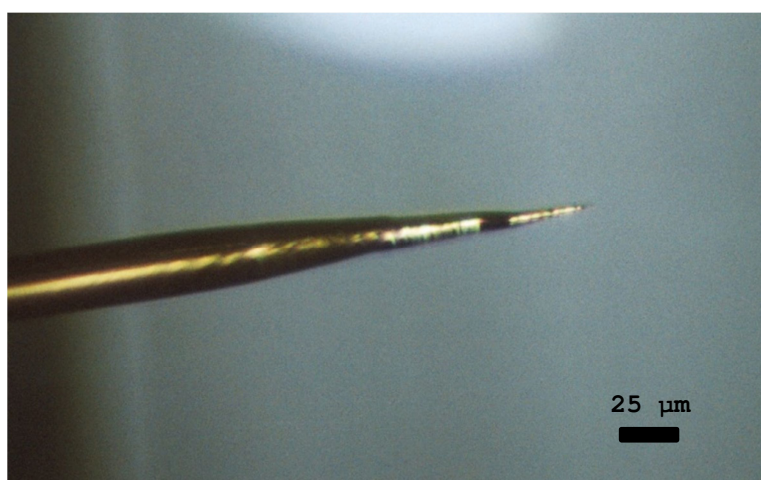


Figura 3.14 Alambre de Au ($\phi = 25\mu\text{m}$) atacado electroquímicamente.

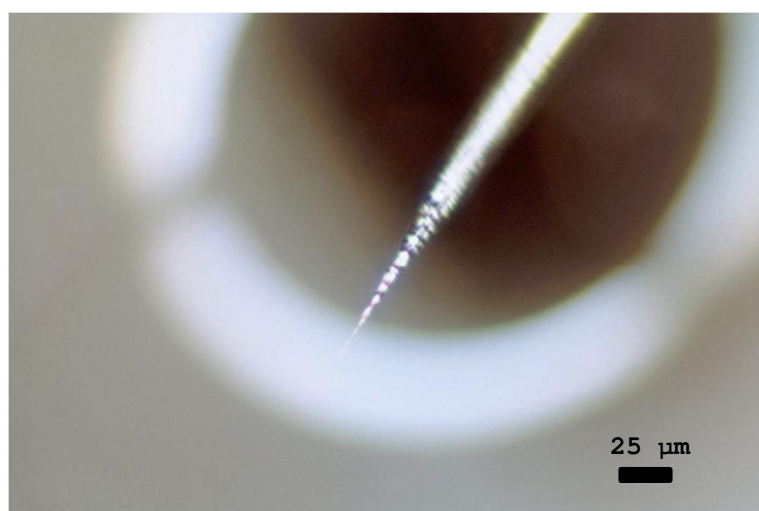


Figura 3.15 Alambre de Pt ($\phi = 25\mu\text{m}$) atacado electroquímicamente y sellado en capilar de vidrio.

3.3.2 SELLADO Y PULIDO DE LOS ELECTRODOS

Se puede utilizar tanto resina Renlam como acrílico autocurable Protoplast. Sin embargo, debido a que se puede calentar a fuego el alambre, lo más recomendable es el embutido en capilar de vidrio, previamente limpiado con acetona. En este caso al tratarse de menor cantidad de materiales con diferente dureza que en el caso de los anillos (en donde se tiene el capilar de cuarzo como núcleo, luego el material del anillo y por último la resina/acrílico), el pulido resulta más sencillo. Para pulir se utilizan lijas de granulometría 400-2000 grit, y telas de pulido con alumina impregnada equivalentes a granulometría 4000, 6000 y 8000 grit y finalmente pulido en paño con alumina de 0,3 μm . El pulido grueso se realiza controlando en microscopio cuándo el disco quede expuesto. No suele ser necesario el control de la resistencia mediante un tester si el electrodo es un "patrón", aunque es recomendable realizarlo cuando se tratan de alambres afinados. Debido a la diferencia de durezas (metal más duro que el material sellante), el metal suele quedar un poco sobre el nivel del vidrio/acrílico/resina, aunque por lo general esto se nota menos en el caso del vidrio.

3.3.3 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL

En el caso de los MEs discos, la dimensión principal del electrodo puede ser obtenida simplemente a través de las micrografías cuando el diámetro del disco es mayor a $1\mu\text{m}$. En la figura 3.16 se muestran micrografías de discos "patrones" de Au y Pt, mientras que en la figura 3.17 se muestran algunos MEs disco de diámetro menor a $25\mu\text{m}$. Como puede verse, tanto para MEs "patrones" como para los afinados, pueden ocurrir ligeras variaciones en la geometría del electrodo dependiendo de la inclinación del alambre respecto al plano de pulido, lo cual lleva a que el electrodo tenga geometría elíptica, por ello es importante que al realizar el sellado la fibra quede lo más

perpendicular posible a lo que va a ser el plano de pulido. Generalmente estas desviaciones respecto a la geometría de disco son demasiado pequeñas para ser tenidas en cuenta. Para MEs atacados electroquímicamente es importante que el alambre se desgaste de manera lo suficientemente uniforme para que conserve su geometría, en las figuras que se muestran se observa que en las condiciones experimentales descritas se consiguen buenos resultados.

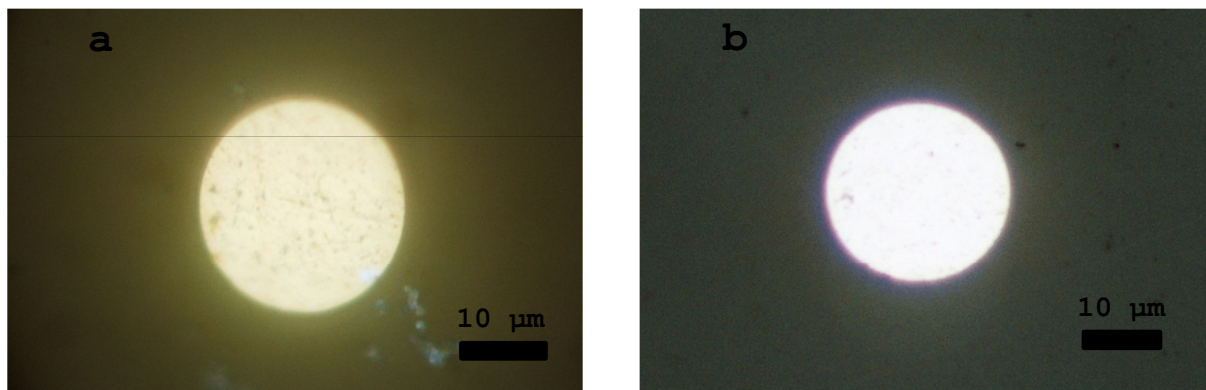


Figura 3.16 Discos “patrones” de Au (a) y Pt (b) ($\phi = 25\mu\text{m}$) sellados en vidrio.

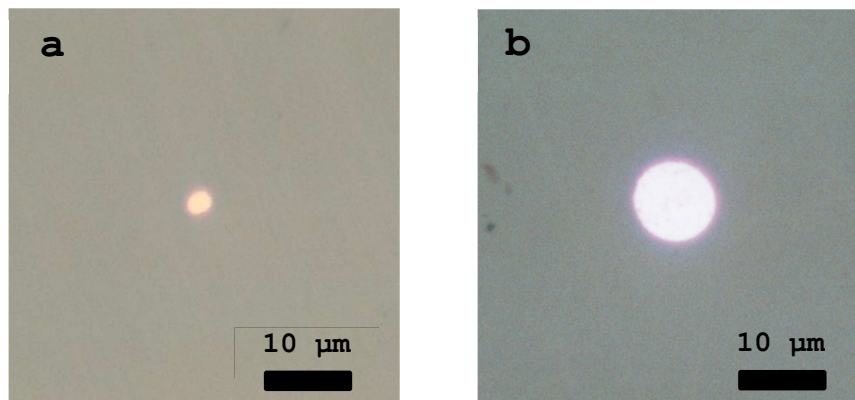


Figura 3.17 Discos pequeños de Au (a) y Pt (b) ($\phi < 25\mu\text{m}$) sellados en vidrio.

Al igual que ocurre en los electrodos con geometría anillo, se utiliza la voltamperometría cíclica en solución de ferroceno metanol para conocer la calidad del ME y tamaño. En este caso la

corriente límite da directamente información de la dimensión principal del electrodo. En las figuras 3.18 se muestran como ejemplos voltamperogramas obtenidos sobre MEs de Pt y Au y el cálculo del diámetro del disco.

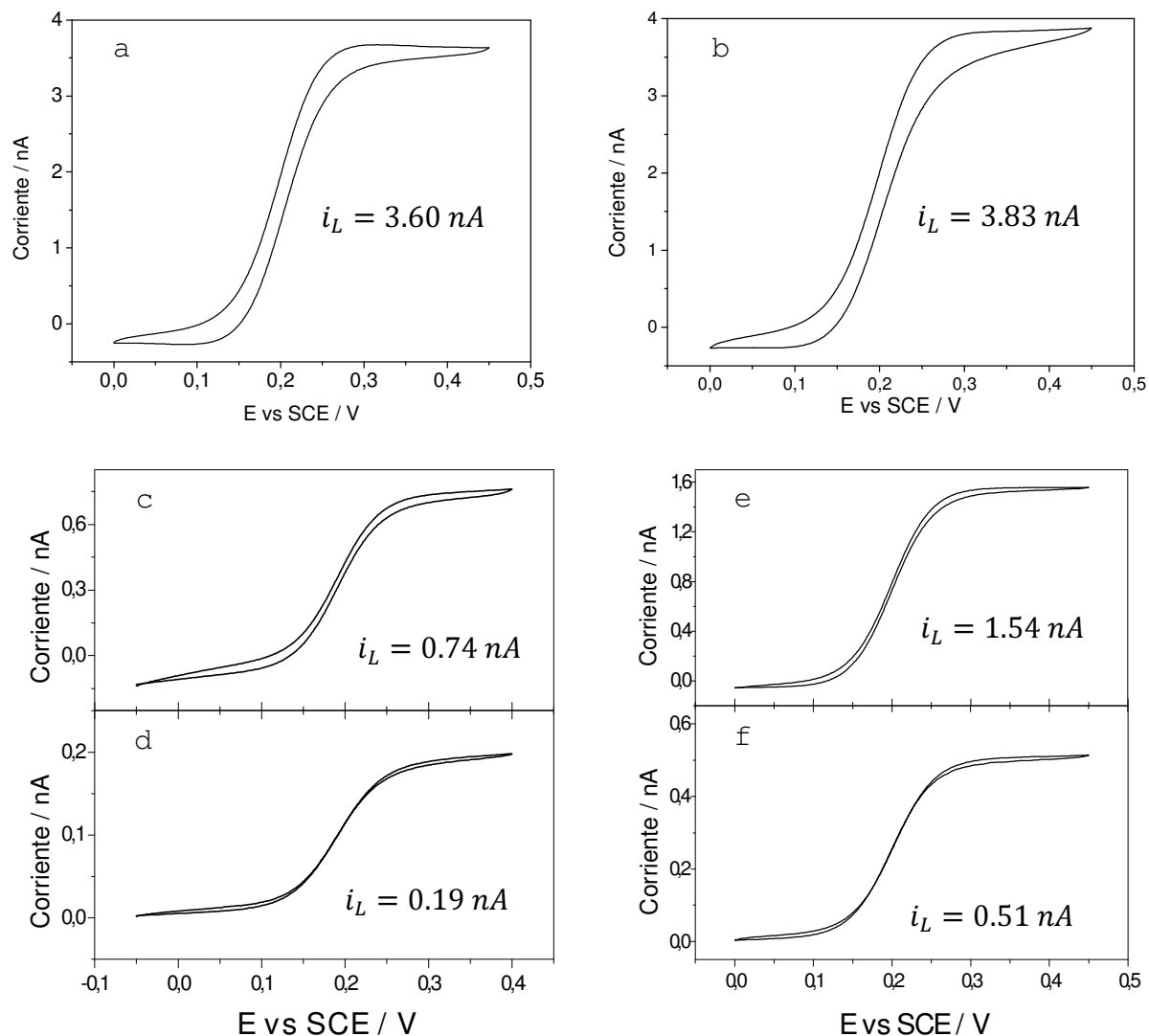


Figura 3.18 Voltamperometría cíclica de MEs: a) disco “patrón” de Pt y b) disco “patrón” de Au ($r_{\text{teórico}} = 25\mu\text{m}$), c) y d) discos pequeños de Pt y, e) y f) discos pequeños de Au. Solución: Ferroceno metanol 1mM - Na_2SO_4 0.1M. Vel. de barrido = 0.05V/s.

De acuerdo con la ec. (3.1), la corriente límite en un disco tiene la siguiente funcionalidad con el radio (r) del mismo:

$$i_L = 4 n F D_{\text{FcMeOH}} C_{\text{FcMeOH}} r \quad (3.1)$$

Siendo, $n = 1$, $F = 96484 \text{ C eq}^{-1}$, $C_{\text{FcMeOH}} = 1 \text{ mM}$ y $D_{\text{FcMeOH}} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [171].

Con lo cual los radios de los MEs de la figura 3.18 son:

Tabla 3.2 Radios calculados a partir de la i_L en FcMeOH 0.1 M para diferentes MEs discos de Au y Pt

Electrodo	i_L / nA	radio / μm
a	3,60	12,27
b	3,83	13,06
c	0,74	2,52
d	0,19	0,65
e	1,54	5,25
f	0,51	1,74

Estos son contrastados con los valores medidos por microscopía óptica. Cuando los electrodos tienen diámetros del orden del micrón o menores es conveniente basarse únicamente en el valor obtenido por voltamperometría cíclica en FcMeOH.

3.3.4 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO ÁCIDO

En las figuras 3.19–3.20 se muestra la respuesta del electrodo en solución de H_2SO_4 0,5M saturada en N_2 . El comportamiento del Au y Pt en estas condiciones está ampliamente estudiado y en ambos casos se observa la respuesta típica de estos materiales, la cual es contrastada con resultados reportados.

El voltamperograma de la figura 3.19 corresponde a un ME “patrón” de Pt (policristalino), tiene la particularidad de que el límite anódico está por encima del que usualmente se utiliza para realizar el testeo del electrodo (1,4 V vs RHE) con el objetivo de mostrar la ventana de potencial en la cual se puede operar. El perfil voltamperométrico es similar al que se puede hallar en la literatura [172], en el mismo se pueden distinguir:

a) $0.05 \text{ V} < E \text{ vs RHE} < 0,4 \text{ V}$: Procesos correspondientes a la electroadsorción de H a partir de H^+ , en sentido catódico, y electrooxidación del H_{ad} (denominados H_{UPD} , por sus siglas en inglés, *under potential deposition*) en sentido anódico.

b) E vs RHE $< 0,05V$: Reacción de evolución o desprendimiento de H_2 (*her, hydrogen evolution reaction*)

c) E vs RHE $> 0,85V$: En sentido anódico, la oxidación de Pt y a E vs RHE $< 0,8V$, sentido catódico, se observa el pico correspondiente a la reducción del óxido generado en el barrido anódico.

d) E vs RHE $> 1,6 V$: evolución de oxígeno (*oer, oxygen evolution reaction*).

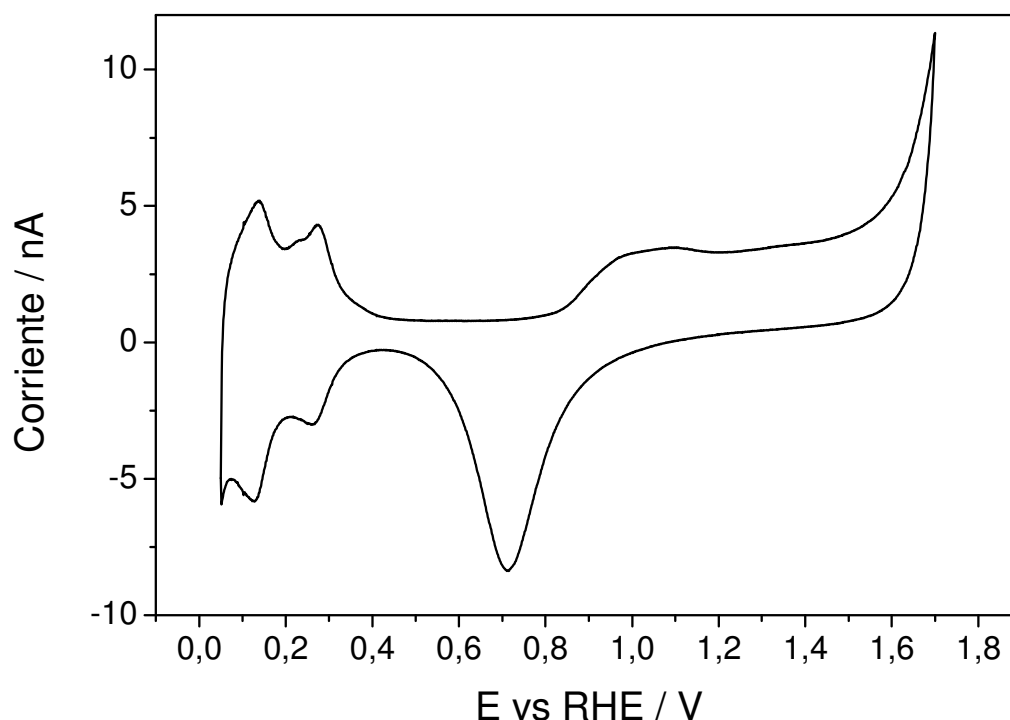


Figura 3.19 Voltamperometría cíclica de un disco “patrón” de Pt ($\alpha = 25\mu m$). Solución de H_2SO_4 0,5M, saturada en N_2 . Vel. de barrido = 0.2 V/s)

El voltamperograma de la figura 3.20 se corresponde a un ME “patrón” de Au (policristalino) y el perfil es similar al que se encuentra en la bibliografía [173]. Tal como en el caso del Pt, el límite anódico se extendió con el objetivo de mostrar todas las características del voltamperograma:

a) E vs RHE $< 0V$: Reacción de evolución o desprendimiento de H_2 (*her, hydrogen evolution reaction*).

b) E vs RHE $> 1,3V$: En sentido anódico, la oxidación de Au y a E vs RHE $< 1,2V$ en sentido catódico se observa un pico

correspondiente a la reducción del óxido que se generó en el barrido anódico.

c) E vs RHE $> 1,9$ V: evolución de oxígeno (*oer*, *oxygen evolution reaction*).

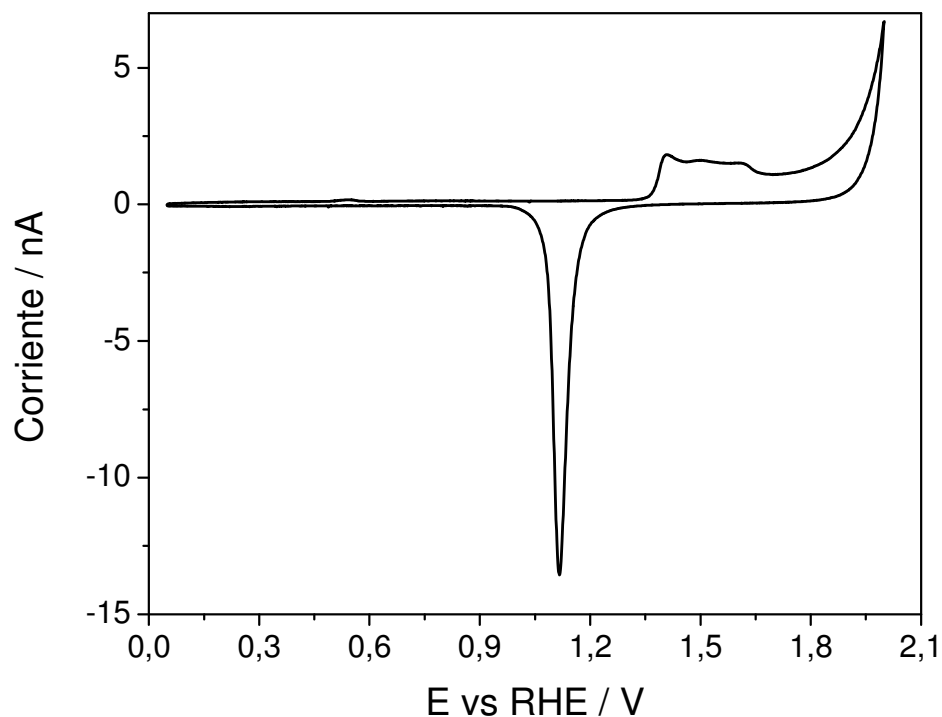


Figura 3.20 Voltamperometría cíclica de un disco “patrón” de Au ($r = 25\mu\text{m}$). Solución de H_2SO_4 0,5M, saturada en N_2 . Vel. de barrido = 0.2V/s

Es necesario conocer los límites en los cuales ocurren estos procesos porque servirán para luego establecer los potenciales a los cuales se someterá el electrodo cuando se realicen las curvas de polarización de la *orr*.

El comportamiento de estos materiales en presencia de oxígeno se muestra en la figura 3.21.

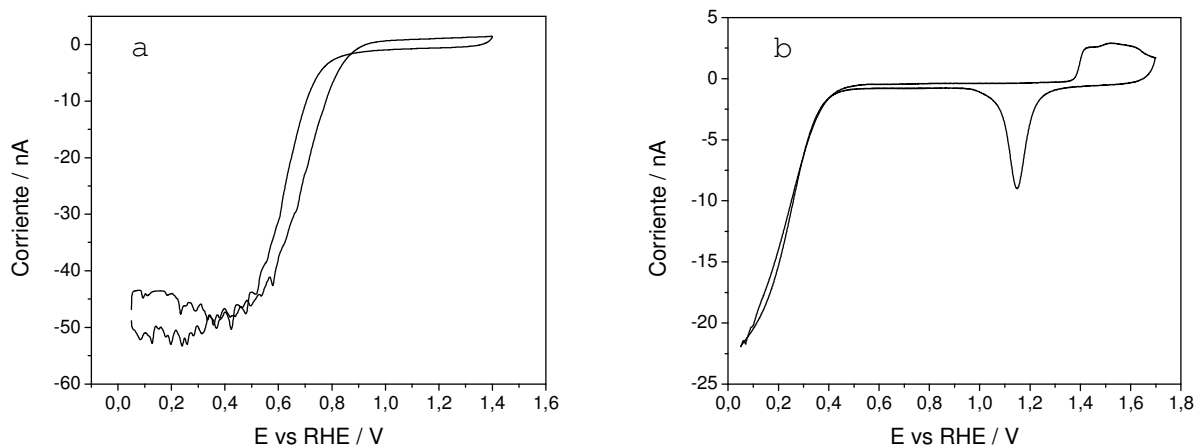


Figura 3.21 Voltamperometría cíclica de un ME disco “patrón” de a) Pt y b) Au. Solución. de H_2SO_4 0,5M, saturada en O_2 . Vel. barrido 0,2 V/s.

En el Pt, la *orr* sigue una ruta de $4 e^-$ (ruta directa), lo que puede apreciarse a través del valor de la corriente límite difusional. La histéresis que se aprecia entre el barrido anódico y el catódico se debe a la formación del óxido, el cuál actúa inhibiendo la reacción a bajos sobrepotenciales; una vez éste es reducido, la corriente se incrementa rápidamente debido a que los sitios activos se liberan. Como se puede apreciar, el valor de potencial por el cuál comienza el Pt a reducir O_2 , cuando la superficie está libre de óxido, es $\sim 1-0,95\text{V}$ vs RHE, es decir que $\eta \approx 0,3\text{ V}$. El “ruido” que presenta la curva es debido a que el burbujeo perturba el transporte de masa del $\text{O}_{2(\text{dis})}$ hacia el electrodo, lo cual se acentúa cuanto mayor sea el tamaño del electrodo. Una manera de minimizar este efecto es detener el burbujeo durante la medición, manteniendo una atmósfera de O_2 (alimentando O_2 directamente a la fase gaseosa, ver figura 2.1).

En el caso del Au, se observa que la *orr* se da a valores mucho más catódicos que en el Pt, a un potencial menor a 0,4 V vs RHE ($\eta > 0,8\text{ V}$). Por otra parte la i_L alcanzada en este caso corresponde a un proceso de transferencia de $2 e^-$ (ruta indirecta). Es importante aclarar que los MEs de Au recién

preparados requieren prolongadas experiencias en solución de H₂SO₄ saturado en O₂ antes de que la respuesta sea constante; es por ello que previo a cualquier experiencia utilizando MEs de Au se dejó ciclando en estos dominios de potencial a vel. 0.2 V s⁻¹ hasta obtener un perfil voltamperométrico invariable (lo que usualmente lleva alrededor de una hora). Esta activación en MEs de Au es vital para poder asegurar buena reproducibilidad en los resultados.

Si tenemos en cuenta que en una solución de H₂SO₄ 0.5M saturada en oxígeno, a presión de 1 Atm y temperatura ambiente, el coeficiente de difusión y concentración de oxígeno disuelto son iguales a [174]:

$$D_{O_2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$C_{O_2} = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Podemos calcular, de igual manera que se realizó con la voltamperometría cíclica en FcMeOH, el radio del electrodo (usando n = 4 para Pt y n = 2 para Au):

Tabla 3.3 Radios calculados a partir de la i_L de la orr para MEs discos "patrones" de Au y Pt

Electrodo	i_L / nA	radio / μm
a	48,00	15,42
b	22,00	14,14

Los valores están un poco sobrestimados respecto a los calculados en ferroceno y medidos por microscopía óptica, y posiblemente se deban a variaciones en los valores de coeficiente difusional para el oxígeno. Como criterio general se utilizará el valor de radio calculado a partir de la voltamperometría cíclica en ferroceno metanol (corroborado con la micrografía, siempre que el electrodo no sea demasiado pequeño).

3.3.5. DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL

Tal como se describió en el apartado 2.6.2.2, se ejemplifica a continuación en qué consiste la medida del área superficial para MEs de Pt y Au.

La figura 3.22 muestra un voltamperograma de Pt en la región en donde ocurre la electroadsorción de H_{ad} a partir de H^+ , en sentido catódico y la electrooxidación de H_{ad} , en sentido anódico; la zona sombreada representa la carga asociada al proceso de electroadsorción de H (la cual está afectada por la velocidad de barrido). Notar que se sustrae la doble capa capacitiva (proceso no faradaico).

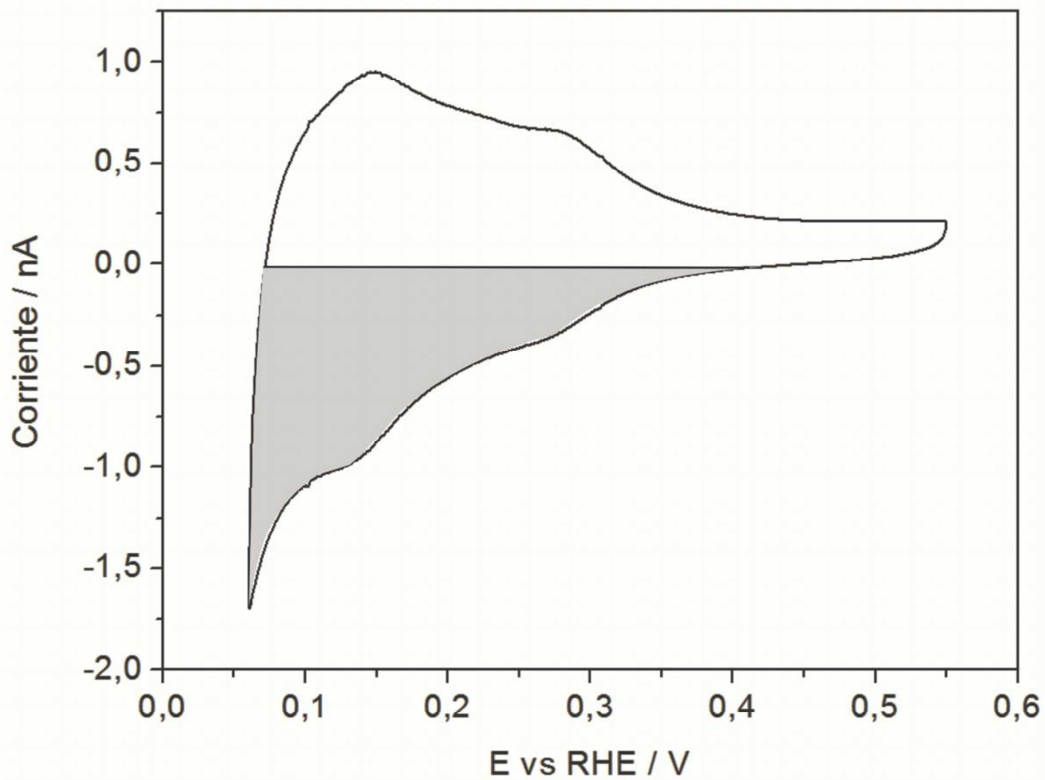


Figura 3.22 Voltamperometría cíclica de un ME disco "patrón" de Pt en solución. H_2SO_4 0,5M, saturada en N_2 . Vel. barrido 0,05 V/s. La zona sombreada representa la carga asociada a la electroadsorción de H.

De acuerdo con la ecuación 2.5, la carga asociada al proceso de electroadsorción para este electrodo es:

$$Q = \frac{1}{v} \cdot \int_{E_i}^{E_f} i dV = \frac{1}{0,05V/s} 1,75 \cdot 10^{-10} \frac{C}{s} V = 3,5 \cdot 10^{-10} C$$

Con lo cual, el área real es:

$$A_{real} = \frac{Q}{Q_i \cdot \theta} = \frac{3,5 \cdot 10^{-10} C}{2,1 C/m^2 \cdot 0,93} = 1,79 \cdot 10^{-9} m^2$$

Teniendo en cuenta que el radio del electrodo, determinado por la i_L en ferroceno metanol (contrastada el radio obtenido por micrografía), es de 12,27 μm , el área geométrica del disco es:

$$A_{geo} = 5,067 \cdot 10^{-10} m^2$$

Con lo cual el factor de rugosidad es:

$$f_r = \frac{A_{real}}{A_{geo}} = 3,53$$

Repitiendo esto para un conjunto de MEs disco de Pt de diferentes tamaños (tabla 3.4), vemos que el factor de rugosidad, para los MEs testeados tiene un valor medio de aproximadamente 5,5. Debido a la dispersión en los valores de factor de rugosidad, es importante en cada experiencia realizada conocer el valor exacto del factor de rugosidad del electrodo que se está utilizando. Como se verá más adelante, siempre y cuando el factor de rugosidad sea bajo (se tomará como criterio $f_r < 5$), este puede aproximarse a la unidad sin afectar en gran medida el análisis cinético.

Tabla 3.4 Valores de factor de rugosidad para un conjunto de MEs de Pt. Los primeros 5 fueron sellados en vidrio, mientras que los últimos 2 fueron sellados en acrílico.

Electrodo	Radio (μm)	A_{geo} (m^2)	A_{real} (m^2)	f_r
ADV-Pt-B2	4.82	7,30E-11	2,04E-10	2,79
ADV-Pt-B3	4.98	7,79E-11	9,40E-11	1,21
ADV-Pt-B4	2.35	1,73E-11	1,58E-10	9,17
ADV-Pt-C5	3.53	3,92E-11	3,79E-10	9,66
ADV-Pt-C7	5.46	9,37E-11	8,10E-10	8,64
ME-Acricol1	14.29	6,42E-10	2,21E-09	3,44
ME-Acricol7	15.10	7,16E-10	3,04E-09	4,24

En el caso del Au, como se menciona en el apartado 2.6.2.2 una opción es la medición del pico de reducción del óxido generado en un barrido cíclico controlando el potencial anódico de tal forma que se genere una monocapa de óxido. La carga

asociada a la reducción de esa monocapa es la que brindará información respecto del área real del electrodo y junto con la experiencia en ferroceno metanol, el factor de rugosidad. Se muestra en la figura 3.23 la experiencia en H₂SO₄ para calcular el f_R para un ME "patrón" de Au.

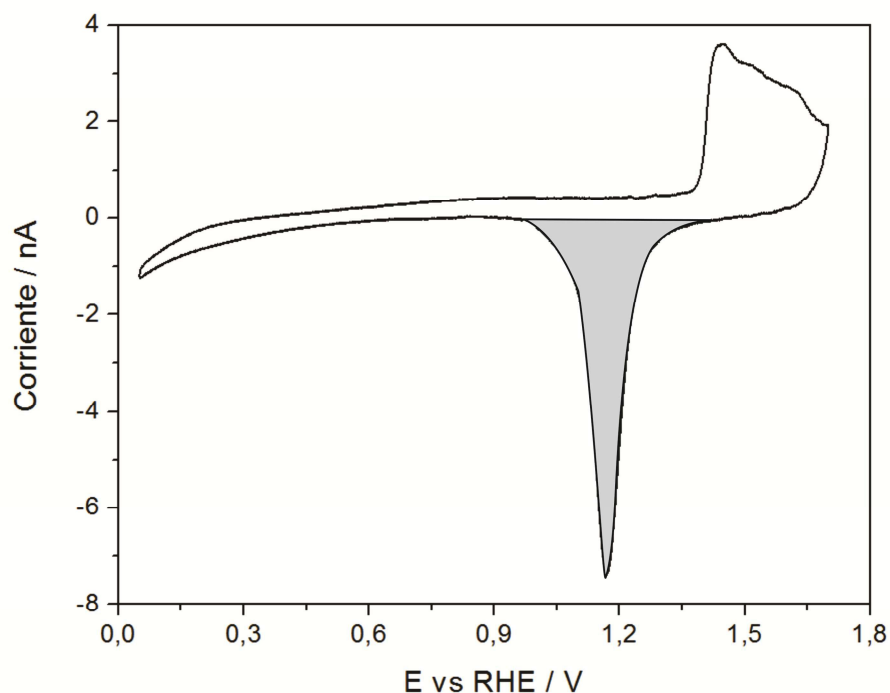


Figura 3.23 Voltamperometría cíclica de un ME disco de Au en H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂, vel. de barrido 0,2V/s. El área sombreada, afectada por la vel. de barrido, representa la carga asociada a la reducción de una monocapa de óxido.

De acuerdo con la ecuación 2.5, la carga asociada al proceso de reducción del óxido para este electrodo es:

$$Q = \frac{1}{v} \cdot \int_{E_i}^{E_f} i \, dV = \frac{1}{0.2V/s} 9,71 \cdot 10^{-10} \frac{C}{s} V = 4,8 \cdot 10^{-9} C$$

Con lo cual, el área real es:

$$A_{real} = \frac{Q}{Q_i \cdot \theta} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9} C}{3,9 C/m^2} = 1,245 \cdot 10^{-9} m^2$$

Teniendo en cuenta que el radio del electrodo, determinado por la i_L en ferroceno metanol (contrastada el radio obtenido por micrografía), es de 12,29 μ m, el área geométrica del disco es:

$$A_{geo} = 4,74 \cdot 10^{-10} m^2$$

Con lo cual el factor de rugosidad es:

$$f_r = \frac{A_{real}}{A_{geo}} = 2,62$$

En este caso se utilizó como vel. de barrido 0,2V/s; sin embargo como puede apreciarse de la tabla 3.5, la vel. de barrido no modifica este resultado y al ser más sensible la experiencia a velocidades mayores, para electrodos muy pequeños puede resultar más conveniente utilizar una velocidad de barrido no tan bajas para hacer este tipo de mediciones.

Tabla 3.5 Area y factor de rugosidad del ME “patrón” de Au a diferentes velocidades de barrido.

Vel. Barrido (V s ⁻¹)	A _{real} (m ²)	f _R
50	1,07E-09	2,26
100	1,23E-09	2,60
200	1,25E-09	2,63
500	1,08E-09	2,27

Tal como se realizó con el Pt, se evaluaron varios MEs de Au pulido, determinándose un valor medio del factor de rugosidad para éstos que está entre aprox. 3-5, similar al valor medio obtenido para Pt.

3.4 Preparación de MEs disco de Pd, Rh, Ir y Ru

Aprovechando la poca actividad del Au frente a la *orr* a bajos sobrepotenciales, se utilizó como material soporte de otros metales a MEs disco de Au. La idea es cubrir la totalidad del disco con uno de los metal noble a estudiar: Pd, Rh, Ir y Ru. Se pretende que el depósito sea lo más uniforme y liso posible para no modificar mucho la geometría del disco y poder seguir utilizando las mismas expresiones que si se tratase de un disco del material que se deposita sobre el Au. Si bien en principio un cubrimiento total permitiría que también pueda utilizarse Pt como sustrato, se prefiere evitar la presencia del mismo ya que si al menos una parte del electrodo queda expuesta,

la respuesta de este material, al ser muy buen electrocatalizador para la orr, conduciría a conclusiones erróneas.

3.4.1. CONDICIONES DE ELECTRODEPOSICIÓN

Los discos de Pd, Rh, Ir y Ru fueron todos preparados por técnicas de electrodeposición, en el caso del Pd y Rh simplemente aplicando un potencial constante, mientras que para el Ir y Ru una técnica de electrodeposición pulsante.

Para seleccionar el potencial en el cual se realizará el electrodepósito, es conveniente realizar una experiencia exploratoria que consiste primero en realizar una voltamperometría de barrido lineal o voltamperometría cíclica, a una velocidad de barrido lenta (por ej. 50mV/s), partiendo de un potencial anódico (lo principal es asegurarse de que no ocurra electrodeposición), yendo en sentido catódico. De esta manera podemos ver a partir de qué potencial comienza a ocurrir el proceso de electrodeposición y tener una idea de la velocidad con la que sucede el mismo.

Luego se realizan una serie de experiencias bajo diferentes condiciones de electrodeposición. En el caso de electrodeposición potenciostática las variables que se controlan son el potencial y el tiempo de electrodeposición, mientras que en los casos en que se utiliza electrodeposición pulsada se pueden modificar el potencial catódico o anódico de cada pulso así como también los tiempos de los mismos (frecuencia de la onda cuadrada) y la cantidad de pulsos que se le aplicará al electrodo; ambos métodos son, además función de la composición y concentración de la solución empleada y por supuesto los resultados exploratorios, de manera rigurosa, también son función del tamaño del electrodo, es por ello que para la exploración siempre se emplean discos patrones de Au (ya que al ser conocido el radio $r = 12.5 \mu\text{m}$ la experiencia es más reproducible). En todos los casos la exploración de las

condiciones de electrodeposición tienen un mismo objetivo: la obtención de electrodepósitos con factores de rugosidad bajos y que no modifiquen la geometría disco del ME. Esto se verifica al realizar la caracterización de los mismos siguiendo los mismos pasos que se realizaron para caracterizar los MEs de Pt y Au. Es decir, cada electrodepósito se visualiza por microscopía óptica y se realiza voltamperometría cíclica en ferroceno metanol y en ácido sulfúrico saturado en N_2 . Toda esta información posibilita, para cada metal, seleccionar las condiciones que hayan resultado más favorables para realizar los mismos (no se descarta la posibilidad de que existan condiciones más favorables, inclusive éstas son también función del tamaño del electrodo).

Es importante remarcar que al intentar obtener electrodepósitos que cubran el sustrato pero que a su vez no crezcan mucho en volumen puede ocurrir que éstos tengan cubrimientos inclusive menor a la unidad, si esto ocurre no representa un mayor inconveniente ya que en primer lugar el sustrato es prácticamente inerte hacia la *orr* a los potenciales de interés, por lo que si se puede determinar el área real del electrodo, ésta constituye información suficiente para poder realizar el tratamiento cinético de la *orr* (tal como se verá en el siguiente capítulo).

3.4.2. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL

La microscopía óptica permite visualizar, a grandes rasgos, la calidad del electrodepósito. Es una herramienta básica en el sentido que sólo aporta información cualitativa, de todas formas sirve como base para tener una idea de las características morfológicas del electrodepósito. El hecho de que todos los metales que se electrodepositan sobre Au son de tonalidades plateadas, genera un contraste que ayuda mucho a poder visualizar cómo es el electrodepósito. Esta técnica es muy útil como herramienta de descarte para aquellos casos en el que el

depósito crece mucho en volumen, abarca un área mucho mayor que el disco del sustrato o bien es muy rugoso (ver figura 3.24). Todas estas características pueden verse a través de una micrografía y constituyen un elemento de rápido acceso para desechar determinadas condiciones de electrodeposición. Como ejemplos, la figura 3.24 muestra micrografías obtenidas de diferentes electrodepósitos defectuosos.

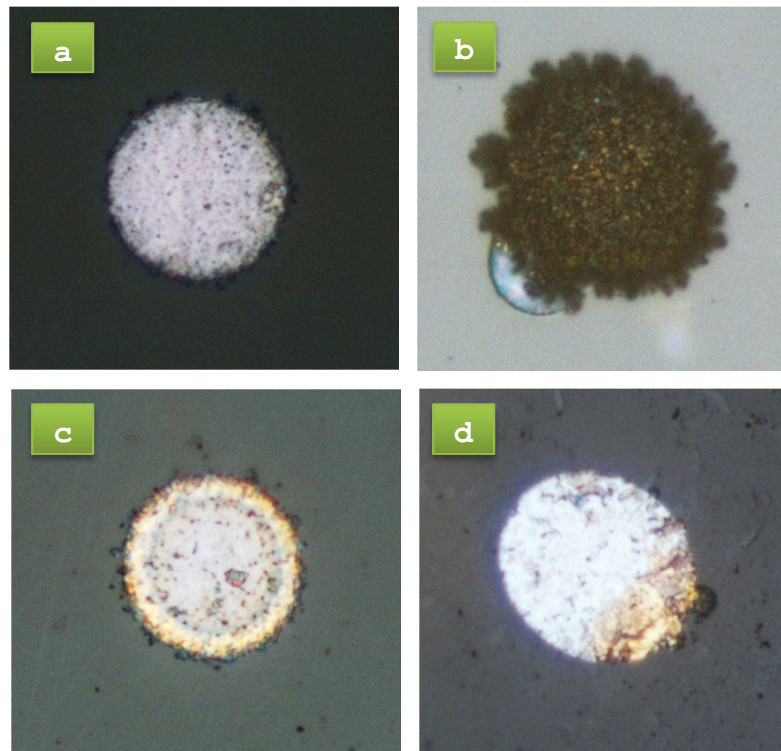


Figura 3.24 Micrografías de MEs “patrones” de Au con diferentes electrodepósitos defectuosos: a) Ir , b) Pd , c) Rh y d) Ru.

Las imágenes que se encuentran en la figura 3.25 corresponden a electrodepósitos de Rh, sobre un ME patrón de Au, que se realizaron bajo diferentes condiciones experimentales. No se visualizan defectos importantes (salvo tal vez en la micrografía a) en cuanto a las características básicas que se buscaban y por ello se prosiguió con ellos a realizar las demás caracterizaciones.

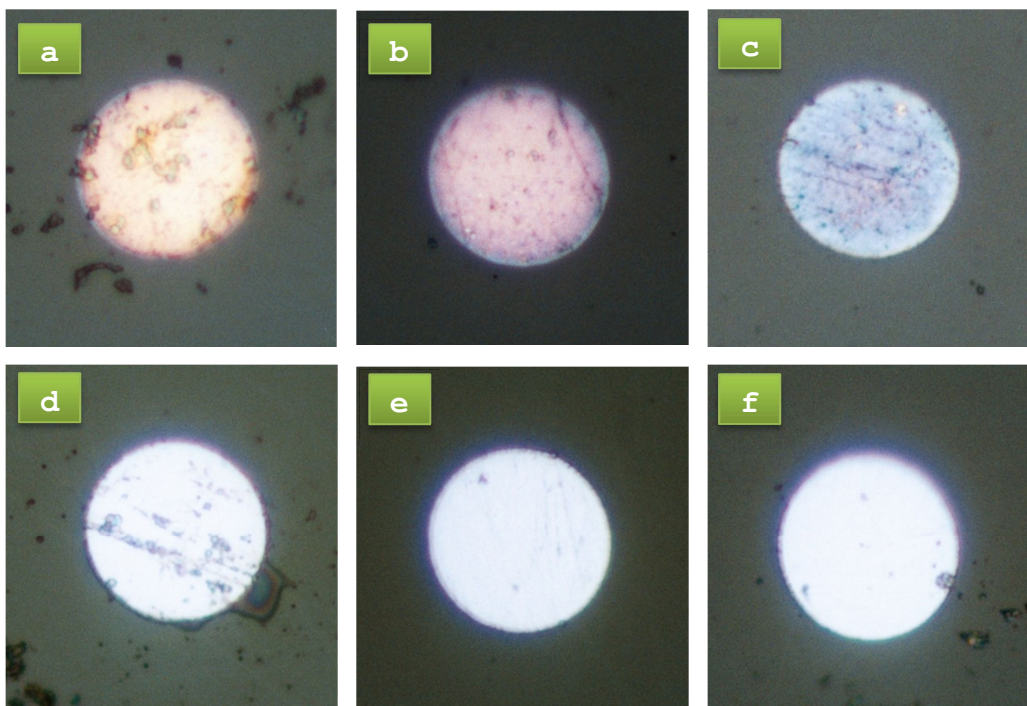


Figura 3.25 Micrografías de MEs “patrones” de Au con electrodepósitos de Rh bajo diferentes condiciones experimentales: a) $E = -25\text{mV}$, $t = 2,5\text{ min}$, b) $E = 0\text{ mV}$, $t = 5\text{ min}$, c) $E = 0\text{ mV}$, $t = 10\text{ min}$, d) $E = -25\text{ mV}$, $t = 10\text{ min}$, e) $E = -50\text{ mV}$, $t = 10\text{ min}$, f) $E = -75\text{ mV}$, $t = 10\text{ min}$ (E vs SCE)

Esto mismo se realiza para los otros metales a electrodepositar. Estos resultados no se incluyen aquí para no resultar demasiado reiterativo.

La caracterización por medio de ferroceno metanol cumple el mismo objetivo que se vio para MEs anulares. El perfil del voltamperograma en FcMeOH brinda información respecto de la calidad del electrodepósito, algunas de las características que se buscan son:

- La corriente límite debería tener un valor prácticamente igual a la del sustrato sin cubrir, lo que en principio indicaría que el electrodo no aumentó su tamaño.
- La doble capa debería ser muy pequeña, ya que un aumento en la misma es señal de que el electrodo es rugoso.

- Que no se vea un efecto resistivo (inclinación en el voltamperograma). Esto sería una señal de mal contacto entre sustrato y metal electrodepositado.
- Voltamperograma constante con los barridos. Si los mismos van variando a lo largo de los barridos es una señal de que hay una variación en la superficie del electrodo o bien se va filtrando solución en el electrodepósito, lo que produce una modificación del perfil potenciodinámico en el tiempo (esto puede ocurrir si, por ejemplo, el depósito es muy poroso).

Se muestra en la figura 3.26 ejemplos de la electrodeposición de Pd sobre un “patrón” de Au modificando el tiempo de deposición. En este caso se observa que tiempos menores a 30 s todavía generan buena respuesta en FcMeOH. La selección final de la condición de electrodeposición adecuada viene dada cuando se realiza la determinación del área real y factor de rugosidad del depósito.

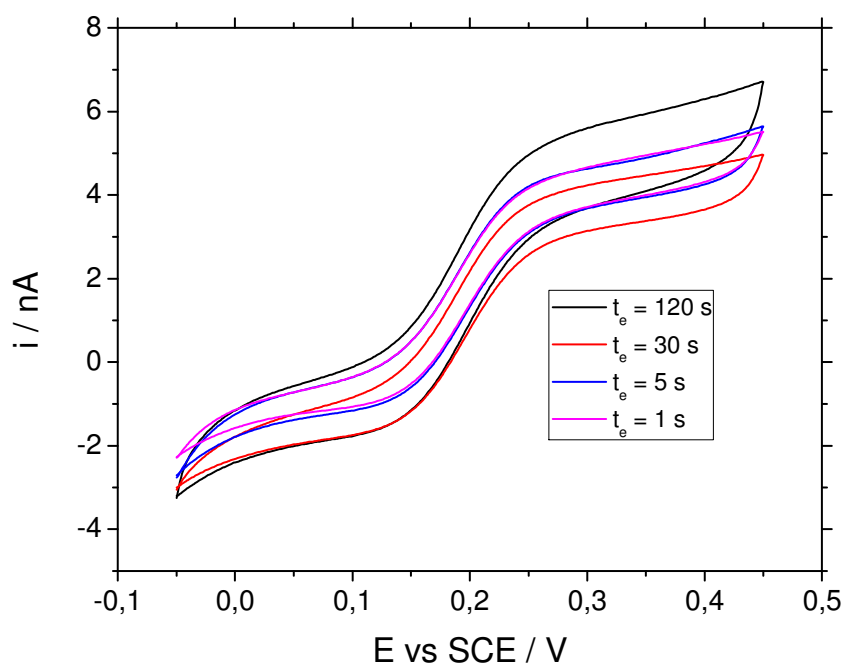


Figura 3.26 Ejemplos de voltamperogramas en FcMeOH 1mM, KCl 0.2M como electrolito soporte obtenidos en electrodeposiciones de Pd sobre MEs “patrones” de Au a $E = -200$ mV vs SCE, utilizando diferentes tiempos de electrodeposición ($t_e = 1, 5, 30$ y 120 s)

Esta misma exploración de las condiciones óptimas de electrodeposición para obtener electrodos con las propiedades buscadas se realizó para cada uno de los metales a electrodeponer, es decir, Rh, Pd, Ir y Ru. Las condiciones óptimas para cada uno de estas electrodeposiciones están descritas en el ítem 2.6.1.4 y para que no resulte demasiado reiterativo no se incluyen aquí.

3.4.3. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO

Cumple el mismo objetivo que en el caso de los electrodos de Au y Pt. El perfil del voltamperograma es un claro indicativo de la calidad del electrodepósito, permite determinar el área real del electrodo y además puede permitir tener una idea, aunque cualitativa y un tanto vaga, del cubrimiento del mismo (esto sólo en el caso de que se atisben características del voltamperograma del sustrato).

3.4.3.1. MICROELECTRODOS DE RODIO

La figura 3.27 muestra un voltamperograma cíclico correspondientes al electrodepósito de Rh que reunió las mejores características pretendidas para luego ocupar en la orr. Las condiciones de electrodeposición fueron $E = -25$ mV vs SCE y $t = 2,5$ min. El perfil voltamperométrico es similar al reportado en la literatura [175-177].

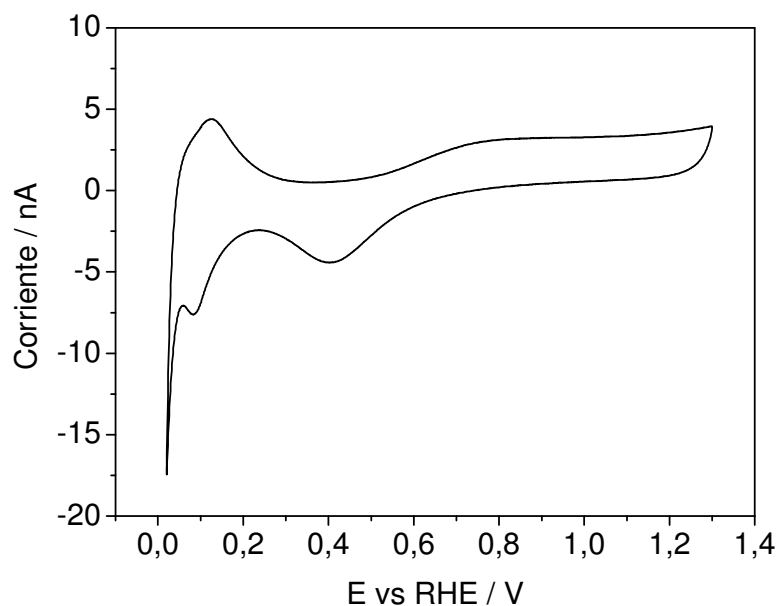


Figura 3.27 Voltamperograma de un ME disco de Rh electrodepositado sobre un disco patrón de Au. Scion. H_2SO_4 0,5 M saturada en N_2 , vel. de barrido 0,2V/s.

Calculando el área real para este electrodo como se describe en el Capítulo II, se obtiene un factor de rugosidad de 3,47.

$$A = 1,112 \cdot 10^{-10} \text{ A.V}$$

$$Q = 2,224 \cdot 10^{-9} \text{ C}$$

$$A_{\text{real}} = 1,705 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \Rightarrow f_R = 3,47$$

3.4.3.2. MICROELECTRODOS DE IRIDIO

En este caso las mejores condiciones encontradas son utilizando $E_{\text{cat}} = -0,6\text{V vs SCE}$, $E_{\text{an}} = 0.2\text{V vs SCE}$, $t_{\text{pulso}} = 0,5\text{ms}$, $N_{\text{pulsos}} = 5 \cdot 10^5$. El voltamperograma correspondiente a un ME patrón de Au con Ir electrodepositado se muestra en la figura 3.28, cuyo perfil voltamperométrico es similar al reportado en la literatura [151,178,179].

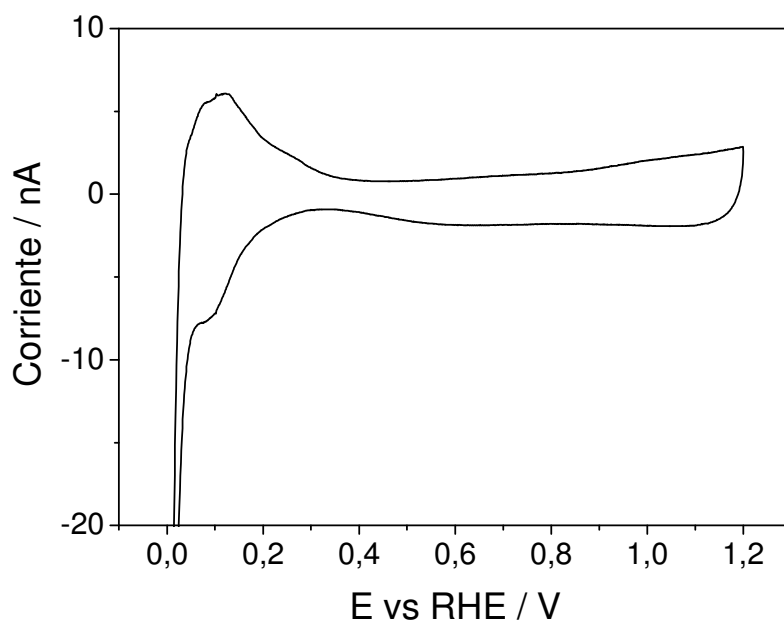


Figura 3.28 Voltamperograma de un ME disco de Ir electrodepositado sobre un disco patrón de Au. Solución. H_2SO_4 0,5 M saturada en N_2 , vel. de barrido 0,2V/s.

El cálculo del área, asumiendo al área geométrica establecida a partir de la determinación del radio por la técnica de caracterización en FcMeOH, da como factor rugosidad 3,82.

$$A = 5,32 \cdot 10^{-10} \text{ A.V}$$

$$Q = 2,66 \cdot 10^{-9} \text{ C}$$

$$A_{\text{real}} = 1,877 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \Rightarrow f_R = 3,82$$

3.4.3.3. MICROELECTRODOS DE PALADIO

Las condiciones encontradas más favorables son utilizando como parámetros de electrodeposición, $E = -0,2\text{V vs SCE}$, $t = 5\text{s}$. El voltamperograma correspondiente a un ME patrón de Au con Pd electrodepositado se muestra en la figura 3.29, cuyo perfil voltamperométrico se asemeja a resultados reportados en la literatura [180-184].

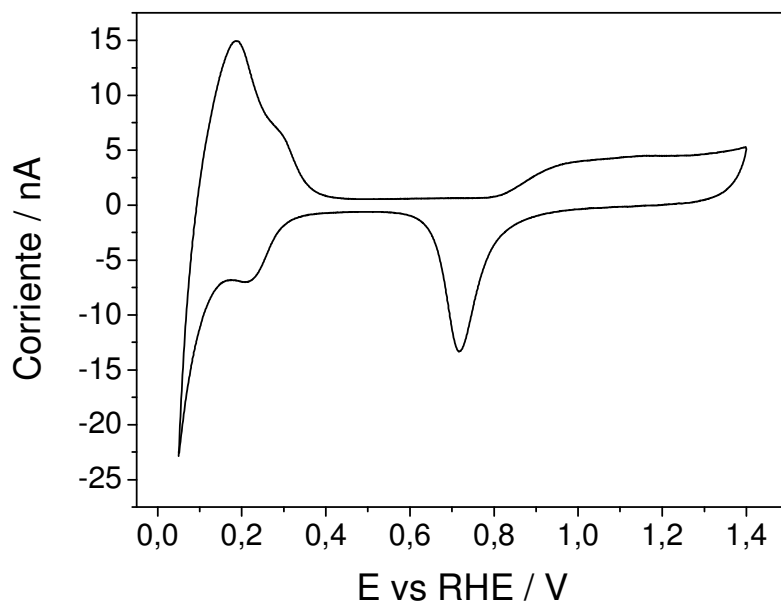


Figura 3.29 Voltamperograma de un ME disco de Pd electrodepositado sobre un disco patrón de Au. Solución. H_2SO_4 0,5 M saturada en N_2 , vel. de barrido 0,2V/s.

El cálculo del área, sumado al área geométrica establecida por la técnica de caracterización en FcMeOH dan como factor rugosidad 3,22.

$$A = 3,99 \cdot 10^{-10} \text{ A.V}$$

$$Q = 7,98 \cdot 10^{-9} \text{ C}$$

$$A_{real} = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \Rightarrow f_R = 3,22$$

3.4.3.4. MICROELECTRODOS DE RUTENIO

Las condiciones encontradas más favorables son utilizando como parámetros de electrodeposición, $E_{cat} = -0,65\text{V}$ vs SCE, $E_{an} = 0.2\text{V}$ vs SCE, $t_{pulso} = 0,5\text{ms}$, $N_{pulsos} = 5 \cdot 10^5$. El voltamperograma correspondiente a un ME patrón de Au con Ru electrodepositado se muestra en la figura 3.30 y la respuesta es comparable a la que se encuentra en la literatura [185].

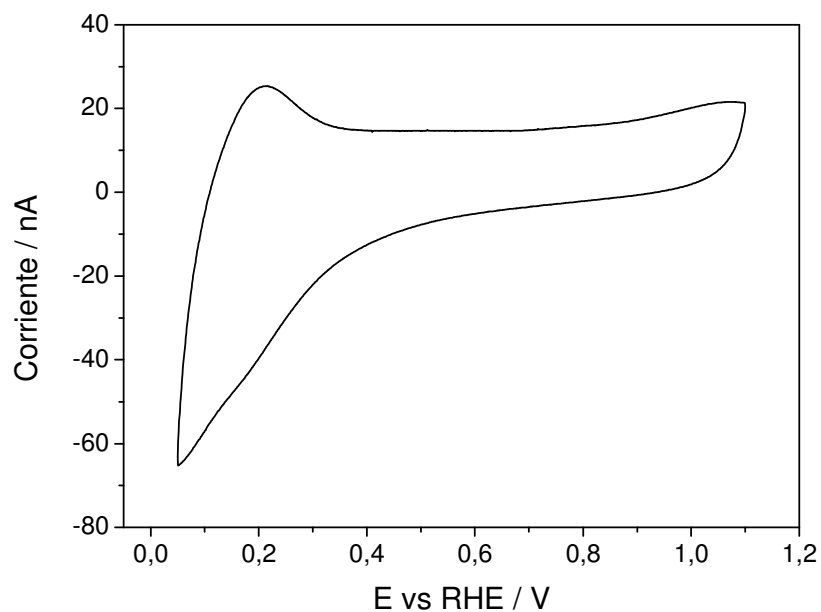


Figura 3.30 Voltamperograma de un ME disco de Ru electrodepositado sobre un disco patrón de Au. Solución. H_2SO_4 0,5 M saturada en N_2 , vel. de barrido 0,2V/s.

En este caso el cálculo del área real se hace, tal como se explicó en el Capítulo II, a través de la carga asociada a la deposición a subpotencial (UPD) de Cu. La figura 3.31 muestra la respuesta de Cu_{UPD} junto con la respuesta del *background*, que se logra realizando la misma experiencia en la solución de H_2SO_4 0.5 M pero en ausencia del ion Cu^{2+} . Al sustraer la respuesta del *background* e integrar la curva se obtiene una carga asociada al proceso de electrooxidación del Cu depositado a Cu^{2+} .

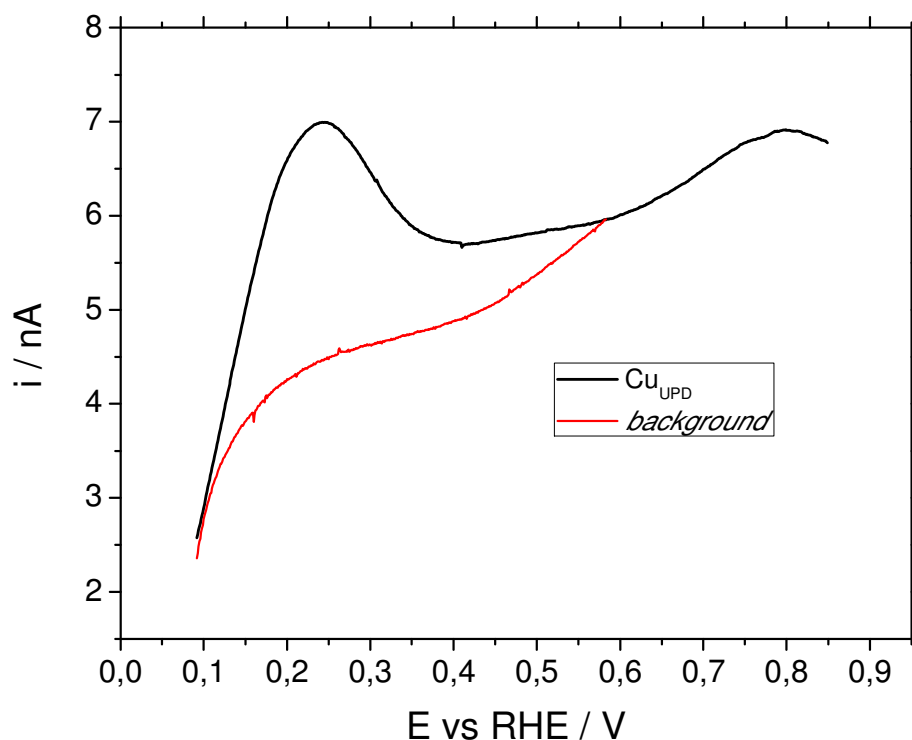


Figura 3.31 Determinación UPD (deposición a subpotencial) de Cu. En atmósfera saturada de N_2 y solución de 5mM $CuSO_4$ en H_2SO_4 0.5 M; se mantiene el potencial a 0.3 V vs RHE por 60 s y luego se realiza una voltamperometría de barrido lineal $v = 50$ mV/s hasta 0.85 V, $\theta = 1$, $Q_{Cu} = 420 \mu C/cm^2$ [155].

El cálculo del área, sumado al área geométrica estimada por la técnica de caracterización en FcMeOH, dan como factor rugosidad 1,74.

$$A = 2,13 \cdot 10^{-10} A \cdot V$$

$$Q = 7,98 \cdot 10^{-9} C$$

$$A_{real} = 1,02 \cdot 10^{-5} cm^2 \Rightarrow f_R = 1,74$$

Los factores de rugosidad expuestos en esta sección para electrodepósitos en MEs disco son ejemplos ilustrativos de los valores encontrados bajo las mejores condiciones experimentales halladas para llevar a cabo el electrodepósito. De cualquier forma, f_R es un parámetro que debe ser calculado para cada ME ya que en este tipo de experiencias la reproducibilidad no es muy buena. Sin embargo, a los fines de obtener bajos factores de

rugosidad (por debajo de 5), las condiciones de electrodeposición descritas para cada material cumplen con tal cometido.

3.5. Preparación de ENPs de Pt, Pd y Rh sobre MEs disco de Au

La preparación de los discos de Au ya ha sido explicada en el ítem 3.3, mientras que los cuidados relativos a la limpieza de los blancos metálicos para *sputtering* se explicó en el Capítulo II.

En este tipo de electrodos no es factible utilizar las mismas técnicas que se describieron para discos y anillos micrométricos debido al tamaño del orden de las decenas de nanómetros que tienen las nanopartículas del ensamble. Si los tiempos de *sputtering* son muy elevados algunas de las técnicas empleadas para los MEs de geometría disco pueden utilizarse pero en la gran mayoría de los casos esto no es posible.

3.5.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA EN FERROCENO METANOL

Por los motivos que se mencionaron antes, aquí no se puede caracterizar por microscopía óptica y voltamperometría en ferroceno metanol más que para conocer las características del sustrato que hace de soporte de las nanopartículas (NP).

Sólo en el caso en el que los tiempos o corrientes de *sputtering* sean muy elevados cobra importancia la voltamperometría en FcMeOH, ya que cuando la densidad superficial de partículas es muy elevada puede ocurrir que éstas empiecen a interconectarse entre unas y otras y, como el *sputtering* se realiza sobre electrodo + material de sellado, si llegase a ocurrir se podría detectar rápidamente en la respuesta en FcMeOH (aumento significativo en la corriente límite difusional y un marcado efecto resistivo).

3.5.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO

Nuevamente depende de la cantidad de partículas depositadas por *sputtering* que pueda aportar a la caracterización del electrodo el comportamiento del mismo en H_2SO_4 . Sin embargo, al ser esta técnica muy sensible a la actividad electrocatalítica del material frente, por ejemplo, la *her* o la *orr*, permite evidenciarse diferencias con el sustrato aun cuando los tiempos o corrientes de *sputtering* no son tan elevados (contrario a lo que ocurre con el FcMeOH). La figura 3.32 muestra como ejemplo la curva de polarización del ME de Au previo y después de un *sputtering* de Pt a 10mA, 30s.

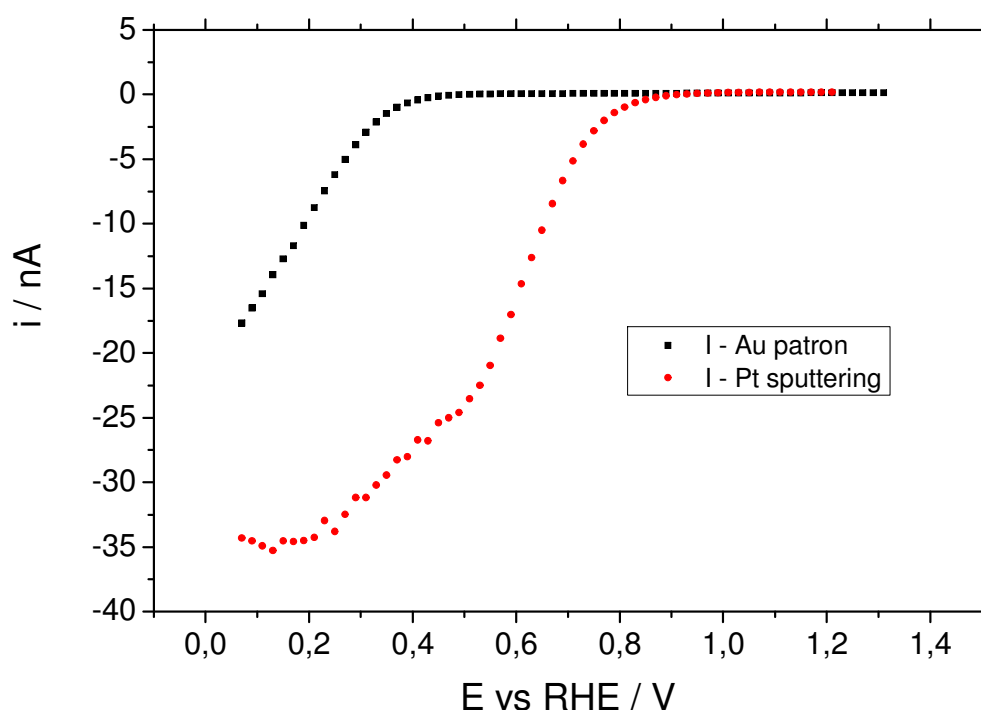


Figura 3.32 Curva de polarización para la *orr* en un ME de Au patrón y uno con *sputtering* de Pt ($i_{\text{sputtering}} = 10$ mA, $t_e = 30$ s).

Cabe aclarar aquí que para ENPs de Rh y Pd principalmente, cuando se evalúa la respuesta de estos electrodos frente a la *orr*, se necesita ciclar estos electrodos repetidas veces hasta que la respuesta se estabiliza. Generalmente los ENPs de estos

materiales son relativamente inactivos ni bien se los evalúa en solución H_2SO_4 0.5 M saturada en O_2 y se requiere ciclar por 1-2 horas entre 0.05 y 1.2 V vs RHE, vel. de barrido de 0.1 V s^{-1} , hasta obtener una respuesta constante.

3.5.3 DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL

La medición del área real en ensambles de nanopartículas es difícil de llevar a cabo cuando los factores de área activa (f_{aa}) son muy bajos. Por ejemplo, en el caso del Pt, si $f_{aa} < 0.5$ no es posible cuantificar de manera precisa la contribución pseudocapacitiva del hidrógeno adsorbido sobre Pt mediante voltamperometría cíclica [186]. Es por ello que en ciertas circunstancias es mejor recurrir a otras técnicas, como ser *stripping* de CO (ver Capítulo II).

La figura 3.33 muestra un voltamperograma de un ENPs de Pt sobre un disco patrón de Au. Para este tiempo y corriente de *sputtering* se define un buen voltamperograma en ácido sulfúrico y en este caso se podría medir el área a partir de respuesta pseudocapacitiva de electroadsorción de H. Sin embargo para tiempos más pequeños la respuesta del *background* agrega mucho error en la medida.

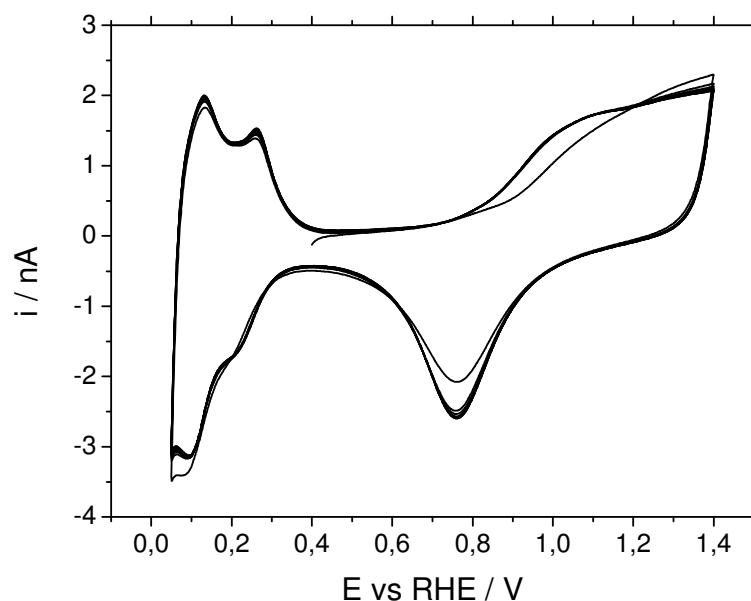


Figura 3.33 Voltamperometría cíclica en solución H_2SO_4 0.5 M saturada en N_2 de un depósito de Pt por *sputtering* 10 mA, 5 s.

Para los casos en que no es posible la determinación del área por este método, se recurre a la voltamperometría por *stripping* de CO. Para ello se siguió el protocolo que se lista a continuación:

- 1- Voltamperograma cíclico entre 0 y 1.2 V vs RHE en H₂SO₄ 0.5 M , N₂(_{sat}) hasta limpiar la superficie del electrodo.
- 2- Se satura la solución con CO. Se adsorbe reversiblemente el mismo sobre el ME aplicando un potencial de 0.05 V vs RHE durante 15 minutos.
- 3- Se evacúa el remanente de CO de la solución burbujeando N₂ en la celda por 15 minutos, esto se realiza manteniendo el potencial del ME en 0.05 V vs RHE.
- 4- Sin abrir el circuito (para evitar la electrooxidación espontánea de CO irreversiblemente adsorbido) se hace una voltamperometría cíclica de barrido, partiendo de 0.05 V vs RHE en sentido anódico con límite superior de 1.4 V vs RHE (dependerá en realidad del material de la NP), a vel. de barrido de 0.025 V s⁻¹.

De esta forma aparecerán uno o más picos correspondientes a la electrooxidación de CO a CO₂ que se ubican generalmente entre 0.8-1.2 V vs RHE. Los voltamperogramas subsiguientes sirven para eliminar la señal de *background* y poder determinar cuál es la carga asociada a este proceso (que surge de integrar este pico).

Se muestra como ejemplo una experiencia de *stripping* de CO para determinar el área de un ENPs de Rh sobre un ME disco patrón de Au (figura 3.34). Aquí se realizó la suposición de que no existe interacción alguna entre sustrato y NP.

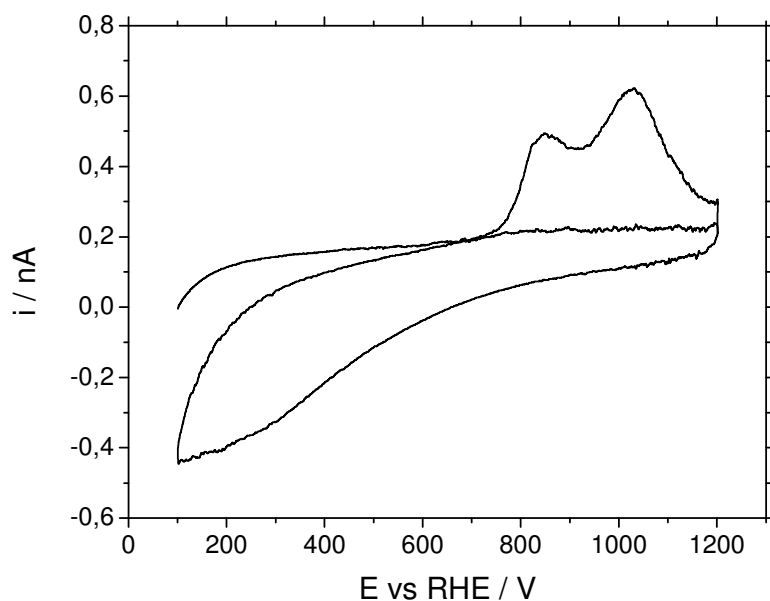


Figura 3.34 Determinación de factor de área activa en un ENPs de Rh ($i_{\text{sputtering}} = 20 \text{ mA}$, $t_s = 20 \text{ s}$) mediante *stripping* de CO.

Aquí se puede deconvolucionar la respuesta de electrooxidación de CO en 2 picos, atribuidos ambos al Rh (ya que se chequeo la respuesta del blanco de Au y no se observó ninguna carga asociada a la electrooxidación de CO adsorbido irreversiblemente sobre este material bajo las condiciones experimentales antes descritas). Sumando las cargas de ambos picos, se calculó para este caso un área total de las NPs de Rh de $1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, con lo cual, teniendo en cuenta que el ME patrón de Au tiene un área geométrica de $4.91 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ se calculó un factor de área activa de $f_a = 0.026$.

Finalmente, el f_a puede estimarse a partir de la corriente límite difusional que adquiere el electrodo (ENPs) hacia una reacción para la cual el material de las NP es electroactivo mientras que el sustrato es inerte. Las expresiones usadas para el cálculo de f_a a partir de i_L se muestran en el Capítulo IV.

El uso de estas 3 técnicas para determinar el factor de área activa de electrodo permite contrastar los resultados. Es

importante mencionar que la primera técnica suele ser la más sencilla pero sólo se recomienda su uso cuando $f_{aa} > 0.5$ ya que pierde sensibilidad con la disminución de f_a (señal *background* del disco de Au es comparable con las corrientes asociadas a electroadsorción de H). La técnica de *stripping* de CO parece ser la más apropiada para ENPs cuyos tiempos y corrientes de *sputtering* sean bajos. Sin embargo, cuando estos valores son muy bajos suele haber discrepancias entre las áreas determinadas por una y otra técnica (excluyendo aquí la determinación por electrooxidación de H adsorbido). Esto se puede atribuir al hecho de que se está realizando para *stripping* de CO la asunción de que no hay interacción entre NP y sustrato, hecho que podría ser despreciable para cubrimientos muy grandes pero que, en el caso de existir, sería lógico que se magnificara al maximizar la línea de contacto entre los metales (NP y soporte) vs. área de las NP (lo cual se logra al disminuir f_a).

3.5.4 CARACTERIZACIÓN POR STM

Para determinar las características morfológicas de los ensambles de nanopartículas metálicas de Pt, Pd y Rh que fueron depositados por *sputtering* sobre MEs disco de Au se realizó la deposición de nanopartículas de Pt sobre HOPG (tiempo = 10 s y corriente = 10 mA) y se observó mediante microscopía de efecto túnel (STM). La figura 3.35 se corresponde con una imagen STM de este depósito.

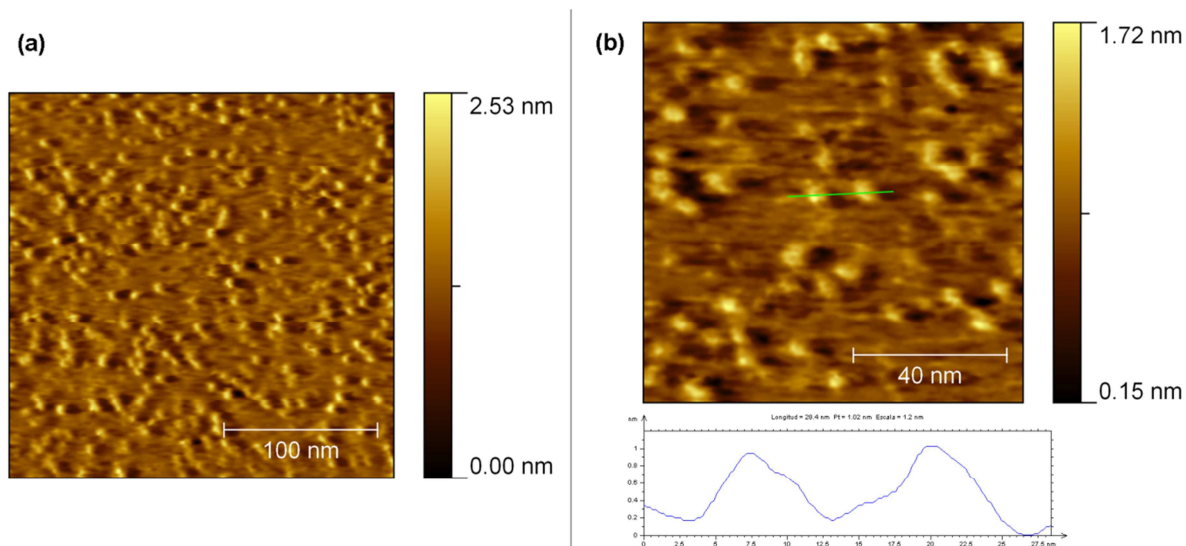


Figura 3.35 Imágenes STM de 250×250 nm (a) y 100×100 nm (b), obtenidas sobre un ensamble de nanopartículas de Pt depositadas sobre HOPG mediante sputtering (tiempo = 10 s, corriente = 10 mA). El perfil de alturas mostrado en (b) corresponde a la línea trazada en la imagen. Tip de Pt cortada con tijera, corriente túnel = 0,8 nA, bias = 0,5 V. (Adaptado de [187])

Como puede verse de la figura 3.35(a), se obtienen ensambles dispersos. Al observar el perfil de altura de las partículas, figura 3.35(b), se puede concluir que las partículas tienen forma obloide (ya que el diámetro lateral es superior a la altura), con diámetros laterales de entre 5–6 nm y alturas de aprox. 1 nm.

3.6 Preparación de MEs bimetalícos de Au-Pt

Tal como se describió en el capítulo 2, los MEs bimetalícos de Au-Pt fueron realizados por *sputtering* sobre una fibra de cuarzo, una fibra de grafito o bien un alambre fino de Au. Para poder tener diferentes espesores y así modificar la relación superficie y línea de contacto entre los metales se realizaron los MEs bimetalícos bajo diferentes condiciones de *sputtering*. Las mismas se detallan en la tabla 3.6. Cuando el *sputtering* se realiza sobre fibras de cuarzo, para mejorar el contacto se realiza una primera y última capa de Au de bastante mayor

espesor que las internas para asegurar el contacto eléctrico. Al ser el Au prácticamente inerte en las primeras regiones de sobrepotencial, en donde el Pt ya es activo, no debería afectar demasiado la respuesta del electrodo en esta región de potencial su respuesta masiva, y la única modificación que se espera encontrar es la que se debe a la respuesta del Pt masivo y la región interfacial. Si se utiliza grafito como núcleo de los MEs anillo-anillo múltiples el resultado es similar que en Au, aunque se puede ampliar inclusive más el dominio de sobrepotenciales para evaluar la *orr* ya que es menos activo para esta reacción. Debido a que los mejores se obtuvieron empleando la configuración en la cual el núcleo es la fibra de grafito, a partir de ahora cuando se mencionen los MEs bimetálicos anillo-anillo, se estará haciendo referencia a MEs de Au-Pt cuyo núcleo está constituido por una fibra de grafito.

En la tabla 3.6 se tienen 3 condiciones aplicadas para la fabricación de 3 MEs anillo-anillo con 3 diferentes tiempos de *sputtering*. Los MEs se nombran A, B y C y van en sentido creciente de cantidad de Pt (mayor número de capas de Pt-Au).

Tabla 3.6 Diferentes tiempos de *sputtering* por ME anillo-anillo depositado sobre fibras de grafito. Zonas sombreadas representan la cantidad de capas que tiene el ME. Corriente de *sputtering* 40mA.

Metal <i>sputtering</i>	Tiempo seg/lado	Código			Tiempo total por capa (seg)
		A	B	C	
Au	15				30
Pt	10				20
Au	15				30
Pt	10	---			20
Au	15	---			30
Pt	10	---			20
Au	15	----	----		30
Pt	10	----	----		20
Au	15	----	----		30

3.6.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN FERROCENO METANOL

Permite estimar el radio interno del anillo, que es igual al radio de la fibra de grafito. La figura 3.36 muestra las micrografías de 3 MEs con diferentes tiempos de *sputtering* y cantidades de capas metálicas.

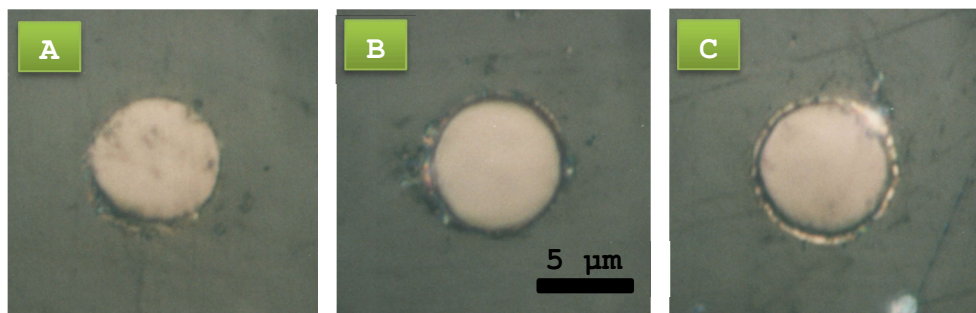


Figura 3.36 Micrografías de anillos-anillos soportados sobre una fibras de grafito de aprox. 5–7 μm . Se ordenan según orden creciente de capas metálicas: (A) 3 capas metálicas (1 capa de Pt), (B) 6 capas metálicas (3 capas de Pt) y (C) 9 capas metálicas (4 capas de Pt)

Si se tiene en cuenta como aproximación que la velocidad de deposición de *sputtering* utilizando una corriente de 40 mA es de aprox. 12.5 nm/min para Au y 7.5 nm/min para Pt (según datos del fabricante), se deberían esperar espesores totales de anillo de aprox. 15, 26 y 41 nm para los MEs (a), (b) y (c). Esto da un indicio de que los espesores relativamente anchos que se observan en la micrografía probablemente se deban a efectos de pulido. En este sentido, teniendo en cuenta las diferencias de dureza entre los diferentes materiales que constituyen el ME, es factible que el anillo expuesto sea en realidad un toroide de espesor mayor al esperado (lo cual efectivamente se comprobó por microscopía de fuerza atómica), y el mismo se forma por un desgaste desparejo del acrílico, núcleo de grafito y *film* de Pt-Au. Es por esta razón que a este tipo de electrodos no se los puede evaluar como si mantuvieran la configuración anillo-anillo y en lugar de ello se los considerará como anillos de Au

(componente mayoritario) con dispersión de Pt por efecto del pulido mecánico.

Una opción que se ha probado para recuperar la configuración buscada es la de eliminar las primeras capas del semitoroide con ataque químico de agua regia, las micrografías de la figura 3.37 ilustran este efecto. Sin embargo se debe realizar un control muy fino para asegurar que el electrodo no quede por debajo del plano de pulido y de todos modos, aunque el electrodo quede al nivel del acrílico y grafito, se obtienen electrodos muy porosos lo cual dificulta enormemente el modelado del transporte de masa. Esto hace que se haya preferido modelar la orr en los MEs anillo-anillo no atacados químicamente, a sabiendas de que se realiza como aproximación la geometría semitoroidal del ME a la de uno anular.

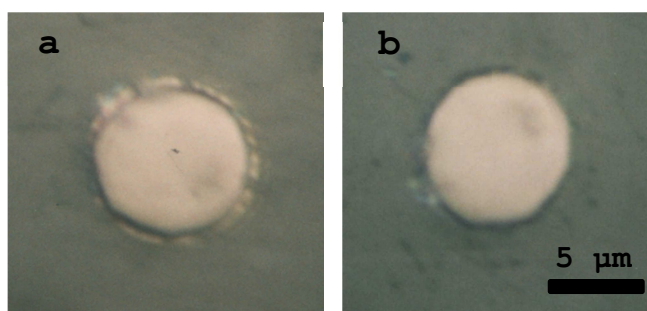


Figura 3.37 Micrografías de anillos-anillos previo (a) y luego del ataque con agua regia (b).

3.6.2 CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN FERROCENO METANOL

La figura 3.38 muestra la respuesta en FcMeOH 1mM para los 3 MEs anillo-anillo. Se observa un ligero aumento en la i_L a medida que aumenta el espesor de anillo y un aumento en el efecto resistivo en la misma dirección. Hace falta aclarar que al ser el núcleo de grafito éste también es responsable de la respuesta del ME y, debido a que el tamaño del disco es mucho mayor en relación a los espesores de anillo, la respuesta en esta solución estará dominada por las dimensiones del disco.

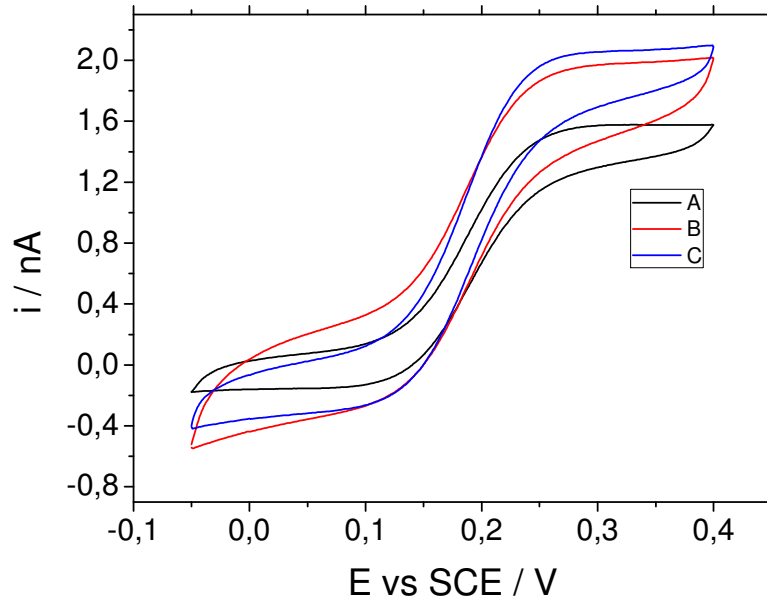


Figura 3.38 Voltamperometría cíclica en FcMeOH 0.1 M de los MEs anillo-anillo A, B y C. Vel. de barrido 0.05 V s^{-1}

A partir de estos voltamperogramas se podrá estimar el radio total del electrodo (radio disco + espesor total de anillos).

3.6.3 CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA EN ÁCIDO SULFÚRICO

La figura 3.39 muestra los voltamperogramas obtenidos para los diferentes MEs anillo-anillo A, B y C; en solución saturada de N_2 y O_2 .

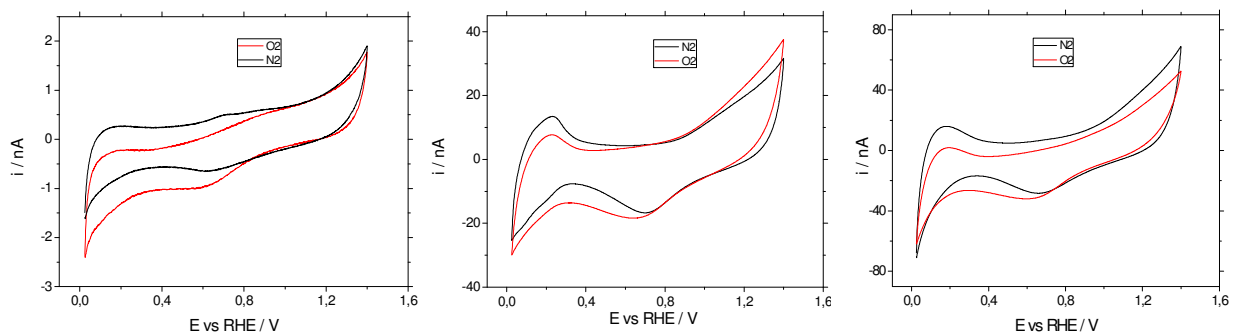


Figura 3.39 Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M de los MEs anillo-anillo A, B y C. Vel. de barrido 0.2 V s^{-1}

De los voltamperogramas se puede observar claramente la respuesta clásica del Pt así como su buena actividad electrocatalítica frente a la *orr*. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de Pt en el ME el perfil potenciodinámico se asemeja cada vez más al de Pt (ya que en estas regiones de potencial tanto el Au como el grafito no presentan mucha actividad). A su vez, teniendo en cuenta que el *background* es grande (la respuesta capacitiva del grafito es muy elevada), será primordial a la hora de realizar experiencias para obtener la curva de polarización de la *orr* la sustracción de *background* (realizando la medida tanto en presencia como en ausencia de O₂).

3.6.4 DETERMINACIÓN DE ÁREA REAL

Se intentaron realizar las mediciones a partir de la respuesta pseudocapacitiva de electroadsorción de H, sin embargo esta experiencia no es muy buena para MEs con bajo contenido de Pt y sólo puede aproximar el área de Pt para los ME anillo-anillo de gran espesor.

3.7 Preparación de MEs *tips* de Pt para SECM

Tanto la preparación como caracterización de *tips* de Pt para uso en SECM se basa en los mismos principios que los que se utilizaron en los MEs disco pulidos de Pt (sección 3.2), con las salvedades expuestas en el Capítulo II. El único parámetro extra que debe ser tenido en cuenta para su caracterización es el RG (relación diámetro material de sellado y radio del electrodo). El cálculo del mismo se encuentra explicado en la literatura [127,188] y se basa en el ajuste de curvas de aproximación, para este trabajo de tesis se emplearon discos cuyo valor de RG < 10.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS CINÉTICO PARA LA *orr*: MECANÍSMO DE REACCIÓN

Todas las teorías son legítimas, y ninguna tiene importancia.

Lo que importa es lo que se hace con ellas.

-Jorge Luis Borges-

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS CINÉTICO PARA LA

orr: MECANISMO DE REACCIÓN

4.1. Introducción

El gran interés actual en la reacción de reducción de oxígeno a agua (*orr*) se explica en gran parte debido a su adverso aporte a la performance de variados dispositivos de conversión electroquímica de energía, tales como las celdas de combustible y las baterías de litio, en las cuales esta constituye el proceso catódico. La intriga generada en torno al llamativamente bajo rendimiento de prácticamente todos los electrocatalizadores convencionales existentes impulsa numerosas investigaciones sobre la cinética y el mecanismo de esta reacción en múltiples materiales puros y combinados. Tales estudios no son simples, ya que como se indicó someramente previamente, el mecanismo de la *orr* es extremadamente complejo. Sumado a esta dificultad intrínseca, un análisis detallado y riguroso que apunte a describir la conducta de un dado material de electrodo policristalino frente a esta reacción debería tener en cuenta un número de procesos superficiales que con seguridad ocurren paralelamente a la reacción propiamente dicha. En tal sentido, tal análisis riguroso debería contemplar, al menos, los siguientes procesos superficiales que ocurren en la superficie del electrodo:

- Mecanismo de reacción ocurriendo a través de dos rutas paralelas (ruta directa y ruta indirecta).
- Inhibición de la superficie por electro-oxidación del metal (a potenciales anódicos), por electro-adsorción

de H(upd) (a potenciales catódicos), o por adsorción de aniones.

- Reacción paralela: reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno ($2 e^-$) (*orrp*).

Sumado a ello, los fenómenos de transporte de masa (del O_2 disuelto y, en determinados casos, del H^+) deben ser adecuadamente tenidos en cuenta.

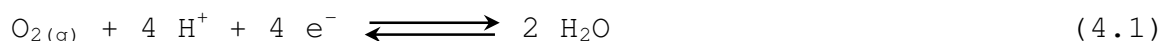
Así, la descripción completa de cualquier respuesta electroquímica, por ejemplo la dependencia densidad de corriente (j) vs. sobrepotencial (η), debería abordar la ocurrencia simultánea de todos estos procesos. Obviamente que esto termina siendo un objetivo tremendamente ambicioso que difícilmente pueda lograrse en el contexto de las herramientas computacionales actuales, por lo que tal descripción es hoy por hoy casi utópica. No obstante, no es descabellado plantear una descripción del proceso que tenga en cuenta sólo las principales contribuciones de estos fenómenos previamente mencionados. En tal sentido, puede enfocarse la atención en el núcleo central del proceso global, es decir la descripción del mecanismo de la *orr* propiamente dicho. Cabe mencionar que si bien el mismo viene siendo profundamente analizado desde hace más de tres décadas, al presente no se ha logrado describir en forma autoconsistente las respuestas experimentales. No obstante, estos estudios han permitido entender, al menos en forma cualitativa, las etapas elementales y especies (adsorbidas o no) involucradas en el mismo. A pesar de ello, llamativamente en la actualidad la descripción de las respuestas experimentales $j(\eta)$ en su mayoría se realizan con un esquema que sobresimplifica al extremo la descripción mecanística de la reacción. Tal es así que la ec. de Levich-Koutecki es la herramienta teórica típicamente utilizada para interpretar estas curvas, sin tener en mente que la misma es aplicable sólo cuando la densidad de corriente activada puede ser aproximada a la de una reacción irreversible de primer orden respecto a la concentración de reactivo, y sin intermediarios

adsorbidos. Obviamente que tal aproximación está muy lejos de acercarse a la situación real de la *orr* descrita previamente, con lo cual el empleo de este formalismo conduce en general a procedimientos arbitrarios (por ej. dominios tafelianos inexistentes arbitrariamente definidos) y conclusiones erróneas. No obstante, algunos reportes relativamente recientes han invertido esfuerzo para lograr establecer una dependencia $j(\eta)$ más racional en base a una descripción más acabada del mecanismo. Pueden mencionarse por ejemplo los trabajos de Kucernak [32], White [189], Wang [190], o los análisis más recientes realizados por Secanell [191] y Savinova y Bonnefont [192,193].

4.2. Mecanismo de la *orr* en medio ácido - Modelado teórico

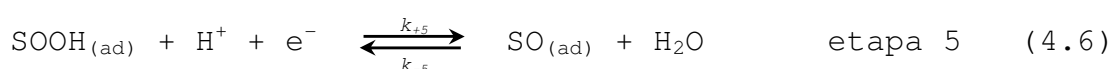
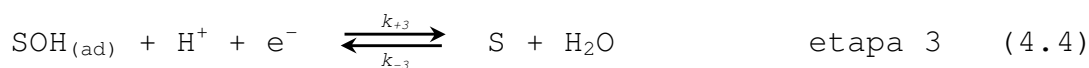
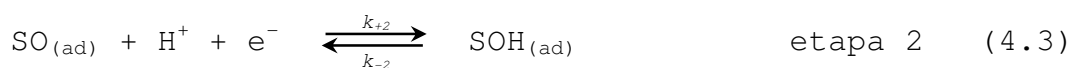
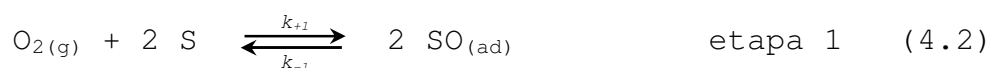
4.2.1. PLANTEO DEL MECANISMO

Se enfocará exclusivamente la atención en la *orr*, dada por la ec. (4.1), sin considerar la posible formación de peróxido de hidrógeno libre a través de una reacción secundaria. Cabe mencionar que si se quisiera incluir la descripción paralela de la reducción de oxígeno a peróxido (*orrp*), esta debería tratarse como una segunda reacción independiente.



Un aspecto importante previo al desarrollo de las ecuaciones es establecer los intermediarios de reacción a considerar y, más significativo aun, las etapas elementales independientes que participan en el mecanismo. Justamente respecto a los intermediarios adsorbidos, debe establecerse de antemano el nivel de interacción límite entre una especie disuelta y el/los sitios activos (S) de la reacción a partir del cual puede considerarse que la especie original se transforma en una nueva especie adsorbida. Esto es particularmente importante

en esta reacción, donde especies como $O_{2(dis)}$ y $H_2O_{(l)}$ pueden sufrir interacciones al acercarse a la superficie, surgiendo la posibilidad de considerar al $O_{2(sup)}$ y al $H_2O_{(sup)}$ (que se encuentran en el plano externo de Helmholtz) como especies físicamente adsorbidas que interaccionan con sitios activos ($S-O_{2(ad)}$ y $S-OH_{2(ad)}$). Si bien es sabido que estas moléculas se deforman debido a la interacción de sus orbitales con los electrones del catalizador, tal interacción puede considerarse que no es lo suficientemente fuerte como para diferenciar al $O_{2(sup)}$ y al $H_2O_{(sup)}$ del $O_{2(dis)}$ y del $H_2O_{(l)}$, respectivamente. Tal consideración es similar a la adoptada en la descripción de otras reacciones electrocatalizadas, como la reacción del electrodo de hidrógeno (donde no se contempla la existencia de un intermediario $S-H_{2(ad)}$), y también fue tomada en recientes modelados mecanísticos de la *orr* [190]. De ahí que en este trabajo se consideró que las cinco etapas elementales dadas por las ecs. (4.2)-(4.6) deberían describir completamente el mecanismo de la *orr*.



Teniendo en cuenta que el mecanismo involucra tres intermediarios adsorbidos ($SO_{(ad)}$, $SOH_{(ad)}$ y $SOOH_{(ad)}$) y cinco etapas elementales, la reacción podría transcurrir paralelamente a través de dos rutas independientes. Las mismas son las que se conocen como Ruta Directa (*RD*) y Ruta Indirecta (*RI*), que se esquematizan en la Fig. 4.1. Puede verse que la *RD* se establece mediante las etapas 1, 2 y 3, requiriéndose la adsorción disociativa de la molécula de oxígeno (etapa química).

Simultáneamente, la *RI* se establece a través de las etapas 2, 3, 4 y 5, produciéndose la electro-adsorción de la molécula de oxígeno. Dependiendo de los valores relativos de las velocidades de estas etapas elementales (v_i), en la reacción podrá o no prevalecer sólo alguna de las rutas sobre determinados intervalos de potencial. Como situaciones particulares límites se podría dar el caso en que la *orr* transcurra exclusivamente a través de la *RD*, siendo $v_4 = v_5 = 0$, o a través de la *RI*, siendo $v_1 = 0$.

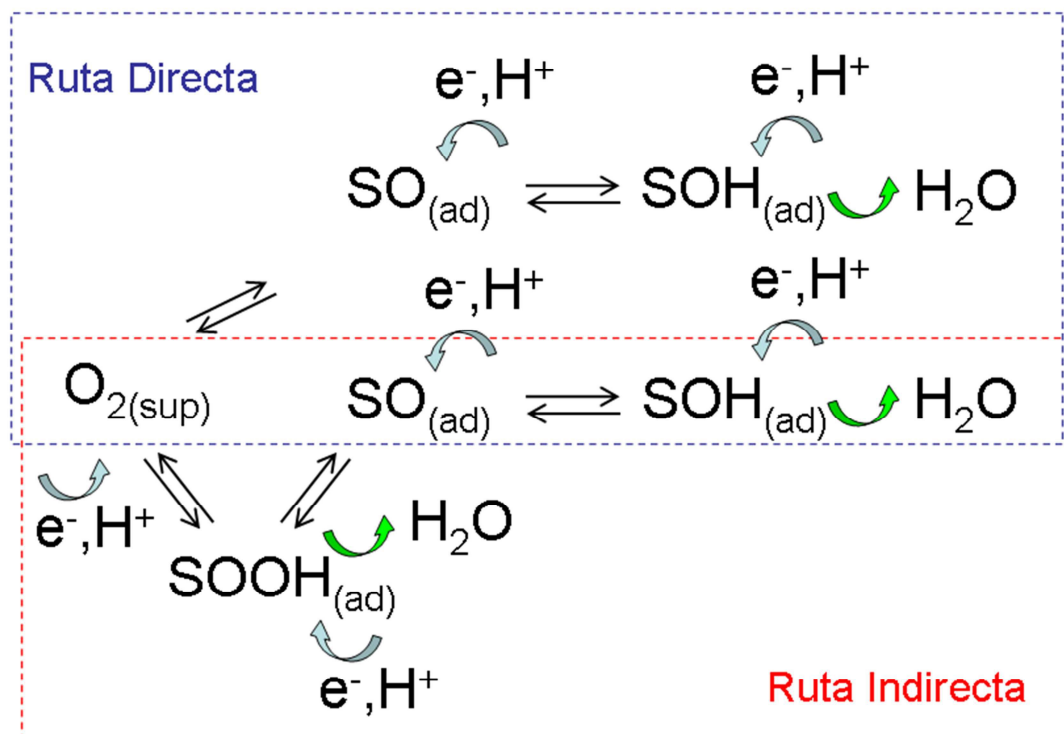


Figura 4.1. Esquema de las especies y etapas involucradas en el mecanismo de la *orr* operando vía dos rutas paralelas, la Ruta Directa y la Ruta Indirecta.

Cabe resaltar que es común encontrar en la literatura que a la Ruta Indirecta también se la denomine Ruta del Peróxido, ya que la misma puede conducir a la evolución paralela de peróxido de hidrógeno. No obstante, para evitar confundir a la Ruta Indirecta con la reacción de reducción de oxígeno a peróxido de

hidrógeno, en este trabajo se evadió el uso de esta denominación para esta ruta.

Vale aclarar también que si bien a los potenciales en los cuales puede comenzar a reducirse el oxígeno, también puede ocurrir la oxidación del metal, este fenómeno está de cierta manera incluido en el mecanismo ya que la formación de $\text{SOH}_{(\text{ad})}$ y de $\text{SO}_{(\text{ad})}$ vía electro-oxidación de agua se incluye como etapas elementales de la reacción (etapas 2 y 3). Como limitación principal, este modelo no incluye la posibilidad de que estos óxidos crezcan de manera volumétrica, y están restringidos únicamente a la primer capa metálica, hecho que puede ser considerado factible para los primeros estadios de oxidación del metal (esto será función del material y del potencial al que se encuentre).

4.2.2. TRATAMIENTO RIGUROSO EN ESTADO ESTACIONARIO

Las relaciones entre la velocidad de la reacción global (v) y las velocidades de las etapas elementales pueden obtenerse a partir de un balance de masa en la superficie de las especies participantes en estado estacionario, el que conduce a las ecs. (4.7)–(4.9).

$$-\frac{dn_{\text{O}_2}^s}{dt} = v = v_1 + v_4 \quad (4.7)$$

$$-\frac{dn_{e^-}^s}{dt} = -\frac{dn_{\text{H}^+}^s}{dt} = 4v = v_2 + v_3 + v_4 + v_5 \quad (4.8)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}^s}{dt} = 2v = v_3 + v_5 \quad (4.9)$$

Por otra parte, en estado estacionario las velocidades de las etapas elementales están relacionadas entre sí debido a la invariabilidad de los moles superficiales de especies intermediarias, lo que conduce a las ecs. (4.10)–(4.12).

$$\frac{dn_{\text{SO}}^s}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_5 \quad \Rightarrow \quad 2v_1 = v_2 - v_5 \quad (4.10)$$

$$\frac{dn_{SOH}^s}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \quad \Rightarrow \quad v_2 = v_3 \quad (4.11)$$

$$\frac{dn_{SOOH}^s}{dt} = 0 = v_4 - v_5 \quad \Rightarrow \quad v_4 = v_5 \quad (4.12)$$

Combinando las ecs. (4.7)-(4.12) se obtienen las relaciones de las velocidades de las etapas elementales con la velocidad de la reacción global dadas por la ec. (4.13).

$$4v = 4(v_1 + v_4) = 4(v_2 - v_1) = 2(v_2 + v_5) = 2(v_3 + v_5) \quad (4.13)$$

Así, si se logra efectuar una adecuada descripción de las velocidades de las etapas elementales en términos de los parámetros cinéticos de las mismas, del sobrepotencial (η), de las concentraciones superficiales de las especies participantes (C_i^s), y de los cubrimientos de intermediarios adsorbidos (θ_i), se podrá obtener una descripción completa de v para este mecanismo, y por ende de la densidad de corriente (ya que $j = 4Fv$). Esta descripción puede efectuarse en el marco de la Teoría Absoluta de Velocidad de Reacción [194], siendo necesario para ello establecer un modelo para describir los procesos de adsorción. En este caso, dado que la *orr* involucra un número importante de intermediarios adsorbidos, y teniendo en cuenta estudios previos, la adopción del modelo de Frumkin [195] (formalmente similar al de Temkin) resulta más procedente que el uso del modelo de Langmuir. De ahí que, en el marco de estas consideraciones, las velocidades elementales pueden expresarse según las ecs. (4.14)-(4.18).

$$v_1 = v_{-1} - v_{+1} = v_1^e \Theta^{-2\lambda u_1} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left(\frac{C_{O_2}^s}{C_{O_2}^e} \right) - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u_1} \right] \quad (4.14)$$

$$v_2 = v_{-2} - v_{+2} = v_2^e \Theta^{-\lambda(u_1 - u_2)} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) \Theta^{(u_1 - u_2)} \left(\frac{C_{H^+}^s}{C_{H^+}^e} \right) - \left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e} \right) e^{f \eta} \right] \quad (4.15)$$

$$v_3 = v_{-3} - v_{+3} = v_3^e \Theta^{-\lambda u_2} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e} \right) \Theta^{u_2} \left(\frac{C_{H^+}^s}{C_{H^+}^e} \right) - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{f \eta} \right] \quad (4.16)$$

$$v_4 = v_{-4} - v_{+4} = v_4^e \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left(\frac{C_{H^+}^s}{C_{H^+}^e} \right) \left(\frac{C_{O_2}^s}{C_{O_2}^e} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \right) \Theta^{u_3} e^{f \eta} \right] \quad (4.17)$$

$$v_5 = v_{-5} - v_{+5} = v_5^e \Theta^{-\lambda(u_3-u_1)} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \right) \Theta^{(u_3-u_1)} \left(\frac{C_{H^+}^s}{C_{H^+}^e} \right) - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) e^{f \eta} \right] \quad (4.18)$$

Los cubrimientos θ_1 , θ_2 y θ_3 se refieren a los intermediarios $SO_{(ad)}$, $SOH_{(ad)}$ y $SOOH_{(ad)}$, respectivamente, mientras que $\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3$. El superíndice "e" se refiere al valor que adquiere la variable en el potencial de equilibrio de la orr (E^e). Asimismo, α es el factor de simetría de cada etapa electroquímica, considerado idéntico para todas, mientras que $f = F/RT$. En estas ecuaciones el parámetro Θ , definido por la ec. (4.19), tiene en cuenta las interacciones entre los intermediarios adsorbidos a través del parámetro de interacción de cada especie (u_i , en unidades de RT) y del factor de simetría de cada proceso de adsorción (λ), considerado en este caso idéntico para todos.

$$\Theta = e^{(\theta - \theta^e)} \quad (4.19)$$

Las constantes específicas de velocidad de reacción de cada etapa elemental ($k_{\pm i}$) están involucradas en las velocidades de equilibrio (v_i^e), las cuales se definen según las ecs. (4.20)-(4.24) teniendo en cuenta que, según el Principio de Reversibilidad Microscópica, en el potencial de equilibrio la velocidad de cada etapa elemental es nula. Cabe aclarar que se ha asumido comportamiento ideal para las especies en solución ($a_i^{o''} \cong C_i$), mientras que la fugacidad parcial de O_2 se aproxima a su presión parcial ($f_{O_2}^e \cong p_{O_2}^e$).

$$v_1^e = k_{-1} (1-\theta^e)^2 p_{O_2}^e e^{-2\lambda u_1 \theta^e} = k_{+1} \theta_1^{e^2} e^{2(1-\lambda)u_1 \theta^e} \quad (4.20)$$

$$v_2^e = k_{-2} \theta_1^e e^{(1-\lambda)(u_1-u_2)\theta^e} C_{H^+}^e e^{-\alpha f E^e} = k_{+2} \theta_2^e e^{-\lambda(u_1-u_2)\theta^e} e^{(1-\alpha)f E^e} \quad (4.21)$$

$$v_3^e = k_{-3} \theta_2^e e^{(1-\lambda)u_2 \theta^e} C_{H^+}^e e^{-\alpha f E^e} = k_{+3} (1-\theta^e) e^{-\lambda u_2 \theta^e} e^{(1-\alpha)f E^e} \quad (4.22)$$

$$v_4^e = k_{-4} (1-\theta^e) e^{-\lambda u_3 \theta^e} C_{H^+}^e p_{O_2}^e e^{-\alpha f E^e} = k_{+4} \theta_3^e e^{(1-\lambda)u_3 \theta^e} e^{(1-\alpha)f E^e} \quad (4.23)$$

$$v_5^e = k_{-5} \theta_3^e e^{(1-\lambda)(u_3-u_1)\theta^e} C_{H^+}^e e^{-\alpha f E^e} = k_{+5} \theta_1^e e^{-\lambda(u_3-u_1)\theta^e} e^{(1-\alpha) f E^e} \quad (4.24)$$

Finalmente, la concentración de O_2 superficial puede relacionarse a la densidad de corriente asumiendo un modelo aproximado de película difusional lineal, con lo cual se cumple la ec. (4.25), donde j_L es la densidad de corriente límite difusional de O_2 y f_a es la relación entre el área real electroactiva (A_R) y el área geométrica (A_G), es decir $f_a = A_R/A_G$ (usualmente también conocido como factor de rugosidad). Este último parámetro aparece porque mientras j se calcula respecto al área real, j_L depende sólo del área geométrica.

$$\frac{C_{O_2}^s}{C_{O_2}^e} = c_{O_2}^s = 1 - \frac{i}{i_L} = 1 - f_a^{-1} \left(\frac{j}{j_L} \right) \quad (4.25)$$

Al reemplazar las ecs. (4.14) a (4.18) en la ec. (4.13) y al reordenar teniendo en cuenta la ec. (4.25) y que $j = 4Fv$, se obtienen las dependencias $j(\eta)$ definidas por la ec. (4.26).

$$\begin{aligned} j &= \frac{v_1^e \Theta^{-2\lambda u_1} \left[\frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u_1} \right] + v_4^e \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f \eta} \left[\frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} c_{H^+}^s - \left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \right) \Theta^{u_3} e^{f \eta} \right]}{\frac{1}{4F} + \frac{f_a(1-\theta)}{j_L(1-\theta^e)} \left[v_1^e \Theta^{-2\lambda u_1} \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} + v_4^e \Theta^{-\lambda u_3} c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta} \right]} = \\ &= \frac{v_2^e \Theta^{-\lambda(u_1-u_2)} e^{-\alpha f \eta} \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \Theta^{(u_1-u_2)} c_{H^+}^s - \frac{\theta_2}{\theta_2^e} e^{f \eta} \right) - v_1^e \Theta^{-2\lambda u_1} \left[\frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u_1} \right]}{\frac{1}{4F} - \frac{f_a v_1^e (1-\theta)^2}{j_L (1-\theta^e)^2} \Theta^{-2\lambda u_1}} = \\ &= 2F e^{-\alpha f \eta} \left\{ v_2^e \Theta^{-\lambda(u_1-u_2)} \left[\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \Theta^{(u_1-u_2)} c_{H^+}^s - \frac{\theta_2}{\theta_2^e} e^{f \eta} \right] + v_5^e \Theta^{-\lambda(u_3-u_1)} \left[\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \Theta^{(u_3-u_1)} c_{H^+}^s - \frac{\theta_1}{\theta_1^e} e^{f \eta} \right] \right\} = \\ &= 2F e^{-\alpha f \eta} \left\{ v_3^e \Theta^{-\lambda u_2} \left[\frac{\theta_2}{\theta_2^e} \Theta^{u_2} c_{H^+}^s - \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{f \eta} \right] + v_5^e \Theta^{-\lambda(u_3-u_1)} \left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \Theta^{(u_3-u_1)} c_{H^+}^s - \frac{\theta_1}{\theta_1^e} e^{f \eta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.26)$$

La concentración superficial de protón normalizada respecto a la de equilibrio ($c_{H^+}^s = C_{H^+}^s / C_{H^+}^e$) en realidad también es una función de η , o más precisamente de j , aunque en medios fuertemente ácidos su variación es despreciable y puede

considerarse que $c_{H^+}^s \cong 1$. De ahí que en estas condiciones de acidez las tres últimas igualdades de la ec. (4.26) establecen un sistema de ecuaciones implícito en θ_1 , θ_2 y θ_3 que, una vez resuelto para cada valor de η y para un dado set de parámetros cinéticos elementales, permite obtener las dependencias $\theta_1(\eta)$, $\theta_2(\eta)$ y $\theta_3(\eta)$, y en consecuencia la dependencia $j(\eta)$. Óptimamente, este proceso de resolución de ecuaciones no lineales para obtener las dependencias de las magnitudes en cuestión con η debería incorporarse a un algoritmo de ajuste por cuadrados mínimos de la dependencia experimental $j(\eta)$. Sin embargo, la complejidad matemática de estas dependencias hace que ya la resolución del sistema de ecuaciones sea altamente demandante, siendo prácticamente inviable su incorporación en un programa de ajuste. De ahí que la utilización de este modelo riguroso para el ajuste de datos experimentales se vislumbra impráctica.

4.2.3. CASOS LÍMITES

Es interesante analizar casos límite en que la velocidad de la reacción global seguiría exclusivamente sólo una de las rutas. Este análisis puede ser útil para identificar de manera más directa aspectos característicos de cada ruta que puedan manifestarse en la respuesta $j(\eta)$ de un dado material, y en base a ellos establecer con fundamentos racionales si realmente es necesario considerar el mecanismo completo o sólo una de las rutas. Para llevar a cabo este análisis sólo se deben anular las velocidades de las etapas elementales y los cubrimientos de intermediarios adsorbidos que contribuyen exclusivamente a la operación de la ruta que se desea cancelar.

1) Ruta Directa

Si se anulan la velocidades de las etapas 4 y 5 ($v_4 = 0$, $v_5 = 0$), la ec. (4.13) se reduce a la ec. (4.27), la cual establece la dependencia de la velocidad de reacción global con las velocidades de equilibrio cuando la orr transcurre en estado estacionario exclusivamente a través de la Ruta Directa.

$$4v^{RD} = 4v_1 = 2v_2 = 2v_3 \quad (4.27)$$

Así, teniendo en cuenta que las velocidades elementales quedan establecidas según las ecs. (4.14)-(4.16), siendo en este caso $\theta = \theta_1 + \theta_2$, asumiendo válida la ec. (4.25) y recordando que $j = 4Fv$, pueden obtenerse las dependencias equivalentes $j^{RD}(\eta)$ dadas por la ec. (4.28).

El aspecto más trascendente de esta expresión se da en la condición límite en la que $\eta \rightarrow -\infty$, donde se verifica que $\theta_1 \rightarrow 0$ y $\theta_2 \rightarrow 0$. En esta situación, analizando la primera igualdad de la ec. (4.28) se comprueba que se establece una densidad de corriente máxima (j_{\max}^{RD}) dada por la ec. (4.29), la que involucra contribuciones difusionales (a través de j_L) y cinéticas. En otras palabras, si la orr operara exclusivamente a través de la RD no debería alcanzar una densidad de corriente límite puramente difusional.

$$\begin{aligned} j^{RD} &= \frac{\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e}\right)^2 \Theta^{2u_1}}{\frac{\Theta^{2\lambda u_1}}{4Fv_1^e} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right)^2 \frac{f_a}{j_L}} = \\ &= 2Fv_2^e \Theta^{-\lambda(u_1-u_2)} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e}\right) \Theta^{(u_1-u_2)} c_{H^+}^s - \left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e}\right) e^{f \eta} \right] = \\ &= 2Fv_3^e \Theta^{-\lambda u_2} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e}\right) \Theta^{u_2} c_{H^+}^s - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{f \eta} \right] \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$j_{\max}^{RD} = \lim_{\eta \rightarrow -\infty} (j^{RD}) = \frac{1}{\frac{(1-\theta^e)^2 e^{-2\lambda u_1 \theta^e}}{4Fv_1^e} + \frac{f_a}{j_L}} \quad (4.29)$$

Este hecho es sumamente importante, ya que establece que según cómo sean los valores relativos de los dos términos involucrados en el denominador de la ec. (4.29), la densidad de corriente máxima puede alejarse significativamente del valor difusional. Más precisamente, en un electrodo liso si j_L es muy pequeña frente al valor de $4Fv_1^e/(1-\theta^e)^2$ se cumple que $j_{max}^{RD} \cong j_L$. Pero si tal situación no ocurre, por ejemplo porque v_1^e es muy pequeña (mala capacidad de adsorción disociativa de oxígeno) o porque j_L es muy grande (alta velocidad de transporte de masa), se cumplirá que $j_{max}^{RD} < j_L$. La causa de este fenómeno radica en el hecho de que es una etapa química la que termina gobernando la velocidad de una reacción electroquímica, haciendo que esta última sea independiente del potencial aplicado. Asimismo, la concentración de oxígeno superficial no cae a cero.

La existencia de una corriente máxima de origen mixto en la *orr* sólo ha sido reportada en estudios realizados utilizando microscopía electroquímica de barrido en medio levemente alcalino [196]. Sin embargo, tal respuesta no fue observada en medio ácido, aun en condiciones de velocidades de transporte de masa extremadamente altas como las definidas por nanoelectrodos [32].

2) Ruta Indirecta

Si se anula la velocidad de la etapa 1 ($v_1 = 0$), teniendo en cuenta las ecs. (4.11) y (4.12), la ec. (4.13) se reduce a la ec. (4.30), la cual establece la dependencia de la velocidad de reacción global con las velocidades de equilibrio cuando la *orr* transcurre en estado estacionario exclusivamente a través de la Ruta Indirecta.

$$4v^{RI} = 4v_2 = 4v_3 = 4v_4 = 4v_5 \quad (4.30)$$

De ahí que la densidad de corriente (j^{RI}) queda definida según la ec. (4.31), donde $\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3$. De esta puede verificarse que cuando $\eta \rightarrow -\infty$ se cumple que $j^{RI} \rightarrow j_L/f_a$, lo cual

era esperable ya que todas las etapas elementales involucradas en la RI son electroquímicas.

$$\begin{aligned}
 j^{RI} &= 4FV_2^e \Theta^{-\lambda(u_1-u_2)} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) \Theta^{(u_1-u_2)} c_{H^+}^s - \left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e} \right) e^{f \eta} \right] = \\
 &= 4FV_3^e \Theta^{-\lambda u_2} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_2}{\theta_2^e} \right) \Theta^{u_2} c_{H^+}^s - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{f \eta} \right] = \\
 &= \frac{\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) c_{H^+}^s - \left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \right) \Theta^{u_3} e^{f \eta}}{\frac{1}{4FV_4^e \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f \eta}} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) c_{H^+}^s \frac{f_a}{j_L}} \\
 &= 4FV_5^e \Theta^{-\lambda(u_3-u_1)} e^{-\alpha f \eta} \left[\left(\frac{\theta_3}{\theta_3^e} \right) \Theta^{(u_3-u_1)} c_{H^+}^s - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) e^{f \eta} \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.31}$$

Aun cuando el número de intermediarios implicados en la RI es similar al del mecanismo completo, la ec. (4.31) es mucho más simple que la ec. (4.26), y podría ser utilizada en un hipotético ajuste de datos experimentales. No obstante, su empleo sólo es válido si se tienen evidencias independientes que permitan argumentar la inexistencia de la reacción de adsorción disociativa de la molécula de oxígeno (etapa 1).

4.2.4. TRATAMIENTO APROXIMADO DEL MECANISMO COMPLETO

Como se dijo previamente, el tratamiento de datos experimentales mediante la ec. (4.26) (que resulta del mecanismo completo) es inviable con las herramientas computacionales usuales de la actualidad. No obstante, la misma puede servir de punto de partida para, en bases a unas pocas aproximaciones realizadas racionalmente, llegar a una ecuación simplificada que pueda ser manejable por cualquier programa de ajuste de datos. En tal sentido, las siguientes consideraciones permitirían simplificar notoriamente el tratamiento. Por una parte, se sabe que la *orr* ocurre a velocidad apreciable recién cuando se supera un sobrepotencial de al menos $-0,2$ V, aun sobre los mejores electrocatalizadores conocidos al presente (como el Pt). En

estas condiciones, es razonable asumir que las contribuciones anódicas de las etapas elementales electroquímicas son despreciables ($v_i = v_{-i} - v_{+i} \cong v_{-i}$). Por otra parte, teniendo en cuenta que todos los intermediarios adsorbidos son especies oxigenadas de similar naturaleza química, es sensato asumir que los parámetros de interacción de Frumkin de todos los intermediarios son similares ($u_1 \cong u_2 \cong u_3 = u$). Bajo estas suposiciones, teniendo en cuenta la ec. (4.26) y las relaciones entre las velocidades elementales dadas por las ecs. (4.11) y (4.12), surgen las relaciones dadas por las ecs. (4.32) y (4.33), que establecen dependencias equivalentes $j(\eta)$ y relaciones entre los cubrimientos, los que pueden ser utilizados para el tratamiento de datos experimentales. No obstante, estas dependencias aún tienen un nivel de dificultad que las hacen difícilmente manipulables por los programas convencionales con capacidad de efectuar ajustes no lineales.

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{v_1^e \Theta^{-\lambda u} \left[\frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u} \right] + v_4^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta}}{\frac{\Theta^{\lambda u}}{4F} + \frac{f_a (1-\theta)}{j_L (1-\theta^e)} \left[v_1^e \Theta^{-\lambda u} \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} + v_4^e c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta} \right]} = \\
 &= \frac{v_2^e \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta} - v_1^e \Theta^{-2\lambda u} \left[\frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u} \right]}{\frac{1}{4F} - \frac{f_a v_1^e (1-\theta)^2}{j_L (1-\theta^e)^2} \Theta^{-2\lambda u}} = \\
 &= \frac{j_L}{f_a} \left[1 - \frac{v_5^e}{v_4^e} \left(\frac{1-\theta^e}{\theta_3^e} \right) \left(\frac{\theta_3}{1-\theta} \right) \Theta^{\lambda u} \right]
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\theta_2 = \frac{v_2^e}{v_3^e} \left(\frac{\theta_2^e}{\theta_1^e} \right) \theta_1 \Theta^{(\lambda-1)u} \tag{4.33}$$

El tratamiento se puede simplificar aún más si se efectúa la aproximación que el cubrimiento de intermediario $SO_{(ad)}$ es mucho mayor a los cubrimientos de los otros dos intermediarios ($\theta_1 \gg \theta_2, \theta_1 \gg \theta_3$) en el rango de η que se analiza. Esta aproximación podría justificarse si $v_3^e \gg v_2^e$ (siendo θ_2 del orden de θ_1) y si $v_5^e \gg v_4^e$. Tal situación sería aplicable a casos donde la formación del intermediario $SO_{(ad)}$ está favorecida, como por ejemplo el Pt, no así en el Au. Si esta aproximación se considera válida, entonces $\theta \cong \theta_1$, y las expresiones anteriores se reducen a la ec. (4.34), la cual establece dependencias $j(\eta)$ y $\theta_1(\eta)$ que sin lugar a dudas son perfectamente manejables por los algoritmos de ajustes no lineales disponibles.

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{v_1^e \Theta^{-\lambda u} \left[\frac{(1-\theta_1)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right)^2 \Theta^{2u} \right] + v_4^e \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta}}{\frac{\Theta^{\lambda u}}{4F} + \frac{f_a (1-\theta_1)}{j_L (1-\theta^e)} \left[v_1^e \Theta^{-\lambda u} \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} + v_4^e c_{H^+}^s e^{-\alpha f \eta} \right]} = \\
 &= \frac{v_2^e \left(\frac{\theta_1}{\theta_1^e} \right) + v_4^e \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} \Theta^{-\lambda u}}{\frac{e^{\alpha f \eta}}{2F c_{H^+}^s} + \frac{f_a v_4^e (1-\theta_1)}{j_L (1-\theta^e)} \Theta^{-\lambda u}}
 \end{aligned}
 \tag{4.34}$$

4.2.5. EFECTO DEL pH

La evaluación de los parámetros cinéticos a partir de dependencias $j(\eta)$ medidas a diferentes valores de pH es una herramienta muy utilizada que aporta mayores elementos de juicio para establecer la exactitud de los valores calculados. De ahí que es muy importante tener adecuadamente en cuenta este parámetro (o la concentración de H^+) en las ecuaciones desarrolladas. En todas las ecuaciones mostradas previamente hay dos niveles de dependencia de j con C_{H^+} . Por una parte, las

velocidades elementales de equilibrio (v_i^e) dependen de $C_{H^+}^e$ según las ecs. (4.20) a (4.24), teniendo en cuenta la ecuación de Nernst para el potencial de equilibrio, dada por la ec. (4.35). Es importante notar que, de acuerdo a estas ecuaciones, los cubrimientos de equilibrio de todas las especies resultan independientes de $C_{H^+}^e$. De ahí que los valores de v_i^e a cualquier pH pueden referirse a sus respectivos valores en condiciones estándar ($C_{H^+}^e = 1$) según la relación dada por la ec. (4.36).

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2}^e C_{H^+}^{e4}) \quad (4.35)$$

$$v_i^e(C_{H^+}^e) = v_i^e(C_{H^+}^e = 1) C_{H^+}^{e(1-\alpha)} \quad (4.36)$$

Por otra parte, existe una segunda dependencia de la respuesta $j(\eta)$ con el pH, que está relacionada con posibles variaciones de la concentración superficial de protones al transcurrir la reacción. Esta funcionalidad está tenida en cuenta en las ecuaciones previamente desarrolladas a través del término $c_{H^+}^s = C_{H^+}^s / C_{H^+}^e$. Si bien es esperable que en medios fuertemente ácidos ($C_{H^+}^e \geq 0,1$ M) las variaciones del valor de $C_{H^+}^s$ respecto al de $C_{H^+}^e$ sean despreciables ($c_{H^+}^s \cong 1$), en soluciones no tamponadas de baja acidez ($C_{H^+}^e < 0,1$ M) existirá una dependencia de $c_{H^+}^s$ con j , y por ende con η . Tal dependencia puede ser obtenida a partir del análisis que se presenta a continuación.

Una descripción más amplia de las reacciones que ocurren durante la *orr* en la superficie del electrodo debe involucrar, además de la reacción (4.1), el equilibrio de disociación del agua como potencial fuente de protones, dado por la ec. (4.37), la que transcurre a una cierta velocidad v_w . La misma en realidad ocurriría no sólo en la superficie sino también a lo largo de toda la película difusional.



Realizando un balance de masas de las especies en la superficie en estado estacionario se deben cumplir las ecs. (4.38)-(4.40), donde D_i son los coeficientes de difusión.

$$v = D_{O_2} \nabla C_{O_2}^s \quad (4.38)$$

$$4v - v_w = D_{H^+} \nabla C_{H^+}^s \quad (4.39)$$

$$v_w = -D_{HO^-} \nabla C_{HO^-}^s \quad (4.40)$$

Por otra parte, si se asume que la reacción de disociación de agua está siempre en equilibrio, surge la relación entre las concentraciones de H^+ y de HO^- dada por la constante de disociación del agua ($K_w = C_{H^+} C_{HO^-}$), que al ser aplicada en la superficie y derivada conduce a la ec. (4.41).

$$\nabla C_{HO^-}^s = -\frac{K_w}{C_{H^+}^2} \nabla C_{H^+}^s \quad (4.41)$$

Al reemplazar la ec. (4.41) en la (4.40), y luego esta última en la ec. (4.39), luego de reagrupar se obtienen las relaciones dadas por la ec. (4.42).

$$v = (1/4) D_{H^+} \nabla C_{H^+}^s \left(1 + \frac{D_{HO^-} K_w}{D_{H^+} C_{H^+}^2} \right) = D_{O_2} \nabla C_{O_2}^s \quad (4.42)$$

Considerando la condición de borde dada por la ec. (4.43), de la segunda igualdad de la ec. (4.42) se llega a la relación entre las concentraciones superficiales de O_2 y de H^+ dada por la ec. (4.44). Los parámetros ξ y ψ están definidos por las ecs. (4.45) y (4.46), respectivamente.

$$v = 0; \quad C_{H^+}^s = C_{H^+}^e; \quad C_{O_2}^s = C_{O_2}^e \quad (4.43)$$

$$C_{O_2}^s = 1 - \xi \left[1 - c_{H^+}^s + \psi \left(\frac{1}{c_{H^+}^s} - 1 \right) \right] \quad (4.44)$$

$$\xi = \frac{D_{H^+} C_{H^+}^e}{4 D_{O_2} C_{O_2}^e} \quad (4.45)$$

$$\psi = \frac{D_{HO^-} K_w}{D_{H^+} C_{H^+}^2} \quad (4.46)$$

Teniendo en cuenta que se puede considerar la difusión del O_2 disuelto mediante el modelo de película difusional de Nernst, al reemplazar la ec. (4.25) en (4.44) surge la dependencia de j con $c_{H^+}^s$ dada por la ec. (4.47).

$$\frac{j}{j_L} = f_a \xi \left[1 - c_{H^+}^s + \psi \left(\frac{1}{c_{H^+}^s} - 1 \right) \right] \quad (4.47)$$

Es importante notar que según la ec. (4.47) se definiría una densidad de corriente límite controlada por la difusión del H^+ (j_{H^+}), dada por la ec. (4.48), la cual podría ser menor que j_L en ciertas condiciones de pH.

$$j_{H^+} = f_a \xi j_L \quad ; \quad 1 \gg c_{H^+}^s \gg \psi \quad (4.48)$$

La ec. (4.47) puede incorporarse en el sistema de ecuaciones proveniente de la resolución del mecanismo de reacción, con lo cual se estaría considerando la posible variación de $c_{H^+}^s$ con η . Es obvio que incorporar esta nueva ecuación en el sistema de ecuaciones riguroso dado por la ec. (4.26) es inviable. Inclusive, su introducción en el modelo simplificado dado por la ec. (4.32) resulta altamente desafiante para los programas de cálculo, siendo en muchos casos imposible localizar soluciones estables. No obstante, el uso de la ec. (4.47) junto al modelo aproximado definido por la ec. (4.34) es perfectamente viable.

4.2.6. SIMULACIONES DE LAS DEPENDENCIAS $j(\eta)$

Las curvas $j(\eta)$ pueden ser simuladas con las ecuaciones desarrolladas usando distintos valores de los parámetros cinéticos con los fines tanto de visualizar el efecto que estos tienen sobre tal dependencia como de establecer la capacidad descriptiva de las ecuaciones. Si bien el análisis del efecto de cada uno de estos parámetros escapa a los objetivos de este trabajo, algunos aspectos merecen ser examinados mediante este tipo de simulaciones. Uno de ellos es, precisamente, inducir la manifestación de la transición entre rutas en la curva $j(\eta)$, y analizar bajo qué condiciones ésta ocurre. Otros aspectos interesantes apuntarían a realizar una exploración de las condiciones donde las aproximaciones que condujeron a las expresiones simplificadas son válidas, y a analizar el efecto de

la variación del valor de $c_{H^+}^s$ a medida que transcurre la reacción.

1) Contraste entre el modelo completo y los modelos simplificados:

Es importante tener muy claro cuáles son los dominios tanto de sobrepotenciales como de valores de los parámetros cinéticos donde las aproximaciones realizadas sobre la ec. (4.26), que condujeron a las ecs. (4.32) y (4.34), tienen efectos imperceptibles. Por una parte, el hecho de desprestigiar las contribuciones anódicas en las etapas elementales debería conducir a desviaciones importantes sólo a bajos sobrepotenciales. Esto puede corroborarse en las simulaciones presentadas en la Fig. 4.2, la cual contrasta las dependencias $j(\eta)$ y $\theta_1(\eta)$ calculadas con la ec. (4.26) (en condiciones donde se lograron soluciones estables al sistema de ecuaciones, en este caso adoptando un valor de $u = 0$) y las correspondientes dependencias calculadas con la ec. (4.32).

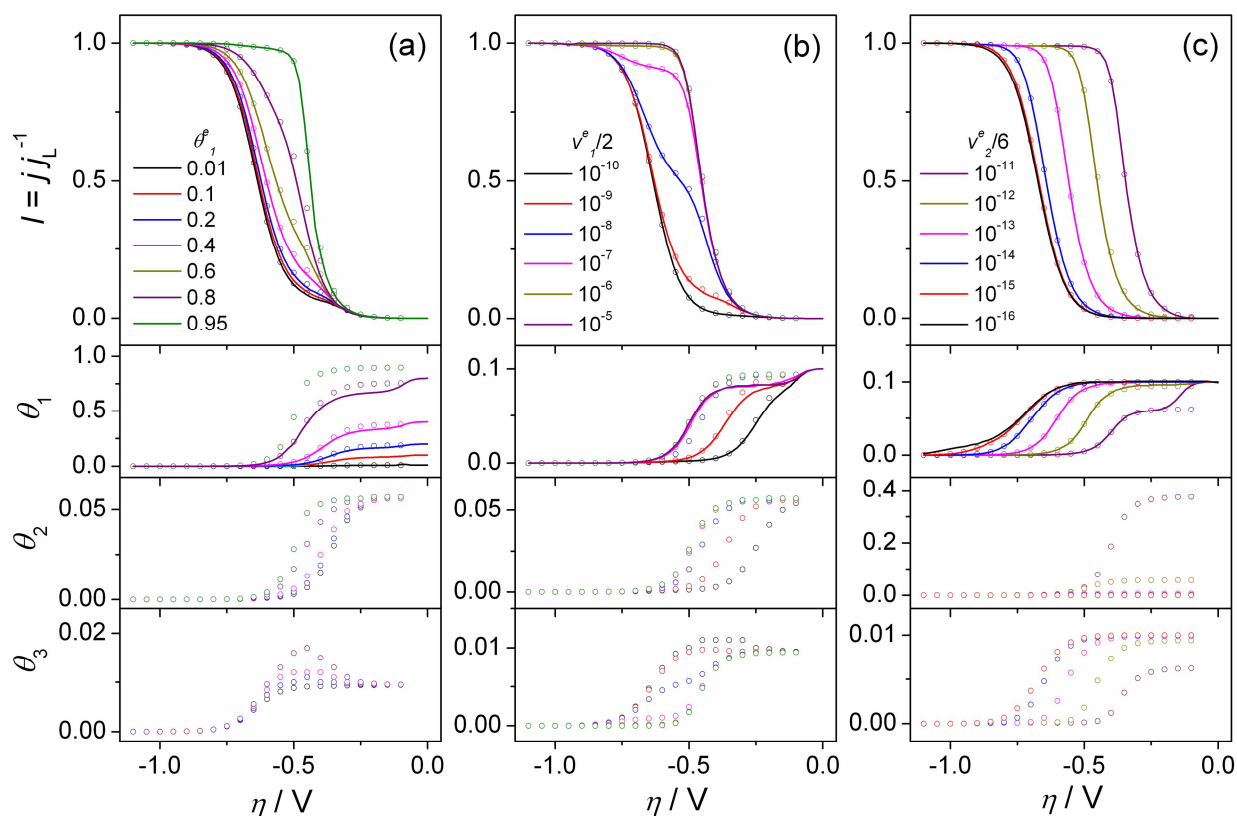


Figura 4.2. Simulaciones $j(\eta)$ y $\theta_i(\eta)$ realizadas con las ecs. (4.26) (líneas) y (4.32) (símbolos), utilizando los parámetros $v_3^e = 2 \times 10^{-13}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-13}$; $v_5^e = 1 \times 10^{-13}$; $\theta_2^e = 0,001$; $\theta_3^e = 0,01$; $u = 0$; $j_L = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$; (a): θ_1^e variable; $v_1^e = 2 \times 10^{-9}$; $v_2^e = 6 \times 10^{-12}$; (b): v_1^e variable; $v_2^e = 6 \times 10^{-12}$; $\theta_1^e = 0,1$; (c): v_2^e variable; $v_1^e = 2 \times 10^{-6}$; $\theta_1^e = 0,1$. $c_{H^+}^s = 1$, $f_a = 1$.

También se incluyen las dependencias $\theta_2(\eta)$ y $\theta_3(\eta)$ resultantes de las ec. (4.32), no así las que resultan de la ec. (4.26). Cabe remarcar que estas simulaciones fueron realizadas asumiendo un medio fuertemente ácido donde se puede afirmar que $c_{H^+}^s \cong 1$, y un electrodo liso ($f_a = 1$). Puede verse que en el dominio $\eta < -0,1 \text{ V}$ no se detectan diferencias importantes entre las dependencias $j(\eta)$ simuladas con ambas ecuaciones, aun cuando los parámetros cinéticos fueron variados sobre amplios rangos de valores. Sí se observan algunas diferencias en las dependencias $\theta_1(\eta)$ resultantes de ambas ecuaciones, que se acentúan a menores

valores de η . Esto es lógico ya que la ec. (4.32) es incapaz de modelar en regiones de η cercanas al equilibrio, con lo cual los valores de θ_1 no tienden al valor de θ_1^e cuando η tiende a 0, lo cual sí ocurre con la ec. (4.26). En base a estas evidencias, puede afirmarse que la ec. (4.32) puede ser utilizada para analizar la *orr* en prácticamente cualquier situación sobre dominios de $\eta < -0,1$ V.

Por otra parte, las simplificaciones hechas para pasar de la ec. (4.32) a la (4.34) pueden resultar mucho más influyentes. Así por ejemplo, la Fig. 4.3 contrasta simulaciones $j(\eta)$ y $\theta_1(\eta)$ realizadas con la ec. (4.32) con las respectivas dependencias calculadas con la ec. (4.34). Las Figs. 4.3(a) y 4.3(b) muestran el error que se produce al utilizar la ec. (4.34) en condiciones donde no se cumplen las condiciones en la que ésta fue derivada, es decir que $v_3^e \gg v_2^e$ y $v_5^e \gg v_4^e$. Así, puede verse que cuando $v_3^e \leq v_2^e$ la dependencia $j(\eta)$ termina siendo fuertemente dominada por v_3^e , conduciendo a valores de θ_2 que no pueden despreciarse frente a θ_1 . Tal efecto no puede ser tenido en cuenta por la ec. (4.34) (que no incluye a este parámetro), y produce una sobreestimación en los valores de j a menores valores de η . La misma situación ocurre cuando v_5^e es más de un orden de magnitud menor a v_4^e , conduciendo a altos valores de θ_3 que no pueden despreciarse frente a θ_1 . Por otra parte, tal como lo muestra la Fig. 4.3(c), el otro parámetro no tenido en cuenta en la ec. (4.34), que es la relación entre los valores de θ_2 y θ_3 (para iguales valores de la suma de ambos), no tiene efecto apreciable en la capacidad descriptiva de la misma.

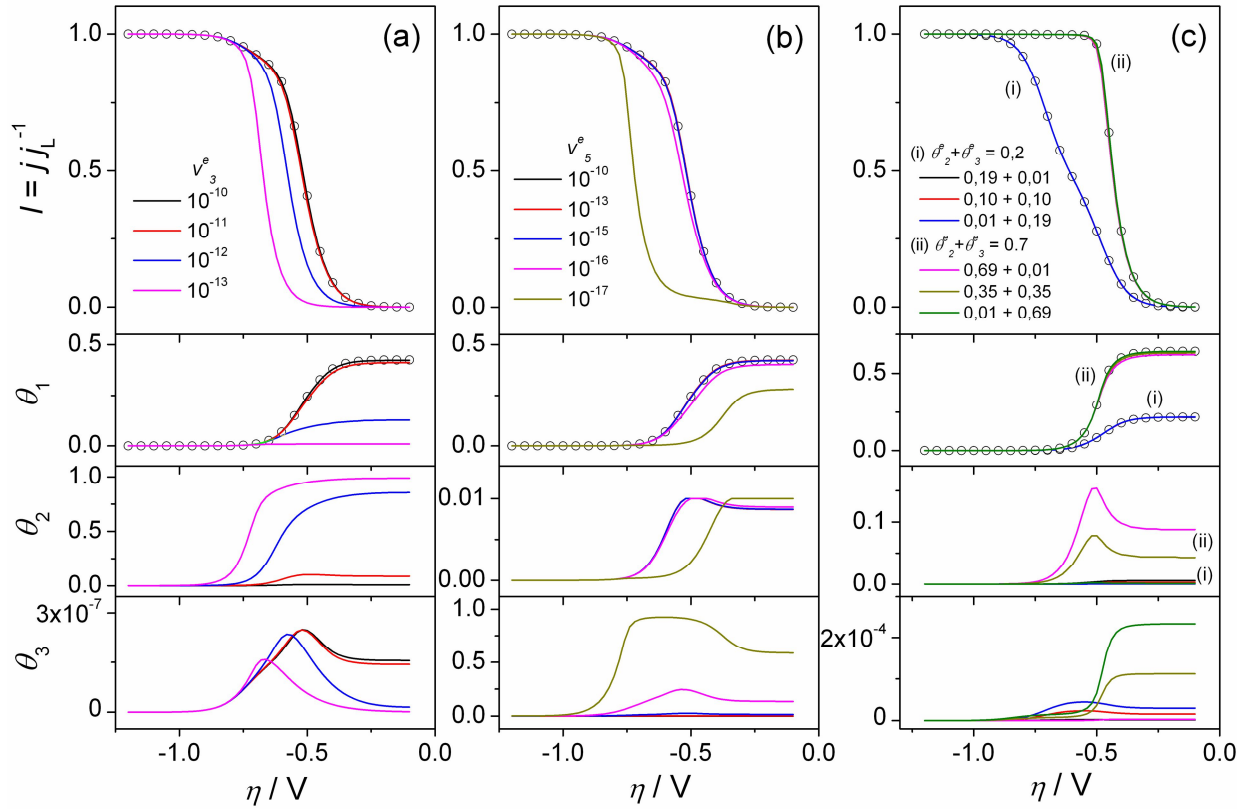


Figura 4.3. Simulaciones $j(\eta)$ y $\theta_i(\eta)$ realizadas con las ecs. (4.32) (líneas) y (4.34) (símbolos), utilizando los parámetros $v_1^e = 10^{-9}$; $v_2^e = 10^{-12}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-14}$; $u = 8$; $j_L = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$. (a): v_3^e variable; $v_5^e = 10^{-10}$; $\theta_1^e = 0,2$; $\theta_2^e = 0,3$; $\theta_3^e = 0,001$. (b): v_5^e variable; $v_3^e = 10^{-10}$; $\theta_1^e = 0,2$; $\theta_2^e = 0,3$; $\theta_3^e = 0,001$. (c): θ_2^e/θ_3^e variable; $v_3^e = 10^{-10}$; $v_5^e = 10^{-10}$; $\theta_1^e = 0,1$; $\theta_2^e + \theta_3^e$ constante. $c_{H^+}^s = 1$, $f_a = 1$.

2) Efecto de los parámetros cinéticos en las respuestas

$j(\eta)$:

Como se indicó previamente, si bien un análisis detallado del efecto de cada parámetro cinético sería extremadamente extenso de efectuar por la inmensa cantidad de combinaciones de situaciones posibles, resulta interesante explorar el efecto de cada parámetro en situaciones que conduzcan a respuestas típicamente vistas en metales. Los efectos de θ_1^e , v_1^e y v_2^e ya pueden apreciarse en la Fig. 4.2, mientras que la Fig. 4.4 ilustra cómo afectan los demás parámetros a la respuesta $j(\eta)$.

En las Figs. 4.2(a) y 4.2(b) se ven los efectos de θ^e_1 y v^e_1 , respectivamente. Ambos tienen la particularidad de afectar el valor de j^{RD}_{max} a través de la ec. (4.29) y, especialmente, la velocidad de la Ruta Directa. Esto se vislumbra en la respuesta $j(\eta)$ como un hombro más o menos marcado cuya magnitud se acerca al valor de j_L cuando θ^e_1 y/o v^e_1 aumentan. Asimismo, en la Fig. 4.2(c) se observa el efecto de v^e_2 , que en estas condiciones gobierna el sobrepotencial al cual el valor de j se incrementa de manera apreciable (usualmente conocido como sobrepotencial onset).

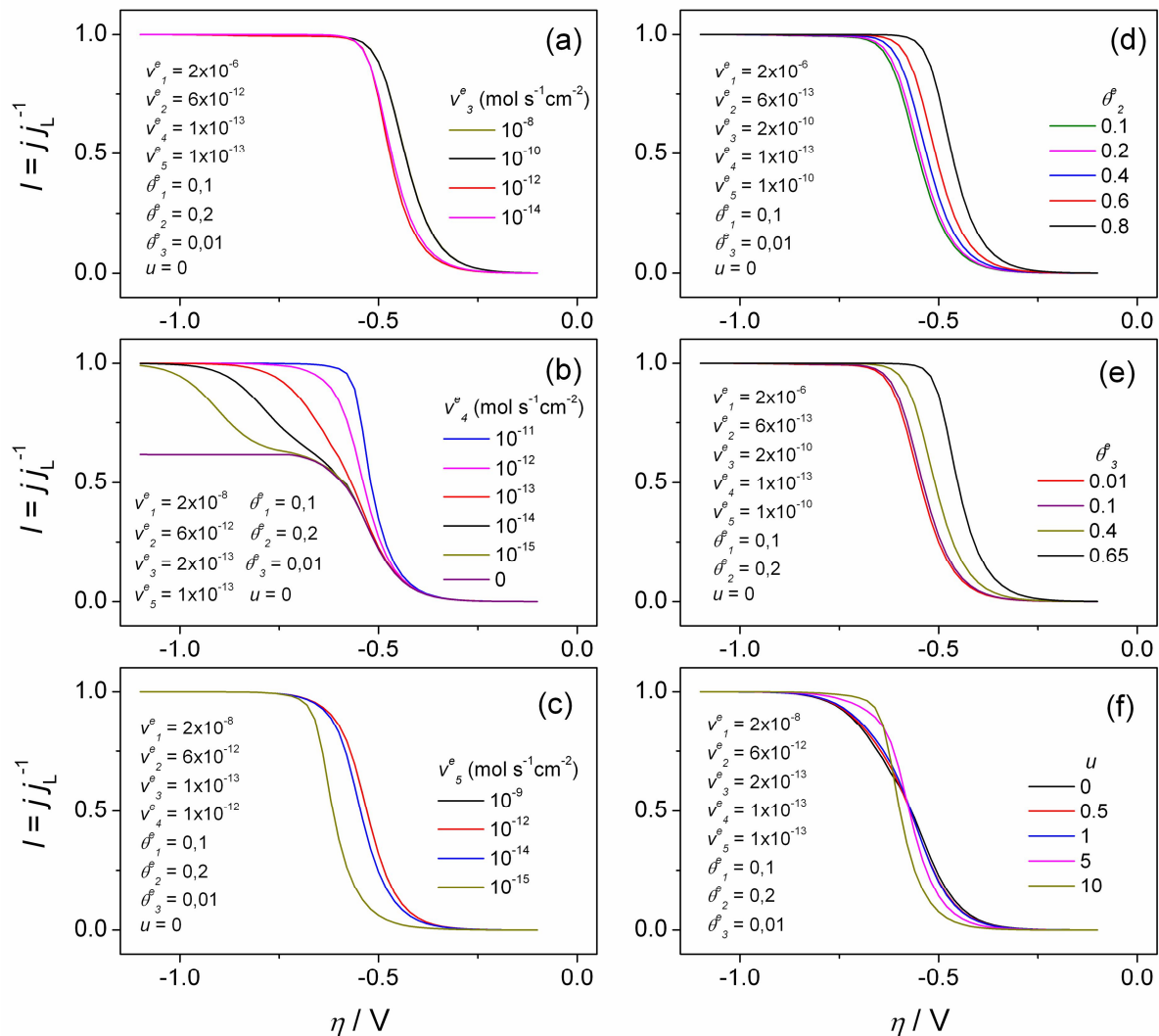


Figura 4.4. Simulaciones $j(\eta)$ realizadas con la ec. (4.32) que ilustran el efecto de los parámetros v^e_3 (a), v^e_4 (b), v^e_5 (c), θ^e_2 (d), θ^e_3 (e), y u (f). $j_L = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$. $c^s_{H^+} = 1$, $f_a = 1$.

En realidad, la Fig. 4.4(a) muestra que el potencial onset pasaría a ser gobernado por el valor de v^e_3 cuando este parámetro se hace menor a v^e_2 , lo cual ya se había detectado en el análisis de la Fig. 4.3(a). No obstante, cuando v^e_3 también se hace menor a v^e_4 y a v^e_5 , ésta deja de tener efecto en la respuesta $j(\eta)$. Por otra parte, el análisis de la Fig. 4.4(b) resulta sumamente interesante ya que da una idea de la influencia que tiene v^e_4 sobre el predominio de la Ruta Directa o de la Indirecta. Así, se ve que si v^e_4 fuese nula, efectivamente j alcanzaría un valor máximo dado por la ec. (4.29). No obstante, al incrementarse v^e_4 hasta valores del orden o mayores al valor de v^e_2 (o de v^e_3 , cualquiera sea menor), el valor máximo no se alcanzaría ya que la Ruta Indirecta operaría ya a bajos sobrepotenciales. La Fig. 4.4(c) muestra el efecto de v^e_5 , la cual afecta el potencial onset sólo cuando es menor a v^e_4 . Por otra parte, las Figs. 4.4(d) y 4.4(e) muestran que el aumento del cubrimiento de cualquiera de los otros dos intermediarios adsorbidos ($\text{SOH}_{(\text{ad})}$ y $\text{SOOH}_{(\text{ad})}$) causa un corrimiento de las curvas $j(\eta)$ hacia menores valores de η . Finalmente, como lo ilustra la Fig. 4.4(f), el valor de u tendría un marcado efecto en la pendiente de la dependencia $j(\eta)$ cuando este adquiere valores significativamente altos (> 1).

3) Efecto de la velocidad de transporte de masa en las respuestas $j(\eta)$:

La velocidad de transporte de masa gobierna el valor de j_L , y puede controlarse experimentalmente, ya sea a través de las condiciones operativas (por ej. la velocidad de rotación en un electrodo de disco rotante) o de las dimensiones del electrodo (por ej. el radio de un microelectrodo). Su efecto en la dependencia global $j(\eta)$ (en este caso normalizada justamente respecto a j_L) puede verse en la Fig. 4.5.

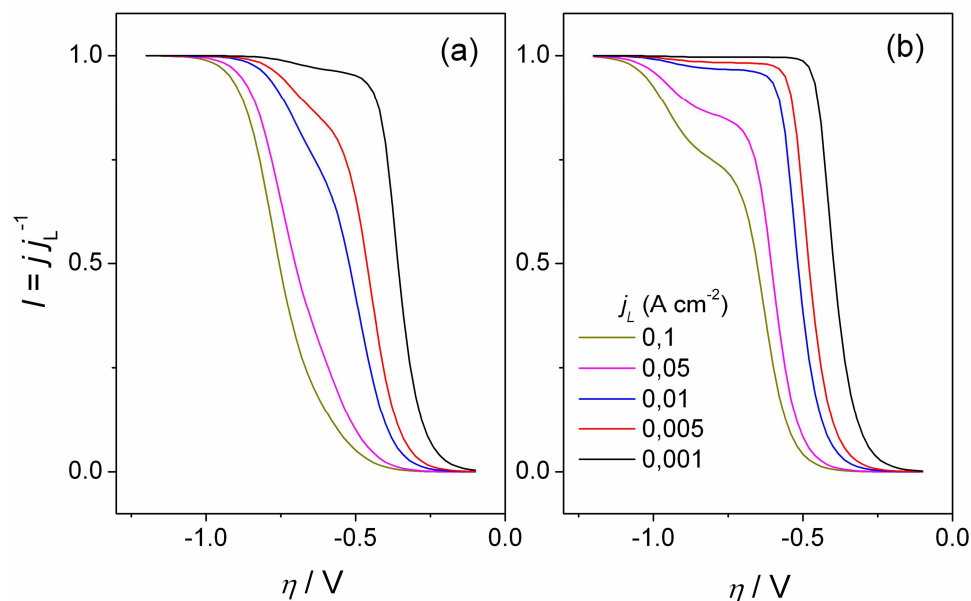


Figura 4.5 Simulaciones $j(\eta)$ calculadas con la ec. (4.32) y diferentes valores de j_L indicados en (b). Parámetros cinéticos: (a) $v_1^e = 10^{-9}$; $v_2^e = 10^{-12}$; $v_3^e = 1 \times 10^{-10}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-14}$; $\theta_1 = 0,1$; $\theta_2 = 0,3$; $\theta_3 = 0,001$; $u = 8$. (b) $v_1^e = 10^{-8}$; $v_2^e = 10^{-13}$; $v_3^e = 1 \times 10^{-10}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-15}$; $\theta_1 = 0,01$; $\theta_2 = 0,4$; $\theta_3 = 0,001$; $u = 8$. $c_{H^+}^s = 1$, $f_a = 1$.

Aquí puede verificarse que j_L tiene un efecto sobre el valor de j_{max}^{RD} a través de la ec. (4.29), y por ende en la posición del hombro que marca la tendencia a alcanzar este valor. En tal sentido, un aumento de j_L produce una disminución de j_{max}^{RD} , haciendo que esta pueda diferenciarse claramente de j_L (como en la Fig. 4.5(b)), o que esta pase a ser imperceptible (como en el caso de la Fig. 4.5(a)). Asimismo, llamativamente un aumento de j_L produce un corrimiento de toda la respuesta $j(\eta)$ hacia mayores sobrepotenciales, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta que a estos valores de η las contribuciones anódicas de las etapas elementales son depreciables, comportándose éstas como reacciones irreversibles.

Por otra parte, es interesante observar el efecto que produce el factor de área electroactiva, el cual en todos los casos divide al valor de j_L . Tal efecto se observa en las dependencias de la corriente normalizada mostradas en la Fig.

4.6, donde se ve que un electrodo rugoso con valor de $f_a > 1$ termina produciendo una efectiva disminución de la velocidad de transporte de masa (ya que actúa en detrimento del valor de j_L), mientras que en un electrodo parcialmente bloqueado donde $f_a < 1$ la velocidad de transporte de masa se incrementa, a pesar de que una disminución de f_a produce un decaimiento de j_L [197]. Esto último será analizado más exhaustivamente en una sección posterior.

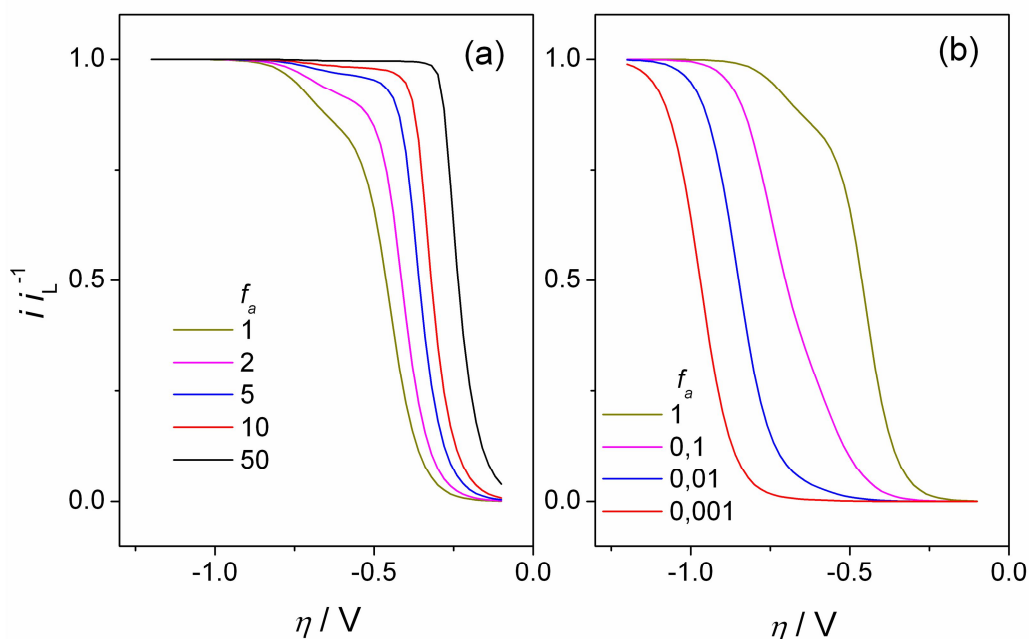


Figura 4.6. Simulaciones calculadas con la ec. (4.32) y diferentes valores de $f_a \geq 1$ (a) y ≤ 1 (b). Parámetros cinéticos: $v_1^e = 10^{-9}$; $v_2^e = 10^{-12}$; $v_3^e = 1 \times 10^{-10}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-14}$; $\theta_1 = 0,1$; $\theta_2 = 0,3$; $\theta_3 = 0,001$; $u = 8$. $j_L = 0,005 \text{ A cm}^{-2}$.

4) Transición entre rutas:

Como se describió previamente, el mecanismo contempla la posibilidad de que la reacción transcurra a través de dos rutas simultáneas, aunque según cómo sean los valores relativos de las velocidades elementales de equilibrio, es muy posible que sólo una de ellas sea significativa sobre determinados intervalos de η . Es importante notar que sólo podría ocurrir una transición de

rutas de reacción si a bajos valores de η operase la Ruta Directa, ya que un aumento de η eventualmente favorecerá la ocurrencia de la Ruta Indirecta. La relación entre los valores de v_1^e y de v_4^e es el parámetro primario que debería gobernar cuál de las rutas es dominante y el rango de η donde prevalece cada una de ellas. Se analiza así el efecto de estos dos parámetros sobre las dependencias $j(\eta)$ simuladas con la ec. (4.32), las cuales se muestran en la Fig. 4.7. En las mismas también se grafican las contribuciones de cada ruta (j^{RD} y j^{RI}) a la dependencia global, las cuales son establecidas respectivamente por las ecs. (4.27) ($j^{RD} = 4v_1$, estando v_1 dada por la ec. (4.14)) y (4.30) ($j^{RI} = 4v_4$, estando v_4 dada por la ec. (4.17)).

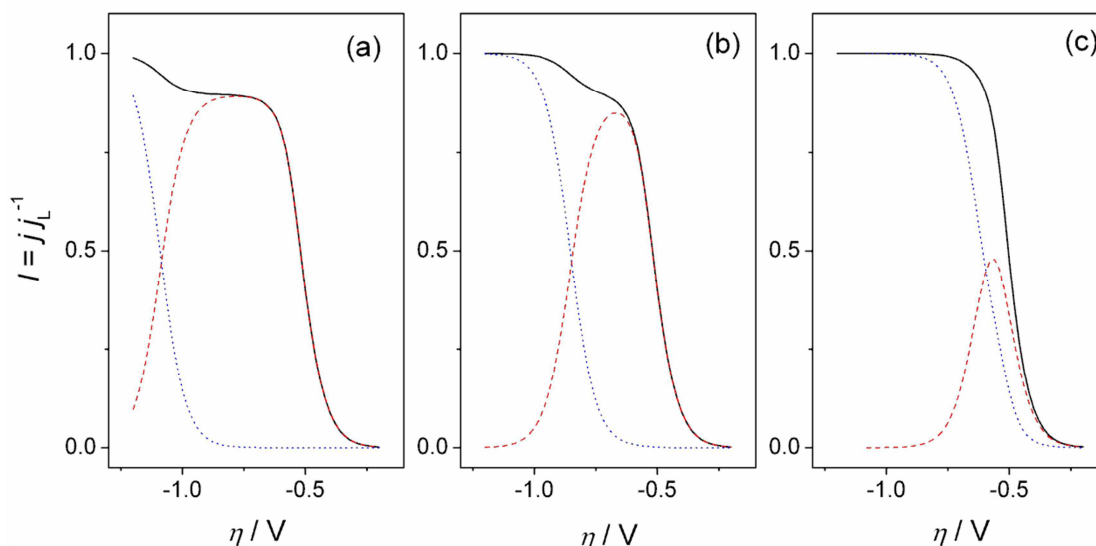


Figura 4.7. Simulaciones de dependencias normalizadas $j(\eta)$ (líneas continuas) realizadas con la ec. (4.32), donde se muestran las contribuciones de la Ruta Directa (líneas cortadas) y de la Ruta Indirecta (líneas punteadas). Parámetros cinéticos: $v_1^e = 10^{-9}$; $v_2^e = 10^{-12}$; $v_3^e = 10^{-9}$; $v_4^e = 10^{-17}$ (a), 10^{-15} (b), 10^{-13} (c); $v_5^e = 1 \times 10^{-10}$; $\theta_2 = 0,2$; $\theta_2 = 0,3$; $\theta_3 = 0,001$; $u = 8$. $j_L = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$. $c_{H^+}^s = 1$, $f_a = 1$.

Se observa que mientras v_4^e sea varios órdenes de magnitud menor a v_1^e (Fig. 4.7(a)), la RD domina la respuesta $j(\eta)$ a menores valores de η , tendiendo esta última a definir el valor

de j_{max}^{RD} sobre un amplio rango de η (si el valor de j_L es lo suficientemente alto). Al hacer el sobrepotencial muy catódico, la velocidad de la RI se hace importante en detrimento de la velocidad de la RD (que ya es insensible a η), pasando a contribuir apreciablemente a la dependencia $j(\eta)$. Al aumentar el valor de v_4^e e ir acercándose al de v_1^e (Fig. 4.7(b)), la RI ya comienza a tener importancia a menores valores de η , pasando a ser dominante en las regiones más catódicas de la respuesta $j(\eta)$. Si v_4^e es sólo ligeramente inferior a v_1^e , la RI gobierna la dependencia $j(\eta)$ sobre prácticamente todo el rango de η (Fig. 4.7(c)).

5) Dependencias $j(\eta)$ en medios casi neutros - Efecto del pH:

Las curvas $j(\eta)$ pueden ser simuladas utilizando simultáneamente las ecs. (4.34) y (4.46) a fin de considerar las variaciones de $c_{H^+}^s$ con η y analizar su efecto. Algunas de estas simulaciones se muestran en la Fig. 4.8, para ciertos parámetros cinéticos seleccionados.

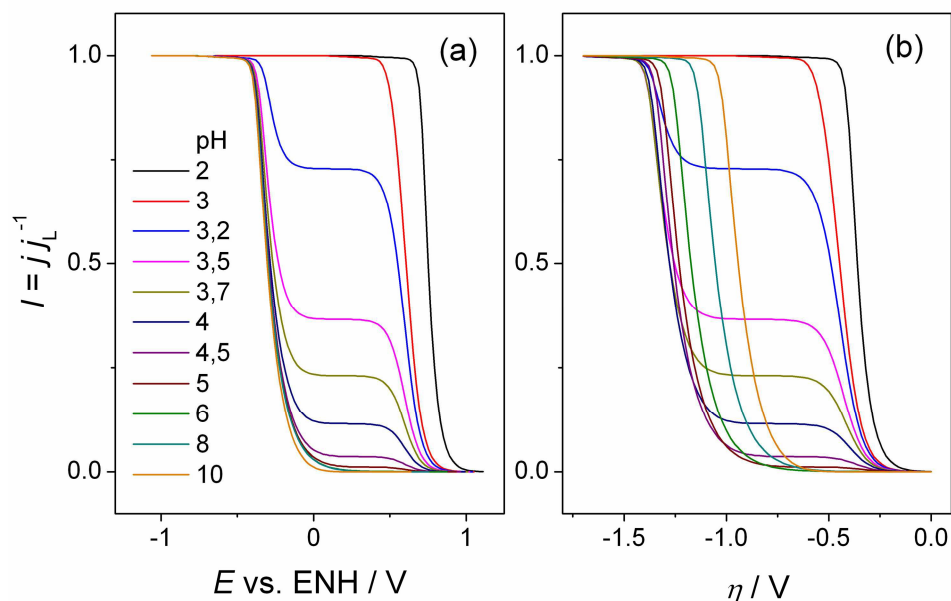
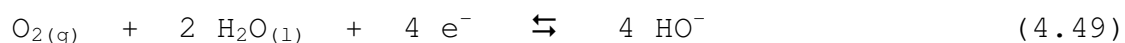


Figura 8. Simulaciones $j(\eta)$ calculadas con las ecs. (4.34) y (4.47) en soluciones con diferentes valores de pH indicados en (a). Parámetros cinéticos (pH = 0): $v_1^e = 5 \times 10^{-8}$; $v_2^e = 10^{-10}$; $v_4^e = 1 \times 10^{-11}$; $\theta_1^e = 0,3$; $\theta_2^e + \theta_3^e = 0,6$; $u = 0$. $j_L = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$; $f_a = 1$.

Los valores de ξ y de ψ involucrados en la ec. (4.47) fueron estimados con datos de D_{H^+} , D_{HO^-} , D_{O_2} y $C_{O_2}^e$ (1 atm) reportados en la literatura ($D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{HO^-} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{O_2} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_2}^e = 1.12 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) [32,193,198]. Probablemente el aspecto más trascendente a remarcar en estas simulaciones es la definición de una corriente constante menor a j_L , que se mantiene sobre un intervalo de sobrepotenciales de $\sim 0,5 \text{ V}$ antes de tender al valor de j_L . Esta corriente constante sólo se detecta claramente en un acotado rango de condiciones de pH comprendido en el intervalo $3 < \text{pH} < 6$, y su existencia fue ya señalada al obtener las ecuaciones del modelo. La misma corresponde a una corriente limitada por la difusión de H^+ dada por la ec. (4.48), que se establece cuando la concentración superficial de H^+ desciende desde $\sim 10^{-2} \text{ M}$ hasta 10^{-7} M . Cuando el valor de $C_{H^+}^s$ disminuye por debajo de esta magnitud, el aporte de H^+ por parte del agua mediante la reacción (4.37) comienza a ser

importante, y al estar este reactivo en grandes cantidades la corriente aumenta hasta alcanzar el valor limitado por la difusión de oxígeno disuelto. Esta situación, que se da siempre en medios neutros y alcalinos, y sólo a altos sobrepotenciales en medios ligeramente ácidos, se conoce usualmente como la descarga de O_2 a HO^- a través de la reacción (4.49), que en realidad es una combinación de las reacciones (4.1) y (4.37).



Este hecho fue observado en recientes estudios de la *orr* reportados por Strbac en electrodos de disco rotante de platino [199] y por Bonnefont y colaboradores en electrodos rotantes nanoestructurados tridimensionales [193], asignando la presencia de dos ondas a la transición desde la reacción (4.1) a la reacción (4.49). El tratamiento reportado en este trabajo confirma teóricamente estas afirmaciones, demostrando que, desde un punto de vista mecanístico, en realidad esta transición ocurre debido a una interacción de la reacción (4.1) con el equilibrio de disociación del agua dado por la ec. (4.37).

4.3. Mecanismo de la *orrp* en medio ácido - Modelado teórico

Planteo

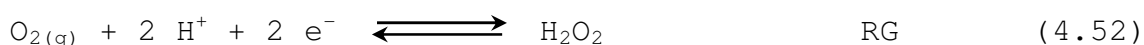
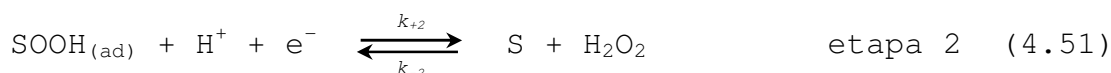
Algunos materiales tienen la capacidad de reducir el oxígeno sólo hasta peróxido de hidrógeno mediante la reacción dada por la ec. (4.50). Tal es el caso, por ejemplo, del oro y del mercurio [200-205].



Si bien los materiales que tienen este comportamiento no constituyen buenos cátodos para los fines de eficiencia energética en una celda de combustible, es valioso evaluar su comportamiento tanto para comprender cómo ocurre la reacción en los mismos, y a la vez porque ésta puede tratarse de una reacción paralela de materiales que presentan buena actividad

hacia la *orr*. Asimismo, esta puede ser la reacción que se verifique sobre el soporte de materiales que catalizan la *orr*. El potencial estándar para esta reacción es más catódico y su valor se sitúa a 0,68 V respecto al electrodo de hidrógeno en medio ácido. A los efectos de comprender el mecanismo por el cual ocurre la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno (*orrp*), es importante realizar un análisis teórico de este proceso individual, asumiendo un caso hipotético donde la formación de H₂O no ocurra. Dicho tratamiento se presenta a continuación.

El mecanismo propuesto para la *orrp* las incluye las etapas elementales expresadas en las Ecs. (4.50) y (4.51), siendo la Ec. (4.52) la que corresponde a la reacción global:



En este caso se tiene una única especie adsorbida y 2 etapas elementales, por lo que la reacción procede por una sola ruta. Notar que la etapa 1 para la *orrp* se corresponde con la etapa 4 para la *orr*.

Como se hizo para los otros mecanismos se plantean primero los balances másicos en la superficie del electrodo para todas las especies intervinientes en estado estacionario, obteniendo las expresiones de las ecs. (4.53)-(4.55):

$$-\frac{dn_{\text{O}_2}^s}{dt} = v = v_1 \quad (4.53)$$

$$-\frac{dn_{\text{e}^-}^s}{dt} = -\frac{dn_{\text{H}^+}^s}{dt} = 2v = v_1 + v_2 \quad (4.54)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = v = v_2 \quad (4.55)$$

Planteando la invariabilidad de los moles superficiales de las especies intermediarias una vez alcanzado el estado estacionario, obtenemos las ecs. (4.56):

$$\frac{dn_{MOOH}}{dt} = 0 = v_1 - v_2 \quad (4.56)$$

Con lo cual se arriba a la igualdad expresada en la ec. (4.57):

$$v = v_1 = v_2 \quad (4.57)$$

Las expresiones de las velocidades para cada etapa elemental, aproximando las actividades con las concentraciones, son:

$$v_1 = v_1^o \left[\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^o} \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^o} \right) \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^o} \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrr}^o)} - \frac{\theta_3}{\theta_3^o} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrr}^o)} \right] \quad (4.58)$$

$$v_2 = v_2^o \left[\frac{\theta_3}{\theta_3^o} \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^o} \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrr}^o)} - \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^o} \right) \frac{C_{H_2O_2}^s}{C_{H_2O_2}^o} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrr}^o)} \right] \quad (4.59)$$

Siendo $\Theta = e^{(\theta_3 - \theta_3^o)}$ y las velocidades de cada etapa al potencial estándar:

$$v_1^o = k_{-1} (1 - \theta_3^o) e^{-\lambda u_3 \theta_3^o} C_{H^+}^o p_{O_2}^o e^{-\alpha f E_{orrr}^o} = k_{+1} \theta_3^o e^{(1-\lambda)u_3 \theta_3^o} e^{(1-\alpha)f E_{orrr}^o} \quad (4.60)$$

$$v_2^o = k_{-2} \theta_3^o e^{(1-\lambda)u_3 \theta_3^o} C_{H^+}^o e^{-\alpha f E_{orrr}^o} = k_{+2} C_{H_2O_2}^o (1 - \theta_3^o) e^{-\lambda u_3 \theta_3^o} e^{(1-\alpha)f E_{orrr}^o} \quad (4.61)$$

Donde $C_{H_2O_2}^o$ es la concentración de H_2O_2 en el potencial de referencia (E_{orrr}^o) que en este caso fue igual a 1 M, con lo cual sería aproximadamente al potencial estándar para la *orrr* (0.68 V vs RHE). Es por ello que C_i^o , v_i^o y θ_3^o corresponden a valores en este potencial estándar.

Se tiene un solo intermediario de reacción adsorbido, el cual definimos como θ_3 , para mantener la notación empleada en el análisis de la *orr*:

$$\theta_{SOOH} = \theta_3 \quad (4.62)$$

Haciendo las mismas aproximaciones que se realizaron anteriormente respecto de la relación de concentración de protones y de aplicar el modelo de la capa difusional de Nernst para el oxígeno, se tiene que:

$$v_1 = v_1^o \left[\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^o}\right) \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrp}^o)} - \frac{\theta_3}{\theta_3^o} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrp}^o)} \right] \quad (4.63)$$

$$v_2 = v_2^o \left[\frac{\theta_3}{\theta_3^o} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrp}^o)} - \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^o}\right) \Theta^{-\lambda u_3} \frac{C_{H_2O_2}^s}{C_{H_2O_2}^o} e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrp}^o)} \right] \quad (4.64)$$

Al contrario del mecanismo propuesto para la *orr* vía un proceso de $4e^-$, en donde el producto final es agua, aquí el producto peróxido de hidrógeno no se encuentra en la solución previo a la reacción por lo que hace falta establecer cómo expresar $C_{H_2O_2}^s/C_{H_2O_2}^o$ en función de términos que puedan conocerse.

Para resolver esto basta vincular de la ecuación de la reacción global (4.52), el flujo J de O_2 con el de H_2O_2 .

$$J = \frac{v}{A} = \frac{d\xi}{A dt} = -\frac{dn_{O_2}}{A dt} = \frac{dn_{H_2O_2}}{A dt} \quad (4.65)$$

Los flujos para cada una de las especies son:

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \nabla C_{O_2} \quad (4.66)$$

$$J_{H_2O_2} = -D_{H_2O_2} \nabla C_{H_2O_2} \quad (4.67)$$

$$v = J_{O_2} = -J_{H_2O_2} \quad (4.68)$$

Siendo D_i los coeficientes difusionales para cada especie.

Resolviendo la ecuación en una dimensión:

$$-D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dx} = D_{H_2O_2} \frac{dC_{H_2O_2}}{dx} \quad (4.69)$$

$$-D_{O_2} \int_{C_{O_2}=C_{O_2}^*}^{C_{O_2}(x=0)} dC_{O_2} = D_{H_2O_2} \int_{C_{H_2O_2}=C_{H_2O_2}^*}^{C_{H_2O_2}(x=0)} dC_{H_2O_2} \quad (4.70)$$

$$-D_{O_2} (C_{O_2}^s - C_{O_2}^*) = D_{H_2O_2} (C_{H_2O_2}^s - C_{H_2O_2}^*) \quad (4.71)$$

Siendo C_i^s la concentración de la especie i en la superficie del electrodo y C_i^* la concentración en el seno de la solución. Este último es un valor conocido para ambas especies, ya que el O_2 está saturado y el H_2O_2 en principio podría o no estar, de acuerdo a cómo se diseñe la experiencia, pero es un valor que se puede conocer.

$$C_{H_2O_2}^s = C_{H_2O_2}^* + \frac{D_{O_2}}{D_{H_2O_2}} (C_{O_2}^* - C_{O_2}^s) \quad (4.72)$$

Como en los casos anteriores, de aplicar el modelo de la capa difusional de Nernst, podemos expresar $C_{O_2}^s$ en función de j y j_L de acuerdo a la Ec. (4.73):

$$C_{O_2}^s = C_{O_2}^* \left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (4.73)$$

Reemplazando en la Ec. (4.72):

$$C_{H_2O_2}^s = C_{H_2O_2}^* + C_{O_2}^* \frac{D_{O_2}}{D_{H_2O_2}} \frac{j}{j_L} \quad (4.74)$$

$$\frac{C_{H_2O_2}^s}{C_{H_2O_2}^0} = \frac{C_{H_2O_2}^*}{C_{H_2O_2}^0} + \frac{C_{O_2}^* D_{O_2}}{C_{H_2O_2}^0 D_{H_2O_2}} \frac{j}{j_L} \quad (4.75)$$

$$\frac{C_{H_2O_2}^s}{C_{H_2O_2}^0} = \frac{C_{H_2O_2}^*}{C_{H_2O_2}^0} + \gamma \frac{j}{j_L} \quad , \quad \gamma = \frac{C_{O_2}^* D_{O_2}}{C_{H_2O_2}^0 D_{H_2O_2}} \quad (4.76)$$

Reemplazando estas ecuaciones en (4.57):

$$v_1^0 \left[\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right) \Theta^{-\lambda u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrr}^0)} - \frac{\theta_3}{\theta_3^0} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrr}^0)} \right] =$$

$$v_2^0 \left[\frac{\theta_3}{\theta_3^0} \Theta^{(1-\lambda)u_3} e^{-\alpha f(E-E_{orrr}^0)} - \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right) \Theta^{-\lambda u_3} \left(C_{H_2O_2}^* + \gamma \frac{j}{j_L}\right) e^{(1-\alpha)f(E-E_{orrr}^0)} \right] \quad (4.77)$$

En este caso la relación de la velocidad de la reacción global con la densidad de corriente es:

$$v = \frac{j}{2F} \Rightarrow j = 2Fv \quad (4.78)$$

Ya que en la ruta del peróxido se intercambian 2 electrones en lugar de 4. Luego, se puede despejar la densidad de corriente normalizada respecto de la densidad de corriente difusional límite, reemplazando en (4.57) cada una de las igualdades de la ec. (4.77) junto con (4.78):

$$\frac{j}{j_L} = \frac{\left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_3^0}\right) e^{f(E-E_{orrr}^0)} \Theta^u}{\frac{j_L e^{\alpha f \eta}}{2Fv_1^0} \Theta^{-\lambda u} + \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right)} \quad (4.79)$$

$$\frac{j}{j_L} = \frac{\left(\frac{\theta_3}{\theta_3^0}\right) \Theta^u - C_{H_2O_2}^* \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right)}{\frac{j_L e^{\alpha f \eta}}{2Fv_1^0} \Theta^{-\lambda u} + \gamma \left(\frac{1-\theta_3}{1-\theta_3^0}\right) e^{f(E-E_{orrr}^0)}} \quad (4.80)$$

La *orrr* reviste una complejidad matemática mucho menor que la *orr*, hecho que se evidencia al poder arribar a expresiones

explicitas de $j(\eta, \theta_3)$. Es por ello que aquí se puede usar el modelo riguroso para el ajuste de datos experimentales sin mayores inconvenientes. De todos modos siempre hay que tener bien presente que este modelo sólo puede aplicarse para aquellos electrodos en donde se verifique únicamente la *orrr*.

4.4. Resolución de las expresiones en ENPs

Para el caso de ENPs, es necesario añadir una expresión que modele el transporte de masa del reactivo/producto desde/hacia el electrodo, constituido por un sustrato de dimensiones micrométricas y nanopartículas dispersas soportadas sobre el mismo. En este sentido se realizan como suposiciones la dispersión homogénea de nanopartículas de tamaño uniforme (radio uniforme y altura despreciable), sustrato inerte a la reacción (al menos en el rango de sobrepotenciales estudiados). La expresión de la densidad de corriente límite difusional será función de las contribuciones de la densidad de corriente límite del ME (sustrato) y de cada nanopartícula depositada sobre éste.

La corriente límite en un ME de ENPs (ó NEE, por sus siglas en inglés *nano electrode ensemble*) puede ser relacionada describiendo el flujo hacia una esfera inerte, la cual está cubierta por discos mucho más pequeños ubicados de manera azarosa sobre la superficie, bajo condiciones reversibles e irreversibles, asumiendo que no existe interacción entre los discos pequeños [206]. La teoría fue desarrollada en el contexto del aprisionamiento o encapsulamiento de especies en sitios receptores de células biológicas [207-216]. Debido a que la esfera y el disco interno se comportan de manera similar bajo condiciones de estado estacionario [217] y, asumiendo que la superficie soportada es un disco de radio a , se puede expresar la dependencia de la corriente difusional límite como:

$$i_L = \frac{4nFDc^b f_a a^2 / R_d(1-f_a)}{1 + f_a a / R_d(1-f_a)} = -4nFDc^b a_{\text{eff}} \quad (4.81)$$

Donde

$$a_{\text{eff}} = \frac{a^2/R_d(1-f_a)}{1+f_a a/R_d(1-f_a)} \quad (4.82)$$

R_d es el radio de los nanodiscos que están ubicados espaciados azarosamente sobre la superficie del ME disco y tienen un tamaño tal que $R_d \ll a$. La fracción de superficie del disco del sustrato que está bloqueada es equivalente a $(1-f_a)$, donde $(1-f_a) = 1 - N(R_d/a)^2$, y N es el número de nanodiscos correspondientes a $p\pi a^2$, donde p es la porosidad de la membrana. La fracción de área activa f_a puede ser descripta como como $p\pi R_d^2$, o bien como $N(R_d/a)^2$. Entonces, se espera que la corriente límite y el radio efectivo dependan del radio de la superficie del sustrato y de los nanodiscos individuales, así como también de la fracción de área activa y área bloqueada, asumiendo que los nanodiscos no están interaccionando entre sí (es decir, $1-f_a \approx 1$) y están azarosamente dispersados. El parámetro importante para micro-superficies nanoestructuradas parece tratarse de $af_a/R_d = \pi p R_d a$ como fue predicha por Philips [218]. Existen dos límites para la corriente límite y radio efectivo descriptos por las ecuaciones (4.81) y (4.82). Estos son: (a) para el caso en donde hay muchos nanodiscos, $af_a/R_d \gg 1$, luego $a_{\text{eff}} = a$ y i_L está dada por las ecuaciones (4.81) ó (4.83); (b) para el caso en donde hay muy pocos nanodiscos, $af_a/R_d \ll 1$, $a_{\text{eff}} = NR_d$ y $i_L = -N4nFDc^b R_d$. Entonces, debido a la dimensión micrométrica del disco soporte de radio a , la corriente límite va a ser alcanzada en ambos casos.

$$i_L = -4nFDc^b a \quad (4.83)$$

De la ecuaciones previas puede observarse que la corriente límite que se verifica sobre un microelectrodo conteniendo un ensamble de nanoestructuras dispersas sufre una variación dependiente tanto del valor de f_a como del tamaño medio de las nanoestructuras (a través de R_d). Por otra parte, como fue demostrado en la sección 4.2, dado que el valor de f_a afecta las condiciones de transporte de masa, éste también tiene un fuerte efecto en la curva completa $i(\eta)$. Ambos efectos serían similares

en cualquier tipo de configuración de electrodo donde el material electrocatalizador se encuentra disperso sobre una superficie inerte, como podrían ser por ejemplo los arreglos de anillos concéntricos bimetálicos, como los utilizados en esta tesis. De ahí que las respuestas obtenidas sobre estos últimos fueron analizadas en el marco de las mismas expresiones utilizadas con los ENPs.

Es importante resaltar que las ecuaciones utilizadas no tienen en cuenta cualquier posible interacción que pueda ocurrir en las líneas de contacto entre ambos metales. De ahí que si ocurriese una interacción, ya sea sinérgica o antagónica, al no estar ésta considerada en el formalismo, se manifestaría ya sea como una incapacidad del modelo para ajustar apropiadamente las curvas, o como una variación de los parámetros cinéticos obtenidos al cambiar la fracción de área activa (debido a una variación de la longitud de contacto intermetálica). Cualquiera de estas observaciones podría resultar un claro indicio de la existencia de interacciones entre los componentes del electrodo.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS CINÉTICO PARA LA *orr*: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Sé que no esperaba lo que sucedería realmente. Por mi parte, reconoceré con franqueza que, al inicio de los experimentos [...] me hallaba tan lejos de haber formulado ninguna hipótesis que condujera a los descubrimientos que hice al realizarlos, que me hubieran parecido muy improbables si me lo hubieran dicho; y cuando finalmente los hechos decisivos se me hicieron manifiestos, fue muy lentamente, y con gran vacilación, que me rendí ante la evidencia de mis sentidos.

-Joseph Priestley-

CAPÍTULO V

ANÁLISIS CINÉTICO PARA LA *orr*:

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos realizando curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno sobre microelectrodos de Pt, Au, Ru, Rh, Pd e Ir de diferentes geometrías y ensambles de nanopartículas. Se utilizarán las expresiones encontradas en el Capítulo IV para encontrar los valores de los parámetros cinéticos de los diferentes materiales evaluados, permitiendo concluir cuál es el comportamiento de estos materiales frente a la *orr*. También se evaluará el efecto del pH sobre la *orr* en electrodos de Pt. Finalmente se mostrarán resultados referidos a la *orr* sobre electrodos bimetálicos de Au-Pt. Para poder utilizar las expresiones desarrolladas en el Capítulo IV, vinculadas con la *orr* y *orrp*, se realiza en una primera instancia la detección del posible producto de reacción H_2O_2 sobre los diferentes metales.

5.1. Determinación de H_2O_2 generado por la *orrp*

El objetivo de detectar la generación de H_2O_2 reside en poder de alguna manera cuantificar cuán importante es esta reacción secundaria, la reacción de reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno (*orrp*), para los materiales estudiados en función del potencial. Sin embargo, cuantificar de manera precisa este producto reviste ciertas dificultades, por lo que en su lugar se realizó una experiencia que permite determinar de manera cualitativa la producción de H_2O_2 por un determinado material de electrodo en función del potencial. Aunque pueda parecer que esta información es insuficiente, en muchos casos

permite eliminar uno de los productos de reacción en favor del otro, lo cual simplifica el análisis cinético en estos materiales.

La detección de H_2O_2 fue realizada mediante la técnica de microscopía electroquímica de barrido (SECM) utilizando un *tip* de Pt como se explicó en la sección 2.6.1.7, los cuales tienen radios inferiores a $5\mu m$ y RG menores a 10. El sustrato es un fragmento de HOPG el cual tiene depositado por *sputtering* los diferentes metales de interés: Pt, Pd, Rh e Ir utilizando tiempos y corrientes de *sputtering* elevados para asegurar un depósito continuo (30-40 mA, 4 minutos). Al sustrato cubierto de Ir se le realizó una reducción en horno tubular en atmósfera de H_2 (tal como se indica en el trabajo de Montero et al.), en el caso del Au se utilizó un disco de Au puro (Aldrich, 99.999%).

La experiencia consiste en realizar una voltamperometría de barrido sobre el sustrato, censando la producción de H_2O_2 al oxidar este producto en el *tip* de Pt a un potencial adecuado. Para poder realizar la detección el *tip* debe ser primero acercado al sustrato, lo que se realiza mediante una curva de aproximación.

5.1.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES - CELDA ELECTROQUÍMICA PARA SECM.

La celda electroquímica utilizada se muestra en la figura 5.1. La primera imagen 5.1-(a) corresponde a los componentes que conforman la celda de 4 electrodos usada en las experiencias SECM. Se tiene: (1) contacto eléctrico al sustrato, (2) contraelectrodo de Au, (3) y (4) tapa y contratapa de la celda, (5) sustrato (en este caso un disco de Au pero podría tratarse de un fragmento de HOPG con un depósito de Pt, Pd, Rh o Ir por *sputtering*, (6) o-ring para sellar la celda y que no haya pérdidas de solución electrolítica y, (7) tornillos para sujetar las partes de la celda. La figura 5.1-(b) muestran la celda ya armada, las 3 perforaciones en la parte superior sirven para

soportar el contraelectrodo, electrodo de referencia y burbujeador.

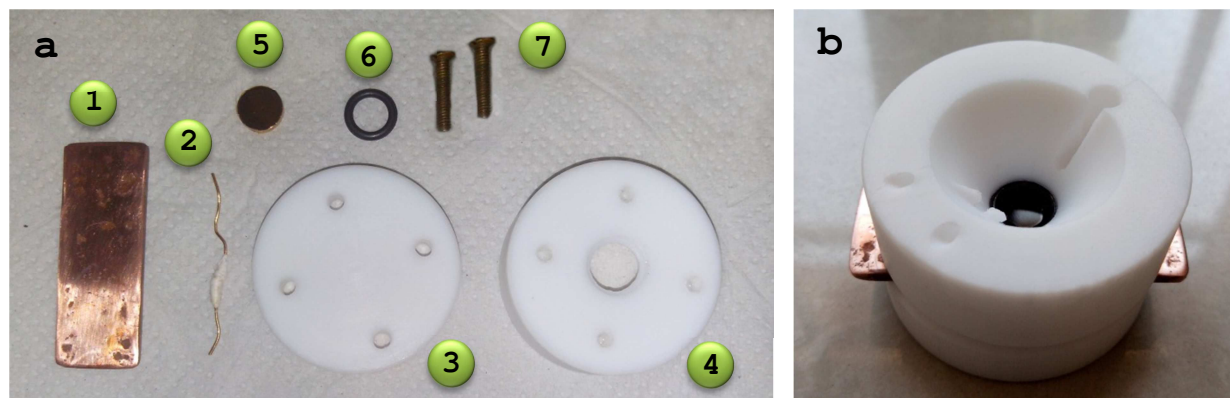


Figura 5.1. (a) Componentes que conforman la celda electroquímica y, (b) celda electroquímica armada.

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo utilizando solución de H_2SO_4 0,5M (capacidad de la celda \sim 3ml), saturando con O_2 . El proceso de fabricación del *tip* de Pt utilizado se encuentra explicado en la sección 2.6.1.7.

5.1.2. ACERCAMIENTO DEL *TIP* AL SUSTRATO

El acercamiento del *tip* al sustrato se realizó en 3 pasos. El primer paso consiste en un acercamiento visual del *tip* utilizando los controles manuales del motor de paso hasta ubicarlo a una distancia del sustrato de aprox. 1-2 mm. Como segundo paso se aproxima el *tip* monitoreando la corriente límite de reducción de oxígeno, utilizando una onda cuadrada con las siguientes características: $E_{\text{medida}} = 0.2$ V vs RHE y $t_{\text{medida}} = 30$ ms; $E_{\text{limpieza}} = 1.3$ V vs RHE y $t_{\text{limpieza}} = 10$ ms; $E_3 = 0,2$ V vs RHE y $t_3 = 30$ ms. El objetivo de este programa de potencial es mantener la corriente límite constante ya que la secuencia de limpieza evita la desactivación del electrodo. Se va acercando el *tip* al sustrato también usando el motor de paso, pero en este caso controlado a través de un software diseñado particularmente para

esta experiencia en LabView 8.0 (National Instruments). La velocidad de acercamiento del *tip* al sustrato fue de 2 $\mu\text{m/s}$. Al potencial de medida, 0.2 V vs RHE, el *tip* reduce O_2 a la corriente límite, por lo cual la sensibilidad es máxima para establecer cuándo el *tip* se ha acercado lo suficientemente para que el sustrato afecte los perfiles difusionales del *tip*, ya que el bloqueo del acceso de O_2 al *tip* produce un descenso de la corriente límite difusional. Este tipo de experiencia se denomina “curva de aproximación” y se basa en la retroalimentación negativa (*negative feedback*) [219], ya que en este caso el sustrato no está conectado al bipotenciostato y actúa como un material inerte, con lo cual la respuesta del *tip* se ve modificada cuando éste bloquea la difusión de O_2 hacia el *tip*. La figura 5.2 muestra una típica curva de aproximación, junto con la curva de voltamperometría cíclica del *tip* de Pt en solución ácida saturada en O_2 . En este ejemplo, la i_L del ME es de aprox. 0.9 nA (ya que el radio es de 0.3 μm); se observa que luego de 250 s aprox. (lo equivalente a 500 μm recorridos por el *tip*) la i_L decae a casi la mitad. En este momento se detiene el motor de paso para evitar la colisión entre el sustrato y *tip* (que además puede significar la destrucción de éste último).

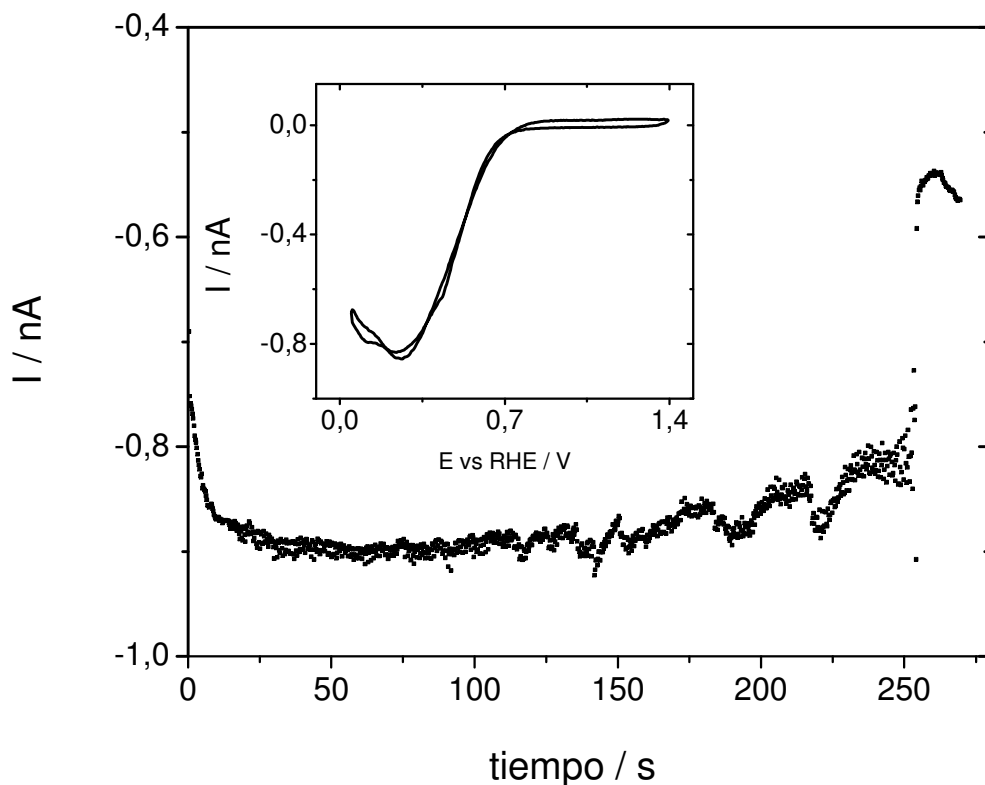


Figura 5.2. Curva de aproximación de un *tip* de Pt ($r = 0.3 \mu\text{m}$), junto con la curva de voltamperometría cíclica en solución ácida saturada en O_2 .

Como tercer paso se puede ajustar la distancia final al sustrato mediante un motor piezoeléctrico, el cual tiene una sensibilidad mucho mayor que los motores de paso (precisión en la escala del nm). Para ello se modifica la posición del *tip* mientras se registra un voltamperograma cíclico (podría también emplearse la onda cuadrada antes explicada). La figura 5.3 muestra el ajuste con el motor piezoeléctrico de otro *tip* ($r = 4 \mu\text{m}$); se observa que cuando se acerca aún más el *tip* al sustrato, la corriente límite decae. Conociendo la corriente límite para la reacción en el *tip* (en este caso la orr) cuando el *tip* se encuentra lejos del sustrato y el valor que adquiere al estar en la cercanía del mismo, junto con el RG del *tip* (donde RG es la relación de radio del ME y radio del material de sellado), se puede conocer aproximadamente la distancia entre ambos.

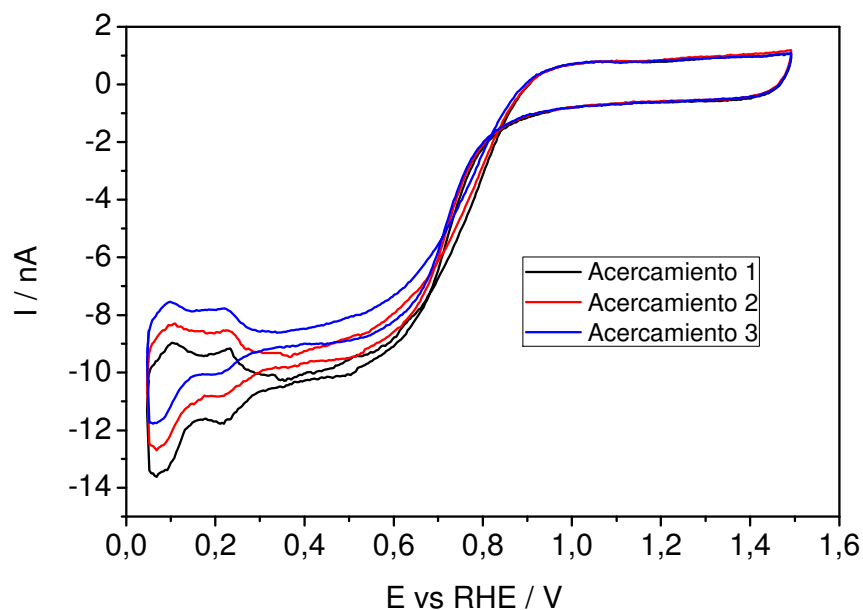


Figura 5.2. Aproximación de un *tip* de Pt usando el motor piezoeléctrico.

5.1.3. EXPERIENCIA DE DETECCIÓN DE H_2O_2

Una vez el *tip* está cerca del sustrato se procede a realizar una experiencia SECM en el modo SG-TC, por sus siglas en inglés (substrate generation/tip collection) [188]. En esta técnica el sustrato genera una especie que es luego colectada y detectada por el *tip*. Esta técnica ya ha sido propuesta para la detección de H_2O_2 en la reacción de reducción de oxígeno por el grupo de Bard [90,220]. Para detectar H_2O_2 en este trabajo se realizó un voltamperograma cíclico sobre el sustrato en un rango de potenciales que involucró la *orr* (la ventana de potencial depende del metal del cual está formado el sustrato). Mientras se cicla el potencial del sustrato, el *tip* es mantenido a un potencial anódico (E_{tip}) tal que re-oxide bajo control difusional todo el H_2O_2 que pueda llegar a él proveniente del sustrato (la concentración inicial de peróxido es cero). Usando un valor de $E_{tip} = 1.1$ V vs RHE se cumple este objetivo (se evita potenciales mayores por la incipiente oxidación de Pt). Un esquema de la experiencia se muestra en la figura 5.3.

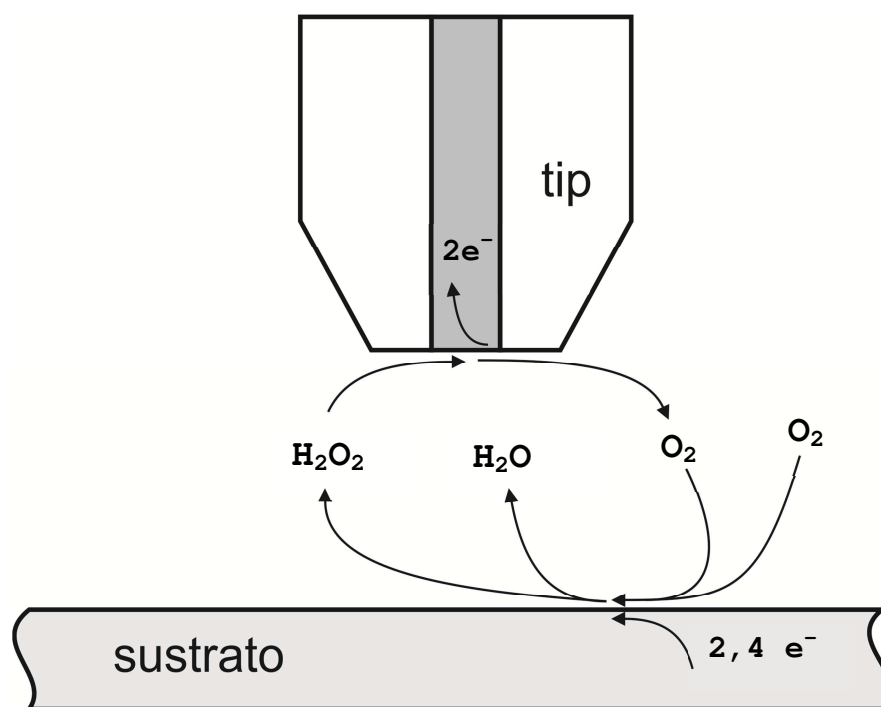
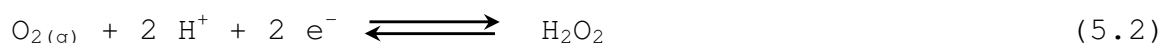
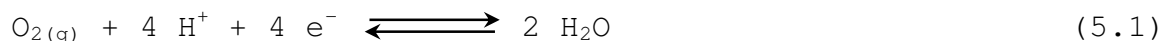


Figura 5.3. Esquema de la experiencia realizada para determinar la producción de H_2O_2 por SECM en diferentes sustratos.

Las reacciones vinculadas son:



De acuerdo al material del sustrato, una o ambas reacciones podrán ocurrir, mientras que en el *tip* ocurrirá la reacción (5.2) en sentido contrario (oxidación de H_2O_2).

Debido a que el sustrato es un macro-electrodo, la concentración de O_2 puede verse modificada en la solución para largos tiempos de medida y afectar entonces la producción de H_2O_2 , por lo que se evitan experiencias muy prolongadas. A su vez, si el sustrato consume el H_2O_2 generado durante el ciclado, esto repercutirá rápidamente en la respuesta del *tip*.

El objetivo de esta experiencia es poder visualizar cualitativamente la producción de H_2O_2 en cada material estudiado. Como puede verse de la figura 5.3, el oxígeno generado en el *tip* por oxidación del H_2O_2 generado en el sustrato difunde hacia la solución; si el *tip* está lo suficientemente

cerca del sustrato entonces localmente se generará una mayor corriente de reducción de oxígeno en el sustrato, ya que localmente la concentración de O_2 se verá incrementada (retroalimentación positiva o *positive feedback*) resultando en una mayor producción de H_2O_2 y por consiguiente mayor corriente de oxidación en el *tip*. Esto posibilita la detección de pequeñas cantidades de generación de H_2O_2 gracias a una amplificación en la señal por retroalimentación positiva. Esto sólo ocurrirá en sustratos capaces de reducir O_2 a H_2O_2 (*orrp*), con lo cual esta experiencia constituye una forma adecuada para determinar cualitativamente en qué materiales se puede desestimar la *orrp* y en cuáles sería necesario tenerla en cuenta.

Es evidente que para poder determinar el porcentaje de H_2O_2 generado en función del potencial se requiere una experiencia (y modelo matemático que la sustente) de mayor complejidad y, si bien se han ensayado aproximaciones para su determinación, bajo estas condiciones experimentales no se pudo determinar con certeza cuantitativa la producción de H_2O_2 .

La figura 5.4 muestra el equipo montado para la experiencia SECM realizada para la detección de H_2O_2 .

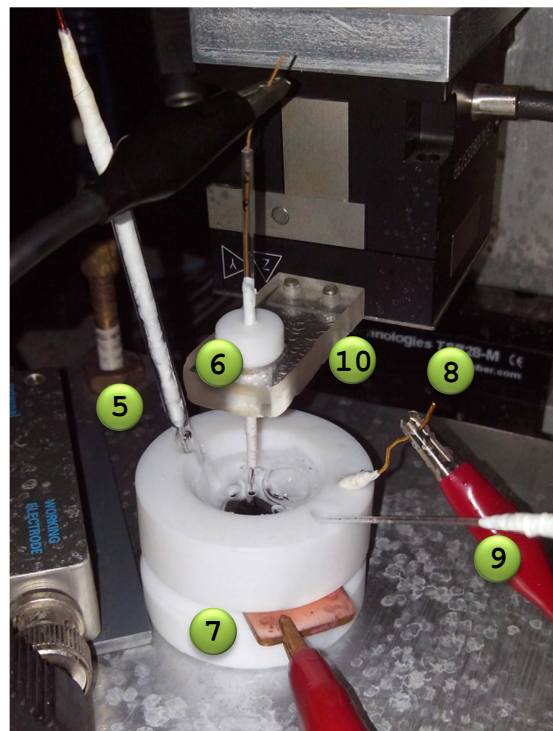
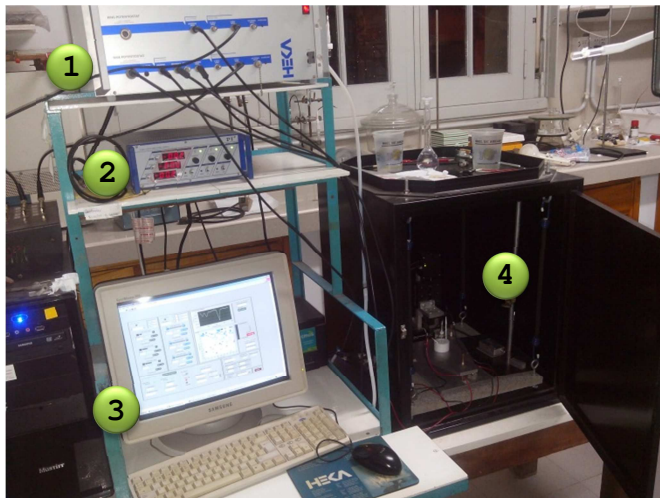


Figura 5.4. Equipo SECM utilizado, conformado por: (1) bipotenciostato, (2) controlador del motor piezoeléctrico, (3) PC, (4) jaula de Faraday anti-vibraciones, (5) RE, (6) *tip* o WE, (7) conexión eléctrica del sustrato, (8) CE, (9) burbujeador y, (10) controlador de posición de *tip*.

A continuación se muestran los resultados en los diferentes sustratos.

- **Platino**

El sustrato fue barrido entre $0.05 \leq E \text{ vs. RHE} / \text{V} \leq 1.3$, con una velocidad de barrido de 0.1 V/s ; partiendo desde el límite anódico. La gráfica 5.5 muestra la respuesta tanto del sustrato como del *tip* ($E_{tip} = 1.3 \text{ V}$).

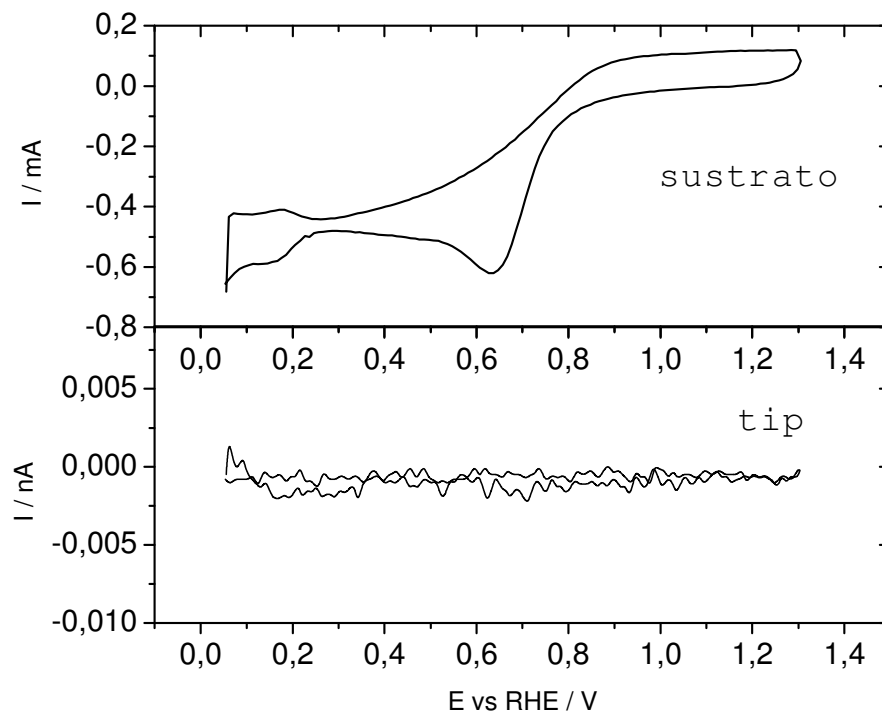


Figura 5.5. Voltamperograma del sustrato de Pt y respuesta del *tip* ($r_{tip} = 0.45 \mu\text{m}$)

Como puede observarse de la figura 5.5, la corriente en el *tip* no se ve modificada en ningún potencial al cual el sustrato reduce oxígeno, y permanece constante a un valor de $0 \pm 2 \text{ pA}$. En este caso se empleó un *tip* con $r = 0.45 \mu\text{m}$. En base a esta experiencia se puede concluir que el Pt no produce cantidades detectables de H_2O_2 al reducir O_2 .

- **Oro**

El sustrato fue barrido entre $-0.05 \leq E \text{ vs. RHE} / \text{V} \leq 1.7$, con una velocidad de barrido de 0.1 V/s ; partiendo desde el límite anódico. La gráfica 5.6 muestra la respuesta tanto del sustrato como del *tip* ($E_{tip} = 1.3 \text{ V}$).

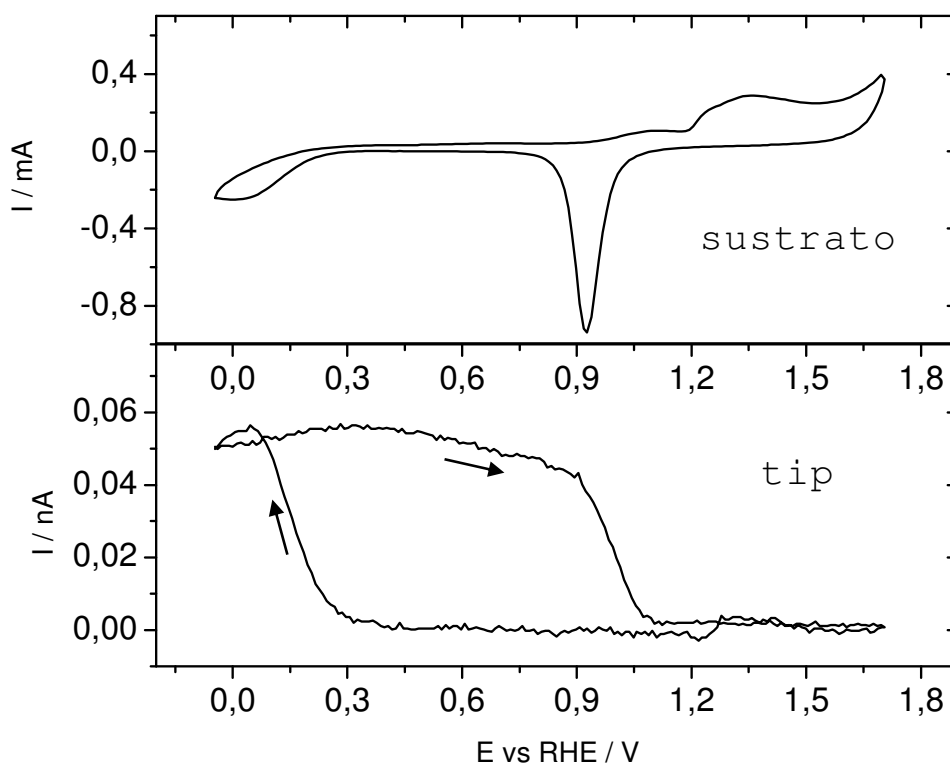


Figura 5.6. Voltamperograma del sustrato de Au y respuesta del *tip* ($r_{tip} = 0.26 \mu\text{m}$)

En este caso la corriente en el *tip* evidencia un aumento a partir de un potencial de aprox. 0.3 V vs RHE en el sustrato, que es cuando el Au comienza a reducir O_2 . Una vez generado el H_2O_2 , el *tip* lo sensa durante todo el barrido en sentido anódico hasta que el sustrato lo re-oxida a O_2 a un potencial de aprox. 0.9 V vs RHE. Como puede verse en la figura 5.6, la corriente que alcanza el *tip* es de aproximadamente 55 pA. En este caso se empleó un *tip* con $r = 0.26 \mu\text{m}$.

- **Rodio**

El sustrato fue barrido entre $-0.05 \leq E \text{ vs. RHE} / \text{V} \leq 1.2$, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s; partiendo desde el límite anódico. La gráfica 5.7 muestra la respuesta tanto del sustrato como del *tip* ($E_{tip} = 1.3 \text{ V}$).

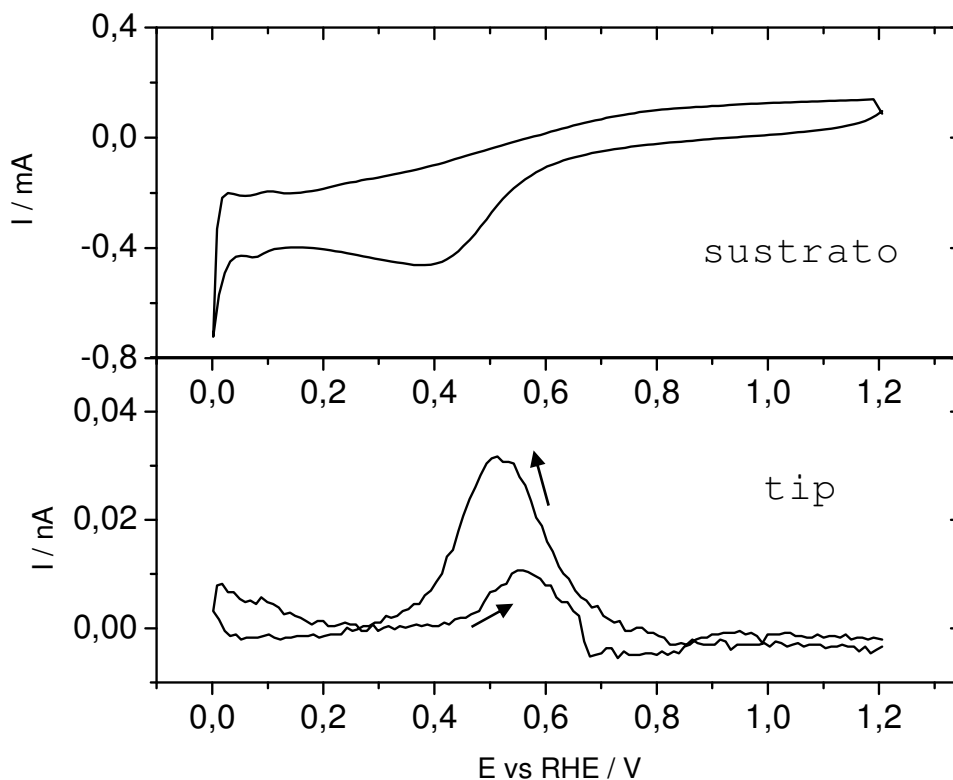


Figura 5.7. Voltamperograma del sustrato de Rh y respuesta del *tip* ($r_{tip} = 1.09 \mu\text{m}$)

Aquí la corriente en el *tip* evidencia un aumento a partir de un potencial de aprox. 0.6–0.7 V vs RHE en el sustrato, que es cuando el Rh comienza a reducir O_2 . Se evidencia una primera etapa en la cual se produce H_2O_2 ya que se observa un pico en el *tip* con un máximo de aprox. 45 pA. La corriente decae en el *tip* a partir de $E < 0.5$ V vs RHE ya que el sustrato no sólo deja de producir H_2O_2 a estos potenciales sino que reduce el H_2O_2 que había generado a H_2O . En el barrido de vuelta (en sentido anódico) se vuelve a observar la generación de peróxido, que es luego oxidado a O_2 (por ello vuelve a caer la señal en el *tip*). Es decir que en los electrodos de Rh existe una región, entre aprox. 0.7–0.5 V vs RHE, en donde se generan cantidades detectables de H_2O_2 . En este caso se empleó un *tip* con $r = 1.09 \mu\text{m}$.

- **Paladio**

El sustrato fue barrido entre $-0.05 \leq E \text{ vs. RHE} / \text{V} \leq 1.3$, la velocidad de barrido fue de 0.1 V/s ; partiendo desde el límite anódico. La gráfica 5.8 muestra la respuesta tanto del sustrato como del *tip* ($E_{tip} = 1.3 \text{ V}$).

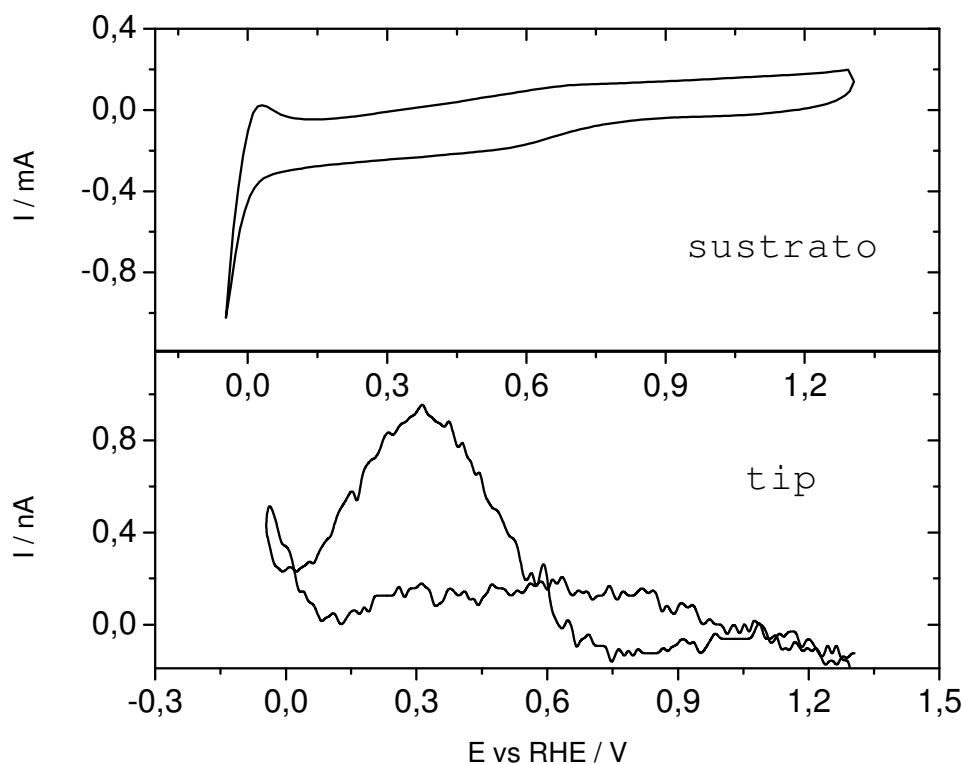


Figura 5.8. Voltamperograma del sustrato de Pd y respuesta del *tip* ($r_{tip} = 3.44 \mu\text{m}$)

La corriente en el *tip* aumenta a partir de un potencial de aprox. 0.6 V vs RHE en el sustrato en el barrido catódico, que es cuando el Rh comienza a reducir O_2 , alcanza un máximo a $E = 0.3 \text{ V vs RHE}$ con una corriente de aprox. 0.9 nA y luego decae. En el barrido catódico no se observan cambios apreciables en la señal del *tip*. En este caso se empleó un *tip* con $r = 3.44 \mu\text{m}$.

- **Iridio**

El sustrato fue barrido entre $-0.05 \leq E \text{ vs. RHE} / \text{V} \leq 1.1$, la velocidad de barrido fue de 0.1 V/s ; partiendo desde el límite anódico. La gráfica 5.9 muestra la respuesta tanto del sustrato como del *tip* ($E_{tip} = 1.3 \text{ V}$).

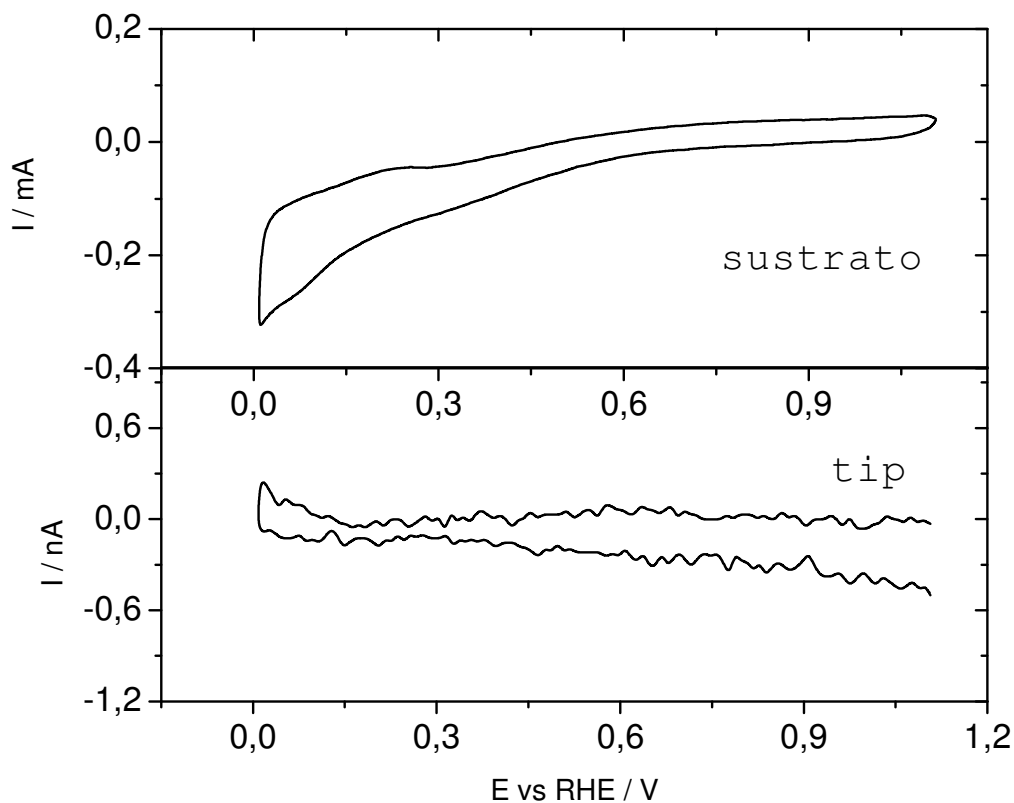


Figura 5.9. Voltamperograma del sustrato de Ir y respuesta del *tip* ($r_{tip} = 3.44 \mu\text{m}$)

El *tip* no modifica prácticamente su respuesta con el potencial del sustrato, inclusive cuando éste reduce O_2 , con lo cual se puede concluir que el Ir no genera cantidades apreciables de H_2O_2 . En este caso se empleó un *tip* con $r = 3.44 \mu\text{m}$.

Como los *tips* que se emplearon tienen diferentes dimensiones, para poder realizar una comparación de la generación de H_2O_2 en cada sustrato, se debe encontrar una expresión que sea independiente del tamaño del *tip* empleado.

Asumiendo que se puede estimar la distancia tip-sustrato (d) por ejemplo a partir de la corriente de *feedback* negativo [221], y asumiendo que toda la corriente del tip se debe al *feedback* positivo del H_2O_2 , entonces se podría calcular una densidad de corriente límite difusional de *feedback* positivo [188] (o de celda de capa delgada) como:

$$j_{T,dif} = \frac{2 F D_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^{s,max}}{d} = \frac{2 F D_{O_2} C_{O_2}^{s,max}}{d} \quad (5.3)$$

Luego, el cociente entre la densidad de corriente en el tip en función del potencial en el sustrato, $j_T(E_s)$, con $j_{T,dif}$, tendremos una expresión que es función de la concentración superficial de H_2O_2 ($C_{H_2O_2}^s$) para cada potencial del sustrato.

$$I(E_s) = \frac{j_T(E_s)}{j_{T,dif}} = \frac{\gamma C_{H_2O_2}^s(E_s)}{d} \quad (5.4)$$

Donde,

$$\gamma = \frac{D_{H_2O_2}}{D_{O_2} C_{O_2}^*}$$

La figura 5.10 muestra la $I(E_s)$ para los materiales de sustrato que exhibieron generación de H_2O_2 , lo cual da una idea indirecta de la concentración superficial de H_2O_2 .

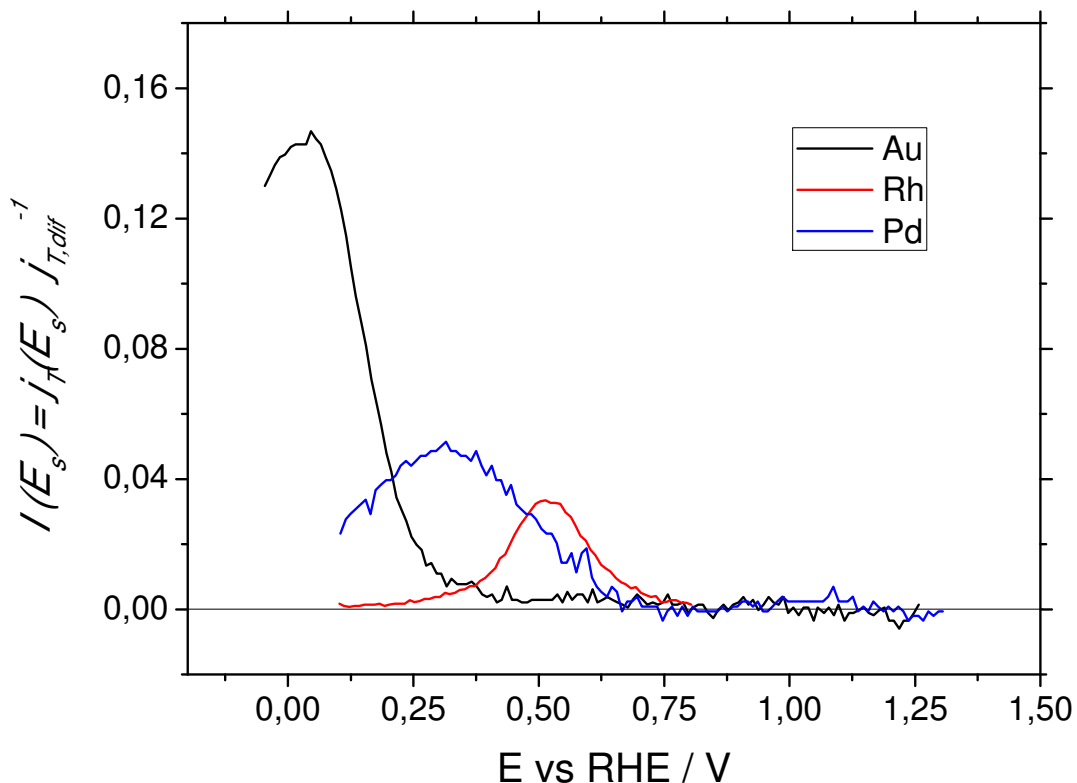


Figura 5.10. $I(E_s)$ para la oxidación de H_2O_2 generado en el tip sobre los diferentes sustratos.

En el sustrato de Au se acepta que a pH ácidos la reducción de oxígeno ocurre prácticamente en su totalidad a H_2O_2 [200-204], con lo cual la curva de oxidación de H_2O_2 sobre el tip de Pt cuando el sustrato es Au puede ser usada como referencia para conocer la máxima generación de H_2O_2 posible en el sustrato a partir de una solución saturada de O_2 . Como puede verse, la cantidad detectada en los sustratos de Rh y Pd es bastante menor que en el caso del electrodo de Au (las curvas en Pt e Ir no se muestran ya que no se detecta formación de H_2O_2).

A partir de esta experiencia podemos considerar que la *orr* (reducción a agua) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) es la única reacción presente en Pt e Ir; y que a su vez es la vía mayoritaria en Pd y Rh, aunque idealmente la *orrp* debería también ser tomada en cuenta en el mecanismo (por ejemplo, en el caso del Pd la formación de H_2O_2 a sobrepotenciales elevados, previo a que el mismo material lo pueda reducir, podría alcanzar

a tener una producción de H_2O_2 cercana al 50%) [220]. Finalmente, en el caso de los electrodos de Au, se puede considerar que ocurre exclusivamente la *orr*.

Como no se pudo contar con un sustrato de Ru, se tienen en cuenta los resultados reportados en la bibliografía para decidir si puede ser despreciada esta reacción sobre este material. De acuerdo a Tribustch et al. [222], el Ru produce como máximo cantidades por debajo de 25%, en regiones de relativamente bajo sobrepotencial, por lo que en principio se optó por realizar el ajuste considerando que la única reacción que operaba sobre este material era la *orr*.

5.2. Consideraciones generales para el análisis de la *orr*

Se analizan las curvas de polarización para la *orr* operando simultáneamente a través de las rutas directa (RD) y ruta indirecta (RI), utilizando las expresiones obtenidas en el apartado 4.2.4 (tratamiento aproximado del mecanismo completo de la *orr*) y 4.2.5 para las experiencias a diferentes pH. Se analizarán los resultados obtenidos para los diferentes MEs fabricados (ver Capítulos II y III). Todos los resultados que se muestran en esta sección están efectuados, salvo que se indique lo contrario, en solución de H_2SO_4 0,5M saturada en O_2 , utilizando como electrodo de referencia RHE y contraelectrodo de Pt.

Para obtener las curvas de polarización en estado estacionario es necesario utilizar una secuencia de pulsos que permita restablecer la superficie del electrodo antes del pulso de medida. Un esquema de un programa de pulsos se muestra en la figura 5.11. El potencial anódico (E_{ox} o E_{an}) tiene por objetivo oxidar cualquier especie contaminante que pueda encontrarse en la superficie del electrodo, luego se aplica un potencial catódico (E_{red} o E_{cat}) cuyo fin es el de reducción del óxido formado en el pulso anódico y finalmente se aplica el pulso de

medida (E_i o E_m), en este último caso el valor que se registra en la curva de polarización es la media de los valores de corriente correspondientes a la segunda mitad del pulso (de este modo se evita registrar el transiente). Los tiempos y potenciales variarán de metal en metal, pero en todos la selección de estos parámetros apunta a restablecer la superficie del electrodo antes de cada pulso de medida y a su vez que la corriente medida para cada potencial haya alcanzado la condición de estado estacionario (esto se logra si la corriente alcanza un valor estable durante la segunda mitad del pulso de medición). Las condiciones experimentales para cada metal se encuentran en la tabla 5.1.

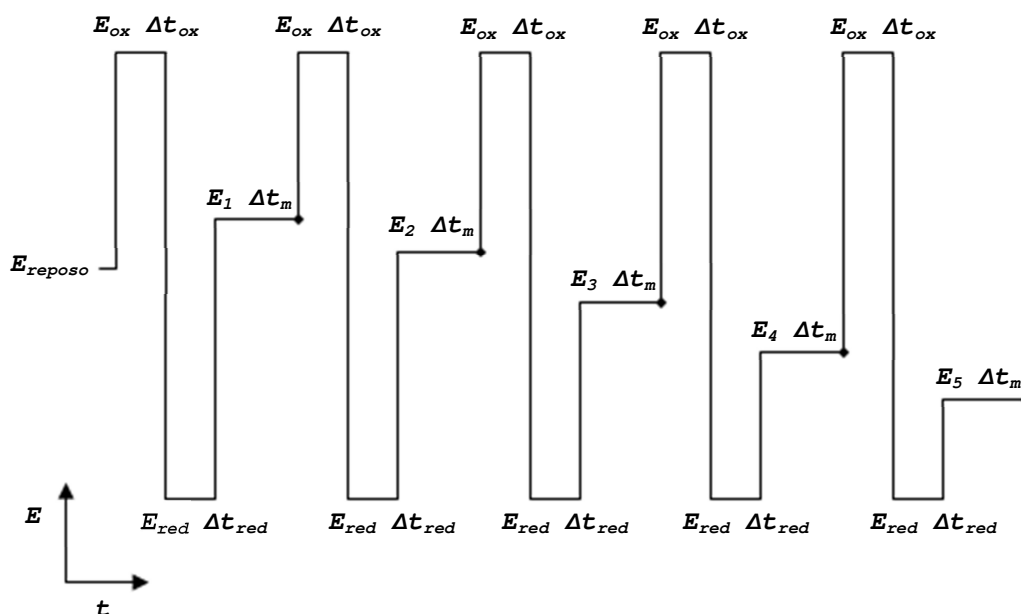


Figura 5.11 Programa de potenciales genérico aplicado a los MEs para la medición de curvas de polarización para la orr

Teniendo en cuenta que los valores de corriente a bajos sobrepotenciales son muy bajos, comúnmente se emplea más de una escala de corriente durante el programa de pulsos para tener mayor sensibilidad. Una forma de ganar sensibilidad en las

curvas de polarización es la de efectuar el programa de pulsos de la misma forma que se realiza para la *orr* pero en lugar de saturar la solución con O_2 , se observa la respuesta en solución saturada en N_2 , de esta forma podemos obtener una curva de polarización para la *orr* que es mucho más sensible simplemente sustrayendo los valores obtenidos en O_2 de aquellos obtenidos en N_2 ; esto es particularmente útil en los casos donde el ME es muy pequeño (corrientes muy pequeñas) o bien si el voltamperograma es ligeramente resistivo (ya que la sustracción de *background* también elimina este efecto).

Los resultados que se muestran a continuación corresponden entonces a la *orr* en:

- MEs discos de Au a los cuales se realizó deposición electroquímica de Pt, Pd, Rh, Ir y Ru para cubrir la totalidad del electrodo (MEs masivos - ver sección 2.6.1.5).
- MEs masivos con geometría disco de Au y Pt.
- ME anillos de Pt electrodepositados sobre anillos de grafito pirolítico
- MEs disco de Au a los cuales se les realizó *sputtering* de Pt, Pd y Rh a diferentes tiempos (ENPs - ver sección 2.6.3).
- MEs disco de Pt, evaluando efecto de pH.
- MEs bimetálicos de anillos múltiples Au-Pt soportados en una fibra de grafito

5.3. Resultados experimentales

5.3.1 MICROELECTRODOS DISCO DE Pt, Au, Pd, Rh, Ir y Ru

Los MEs discos de Au y Pt caracterizados en cuanto a área real y dimensión principal son utilizados para evaluar su respuesta a la reacción de reducción de oxígeno. Las condiciones utilizadas en el programa de pulsos para obtener la curva de

polarización de la orr en Au, Pt, Pd, Rh, Ir y Ru se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Resumen de las condiciones experimentales para la curva de polarización de oxígeno

Metal	E_{ox} (V vs RHE)	Δt_{ox} (s)	E_{red} (V vs RHE)	Δt_{red} (s)	E_{medida} (V vs RHE)	Δt_m (s)
Platino	1.0	0.5	0.2	0.5	0.05–1.2	4
Oro	1.0	0.5	0.4	0.5	(–0.1)–1	4
Paladio	0.9	0.1	0.2	2	0.1–0.9	2
Rodio	1.0	0.5	0.2	2	0.1–0.9	4
Iridio	1.0	0.5	0.2	2	0.1–0.9	4
Rutenio	1.0	0.5	0.2	2	0.1–0.9	4

Estas condiciones experimentales son las mismas que se utilizan para la evaluación de la orr en ENPs y ME anillo de Pt.

A continuación se muestran las curvas de polarización para la orr en diferentes materiales y tamaños de electrodo acompañadas de los ajustes con las ecuaciones deducidas en el Capítulo IV. En este caso se utilizaron MEs cuyos factores de rugosidad, determinados según como se detalla en el apartado 2.6.2.2, para todos los metales electrodepositados sean bajos ($f_R < 3$), de manera tal que se puedan emplear las ecuaciones aproximando este factor a 1 (electrodo liso).

- **Platino:**

- a) **Datos publicados medidos en MEs electrodepósitos hemiesféricos de Pt** [32]

Teniendo en cuenta que el Pt constituye el electrocatalizador más estudiado para la orr, por una parte para

comprobar la capacidad de ajuste del modelo y por otra parte para poder realizar una comparación entre los resultados obtenidos y los reportados en la literatura, se analizaron además de resultados propios, aquellos reportados por otros autores. En tal sentido, los datos publicados por Kucernak et al. [32] sobre nano electrodos hemiesféricos de Pt electrodepositado resultan sumamente interesantes, tanto por la calidad experimental de los mismos como por el amplio rango de velocidades de transporte de masa (o de j_L) analizado. Estos fueron medidos en H_2SO_4 0,1 M.

La figura 5.12 muestra estos resultados junto con el ajuste aplicando el modelo cinético aproximado descrito en el capítulo 4.

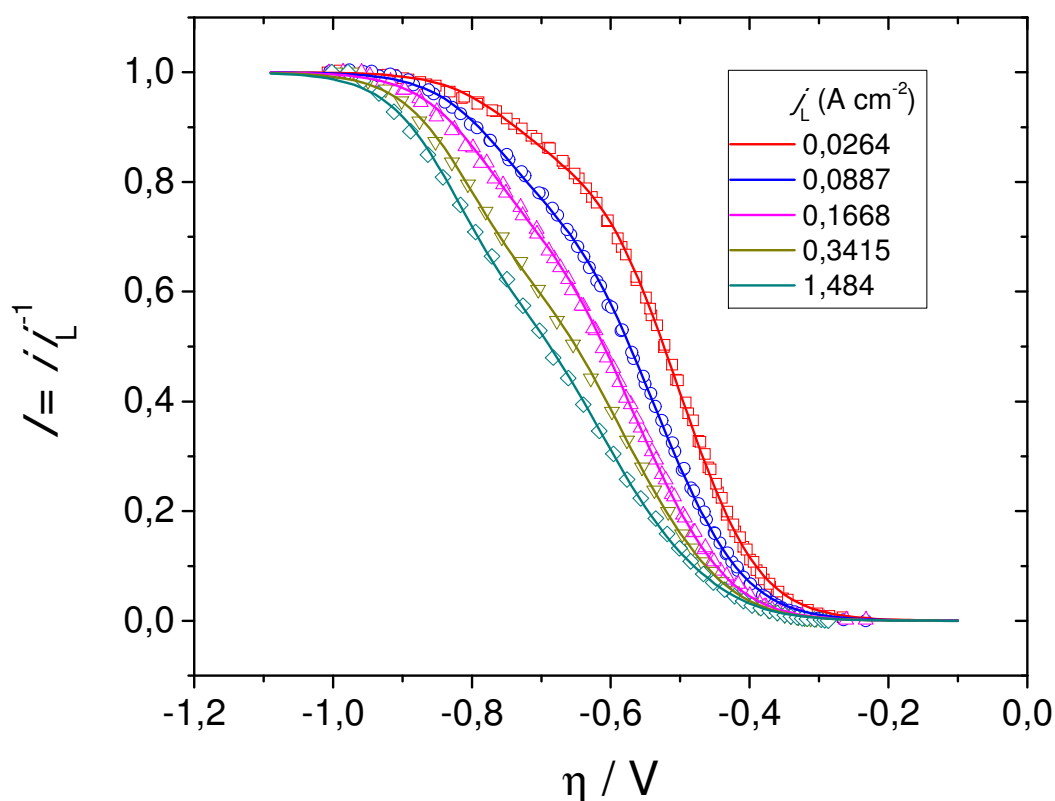


Figura 5.12 Curvas de polarización obtenidas en MEs hemiesféricos de Pt, resultados adaptados de Kucernak et al. [32] (línea continua: ajuste; símbolos: resultado experimental).

Tabla 5.2 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos. v_i^e en mol cm⁻²s⁻¹. Medio: H₂SO₄ 0,1 M.

Nº	j_L (Acm ⁻²) [r (µm)]	$f_a \times v_1^e$	$f_a \times v_2^e$	$f_a \times v_4^e$	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
K1	0,0264 [3,6]	$9,699 \times 10^{-9}$	$4,980 \times 10^{-12}$	$9,406 \times 10^{-14}$	0,1518	0,130	10
K2	0,0887 [1,08]	$2,033 \times 10^{-8}$	$9,402 \times 10^{-12}$	$1,493 \times 10^{-13}$	0,1325	0,1445	10
K3	0,1668 [0,57]	$2,988 \times 10^{-8}$	$1,042 \times 10^{-11}$	$1,568 \times 10^{-13}$	0,1245	0,1551	10
K4	0,3415 [0,28]	$4,404 \times 10^{-8}$	$1,700 \times 10^{-11}$	$1,614 \times 10^{-13}$	0,1139	0,1611	10
K5	1,484 [0,055]	$1,922 \times 10^{-7}$	$9,819 \times 10^{-11}$	$4,531 \times 10^{-13}$	0,2487	0,0127	10

Cabe aclarar que si bien todos los parámetros fueron ajustados, se detectó una cierta insensibilidad de las curvas al valor de u cuando éste superó un valor de aproximadamente 10 (en unidades de RT), con lo cual el refinamiento final de los parámetros se realizó fijando el valor de u en este valor. Otro aspecto a remarcar es que en el trabajo original de Kucernak no se reportaron valores de factor de rugosidad de los MEs, aunque es muy probable que éste crezca al disminuir el tamaño del ME, dado que provienen de una electrodeposición potencioestática en condiciones controladas por transporte de masa [32].

Puede observarse que en general la calidad de los ajustes es excelente en todo el rango de sobrepotenciales. Las correlaciones conducen a valores de parámetros cinéticos que cumplen con las condiciones requeridas para utilizar el modelo aproximado, con lo cual en principio esto es auto-consistente. Asimismo, de la lectura de estos valores (particularmente del valor de v_1^e relativo a v_4^e) se puede inferir que la Ruta Directa prevalece frente a la Ruta Indirecta a bajos sobrepotenciales. El incremento detectado en los tres valores de v_i^e al disminuir el tamaño del ME seguramente es causado por un aumento del factor de área. Llamativamente los cubrimientos de equilibrio tanto de $O_{(ad)}$ como de las otras especies intermediarias ($OH_{(ad)}$ y/o $OOH_{(ad)}$) no es muy grande, contrariamente a lo que se

esperaría teniendo en cuenta la conocida electro-oxidación del Pt a potenciales anódicos.

b) Resultados en discos pulidos de Pt

Como se mencionó previamente, se evaluaron curvas de polarización medidas sobre MEs discos de Pt pulidos, de bajos valores de factor de rugosidad. Estas curvas, junto a sus respectivos ajustes, se muestran en la figura 5.13, mientras que los parámetros resultantes se tabulan en la Tabla 5.3. Estos parámetros resultaron muy similares a los provenientes de los ajustes de datos reportados, medidos de manera absolutamente independientes. La diferencia más importante reside en los valores de cubrimientos de equilibrio de los intermediarios, ya que en este caso θ_1^p resultó ser algo más del doble, mientras que θ_{2+3}^p fue mucho menor (cercano a 0). La baja dispersión de los valores de cada parámetro resultante de cada electrodo fabricado y evaluado de manera independiente constituye una fuerte evidencia a favor de la veracidad del mecanismo y de los parámetros. No obstante, sigue resultando llamativo el bajo valor de θ_{2+3}^p .

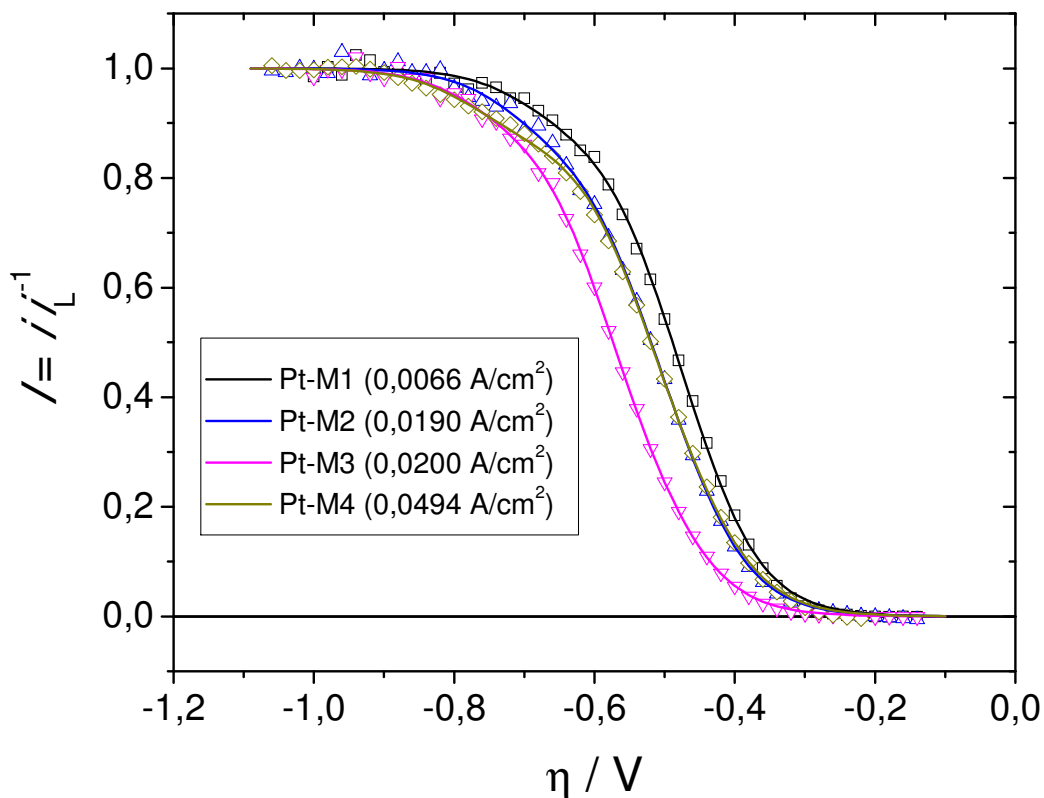


Figura 5.13 Curvas de polarización obtenidas en MEs disco pulidos de Pt (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.3 Resumen de parámetros resultantes de los ajustes cinéticos en MEs disco de Pt. v_i^e en mol $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Medio: H_2SO_4 0,5 M.

Nº	j_L (Acm^{-2}) [r (μm)]	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Pt-M1	0,00665 [15,1]	$4,225 \times 10^{-9}$	$2,622 \times 10^{-12}$	$9,637 \times 10^{-14}$	0,2445	0,0146	10
Pt-M2	0,01902 [5,46]	$8,977 \times 10^{-9}$	$5,178 \times 10^{-12}$	$1,460 \times 10^{-13}$	0,2490	0,0150	10
Pt-M3	0,020 [4,98]	$5,898 \times 10^{-9}$	$2,028 \times 10^{-12}$	$5,784 \times 10^{-14}$	0,2694	0,0469	10,1
Pt-M4	0,0494 [2,0]	$2,035 \times 10^{-8}$	$1,582 \times 10^{-11}$	$1,322 \times 10^{-13}$	0,2924	0,0002	10

c) Resultados en MEs anulares de Pt

Finalmente, se analizó la orr sobre MEs anulares de Pt electrodepositados sobre MEs anillos de grafito pirolítico

fabricados como se describe en el capítulo II. Con este análisis se pretendió incrementar notablemente la velocidad de transporte de masa (hasta condiciones comparables a las verificadas en un nanoelectrodo de aproximadamente 100 nm, como los K4 o K5 de la Tabla 5.2), evaluar electrodos con alto valor de f_a , y comprobar la validez del modelo en estas condiciones. Una curva típica, en este caso de un ME cuyo valor de j_L es del orden de $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ y un valor de f_a de aproximadamente 20 se muestra en la figura 5.14, así como los respectivos parámetros resultantes en la Tabla 5.4.

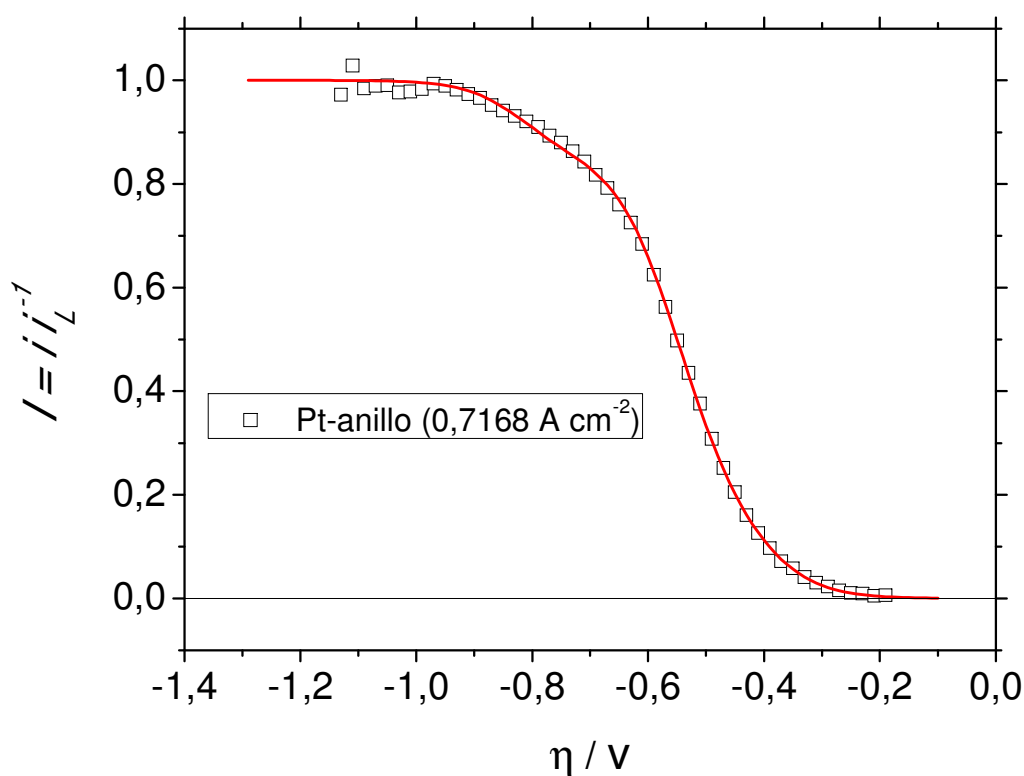


Figura 5.14 Curva de polarización de la orr normalizada respecto a la corriente límite (i_L) sobre ME anillo de Pt electrodepositado sobre grafito (Línea continua: ajuste; símbolos: datos experimentales).

Medio: H_2SO_4 0,5 M saturado con O_2 (1 atm).

Tabla 5.4 Resumen de parámetros resultantes de los ajustes cinéticos en un ME anillo de Pt electrodepositado sobre grafito.

Nº	j_L (Acm^{-2}) [f_a]	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Pt- Anillo	0,7168 [20,84]	$4,124 \times 10^{-9}$	$1,300 \times 10^{-11}$	$3,037 \times 10^{-14}$	0,3704	0,0101	10

Los parámetros obtenidos tienen valores similares y siguen la misma tendencia que los resultantes analizando MEs discos lisos de este metal, lo cual confirma la aplicabilidad del modelo cinético desarrollado para analizar la *orr* en estas condiciones.

- **Rodio:**

El análisis de la *orr* en microelectrodos de Rh electrodepositados sobre discos de Au condujo a curvas de polarización como las mostradas en la figura 5.15 (normalizadas respecto a sus respectivos valores de i_L). Del ajuste de las mismas utilizando el modelo cinético aproximado se obtuvieron los parámetros que se muestran en la Tabla 5.5.

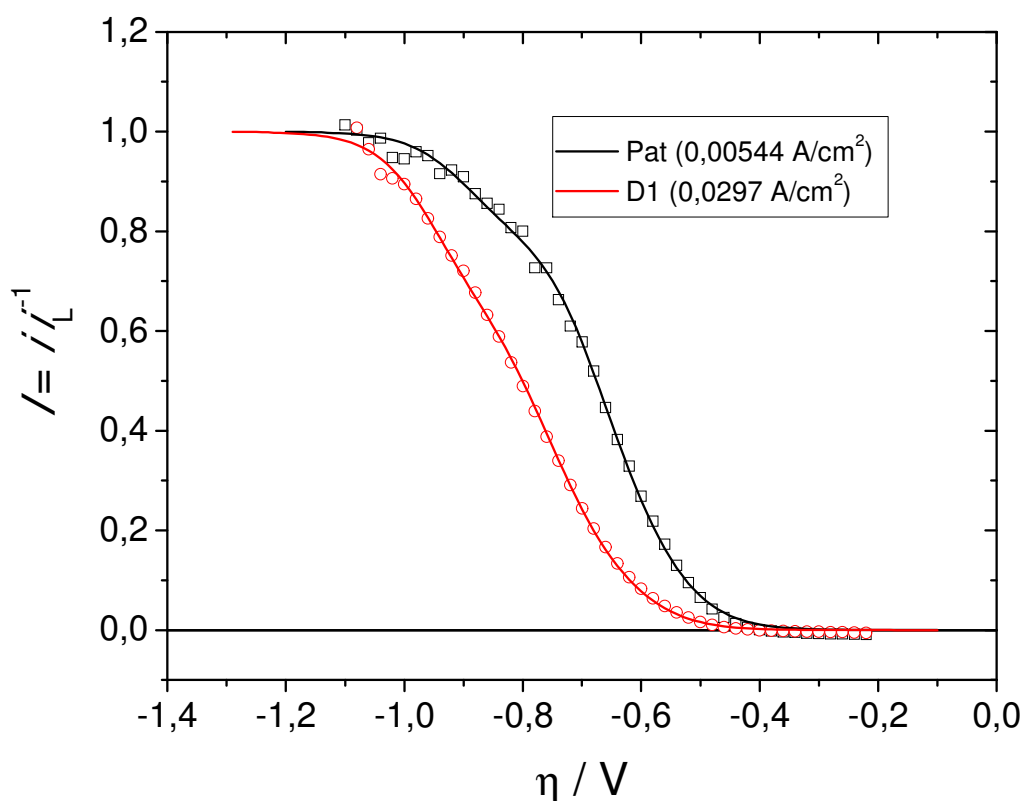


Figura 5.15 Curvas de polarización normalizadas respecto de i_L , obtenidas en electrodepositos de Rh sobre MEs disco de Au (Línea continua: ajuste; símbolos: datos experimentales).

Tabla 5.5 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en electrodepositos de Rh sobre MEs disco de Au.

Medio: H_2SO_4 0,5 M saturado con O_2 (1 atm).

Nº	j_L (Acm^{-2}) [r (μm)]	v^e_1	v^e_2	v^e_4	θ^e_1	θ^e_{2+3}	u
Rh-M1	0,00544 [18, 2]	$7,372 \times 10^{-12}$	$8,318 \times 10^{-15}$	$1,697 \times 10^{-16}$	0,0091	0,8412	5,91
Rh-M2	0,0297 [3, 34]	$1,872 \times 10^{-11}$	$9,340 \times 10^{-15}$	$1,754 \times 10^{-16}$	0,0092	0,8401	5,90

Los valores obtenidos de v^e_i fueron en general menores que los registrados sobre Pt, en dos o más órdenes de magnitud, lo cual explica la menor actividad de este metal frente a la orr. No obstante, del análisis de los valores relativos de estas v^e_i se puede inferir que también sobre este metal la Ruta Directa prevalece a los más bajos sobrepotenciales. Sin embargo, hay una diferencia sustantiva respecto al platino, que está relacionada con el bajo valor de cubrimiento de $O_{(ad)}$, y muy alto valor de

cubrimiento de equilibrio de $\text{OH}_{(\text{ad})}$ y/o $\text{OOH}_{(\text{ad})}$. Esta evidencia concuerda con la conocida facilidad de este metal para electrooxidarse a bajos potenciales.

- **Paladio:**

Se analizaron curvas de polarización para la orr de MEs de Pd electrodepositado (valor de f_a cercano a 1), una de las cuales se muestra en la figura 5.16. El ajuste de la misma condujo a los parámetros listados en la Tabla 5.6.

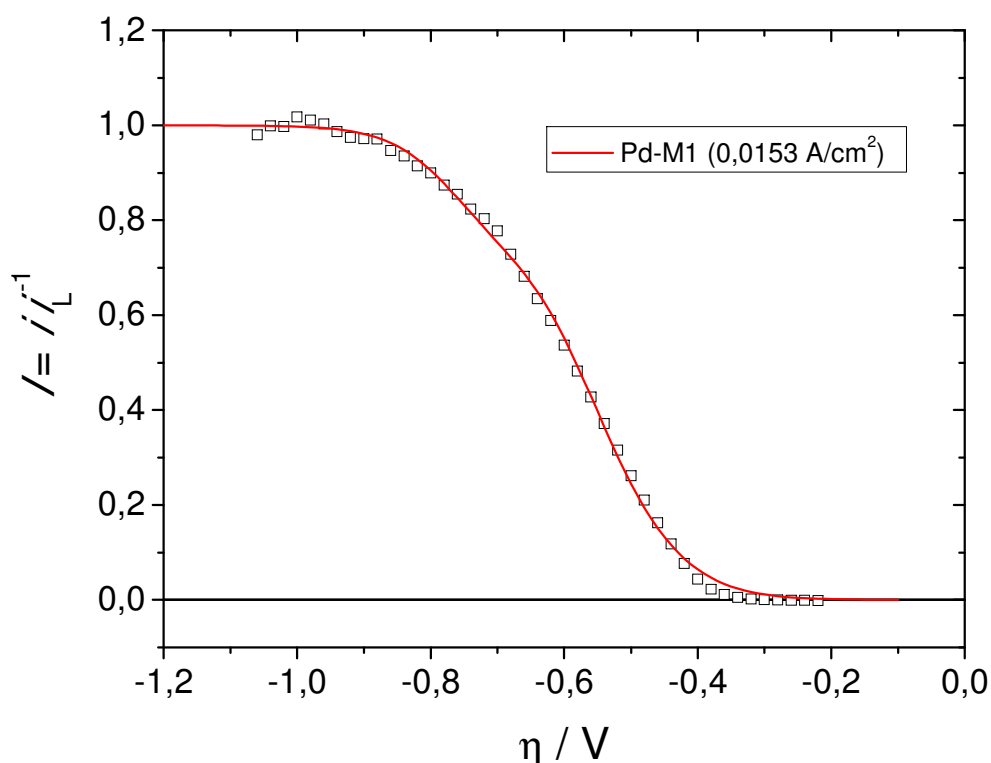


Figura 5.16 Curvas de polarización normalizadas respecto de i_L obtenidas en electrodeósitos de Pd sobre MEs disco de Au (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.6 Resumen de parámetros resultantes de los ajustes cinéticos en MEs disco de Pt. v_i^e en $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Medio: H_2SO_4 0,5 M.

Nº	j_L (Acm^{-2}) [r (μm)]	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Pd-M1	0,0153 [6,45]	$1,448 \times 10^{-12}$	$7,684 \times 10^{-14}$	$5,092 \times 10^{-16}$	0,0143	0,9703	2,82

La respuesta de este metal frente a la orr se asemeja mucho a la del Rh, presentando similares cubrimientos de equilibrio de intermediarios adsorbidos, aunque con velocidades de equilibrio algo menores. Es de resaltar el alto valor de θ_{2+3}^e (cercano a 1), que se relaciona con la facilidad de electro-oxidación del metal.

- **Rutenio:**

Los resultados del análisis de curvas de polarización para la orr en electrodepositos de Ru sobre MEs disco de Au se muestran en la figura 5.17 y en la Tabla 5.7.

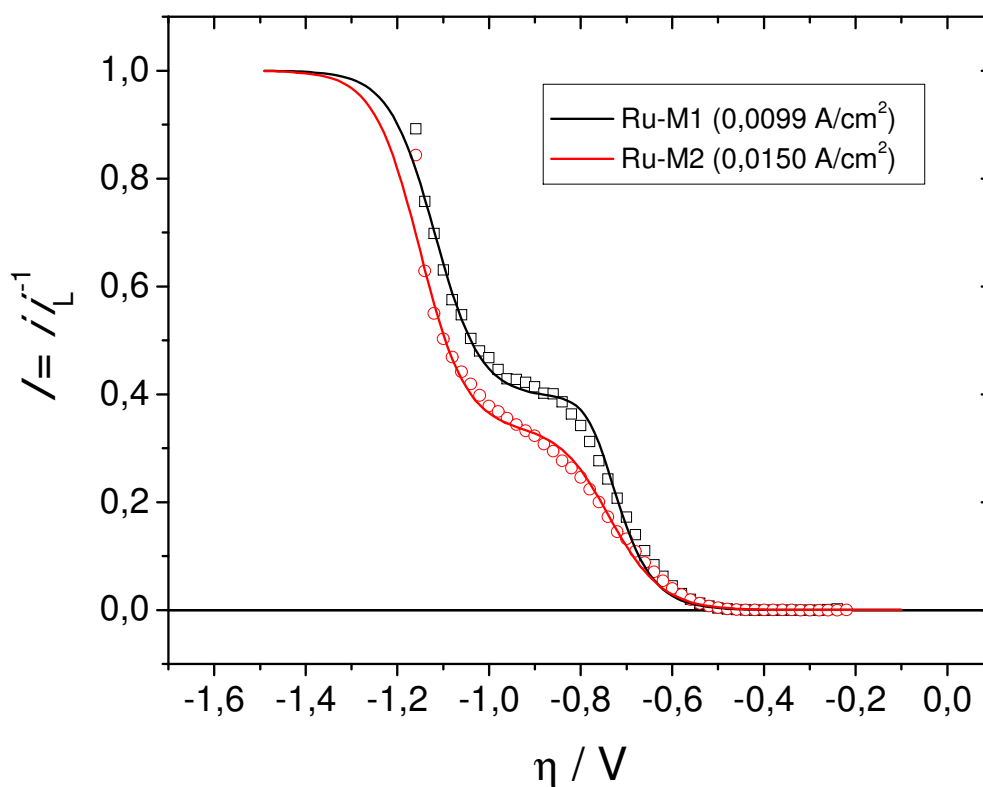


Figura 5.17 Curvas de polarización normalizadas respecto de i_L obtenidas en electrodepositos de Ru sobre MEs disco de Au (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.7 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en electrodepuestos de Ru sobre MEs disco de Au.

Nº	j_L (Acm^{-2}) [r (μm)]	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Ru-M1	0,0099 [12,5]	$8,054 \times 10^{-11}$	$6,002 \times 10^{-16}$	$7,620 \times 10^{-19}$	0,0001	0,9109	0,552
Ru-M2	0,015 [5,4]	$1,065 \times 10^{-16}$	$1,739 \times 10^{-17}$	$5,989 \times 10^{-22}$	0,0008	0,9991	0,569

El primer aspecto que pone un manto de incertidumbre sobre estos resultados es la gran diferencia de valores de v_i^e obtenidos sobre diferentes electrodos, lo cual podría estar asociada a la presencia de óxidos generados irreversiblemente durante su electrodeposición pulsante. Desafortunadamente, esta indefinición de los valores de v_i^e no permite caracterizar apropiadamente la cinética de la orr sobre este metal. A pesar de ello, se verifica un alto valor de cubrimiento de especies oxidadas electro-adsorbidas (θ_{2+3}^e). Otro aspecto interesante que se vislumbra es la tendencia a formar un claro hombro en la dependencia $i(\eta)$, el cual se asocia a la definición de una corriente límite cinética establecida por la ruta directa.

- **Iridio:**

Para analizar la orr sobre este metal, fue oportuno extraer primero la respuesta del electrodo en solución saturada en N_2 de la respuesta en O_2 , como se ilustra en la figura 5.18, ya que el material es muy poco activo hacia la orr.

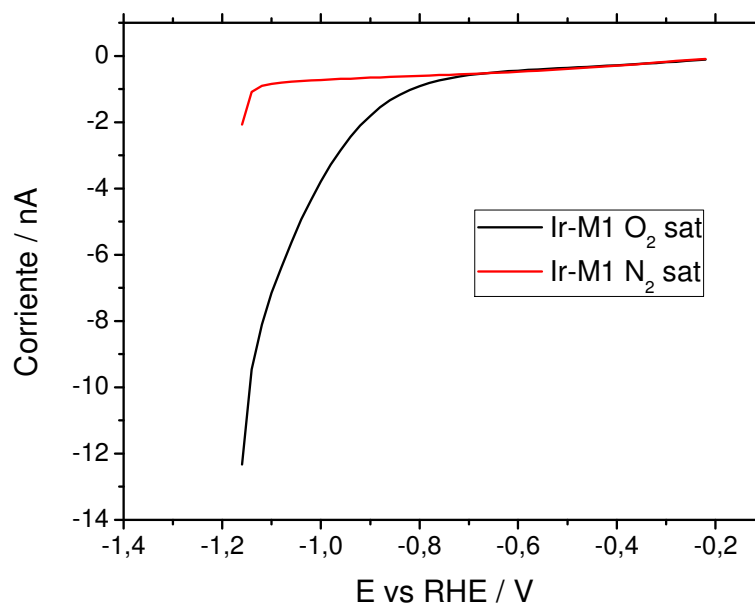


Figura 5.18 Curvas de polarización para la *orr* obtenidas en electrodeposición de Ir sobre un ME disco de Au. La curva roja es bajo las mismas condiciones que la *orr* en solución saturada con N_2 .

Así, la figura 5.19 muestra las curvas de polarización normalizadas para 2 MEs de diferente tamaño ($r_{Ir-M1} = 12,5\mu m$ y $r_{Ir-M2} = 2.2\mu m$), habiéndose realizado la extracción de *background* en solución saturada de N_2 .

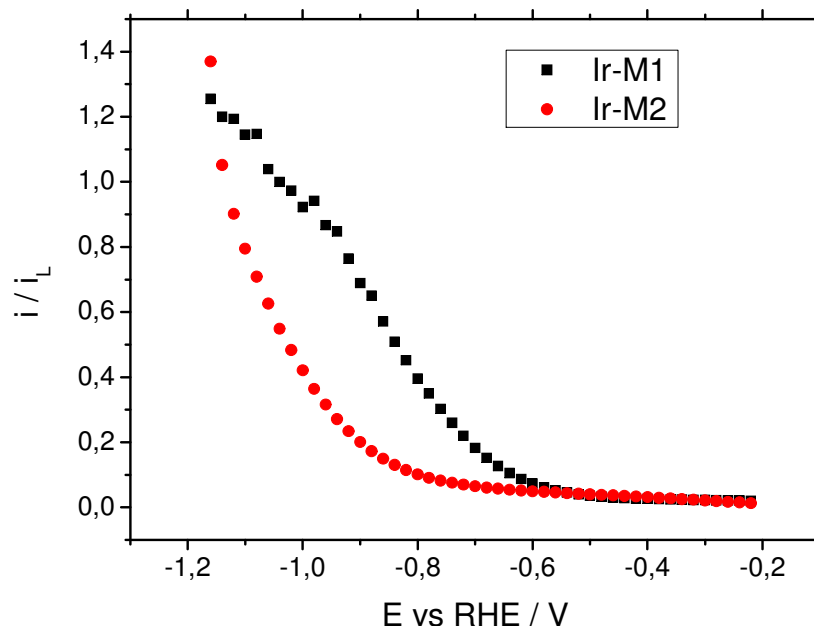


Figura 5.19 Curvas de polarización de la *orr* normalizadas respecto a la corriente límite (i_L) sobre MEs disco de Ir electrodepositado Ir-M1 ($r = 12,5\mu m$), Ir-M2 ($r = 2.2\mu m$).

El Ir muestra poca actividad para la orr y no se han podido ajustar los valores experimentales con la ecuación aproximada (apartado 4.2.4).

- **Oro:**

En base a los antecedentes reportados en la literatura y a los experimentos SECM efectuados sobre electrodos de oro, se consideró que la reducción de O_2 a agua (vía 4 electrones) sobre este metal ocurre a velocidad despreciable, siendo la reducción a peróxido de hidrógeno vía 2 electrones (*orrp*) la reacción exclusiva en el rango de potenciales analizado. Así, los resultados de la evaluación de la *orrp* en MEs disco de Au previamente activado (ver capítulo III) se muestran en la figura 5.20. Cabe aclarar que se realizó para este material la extracción del *background* en medio saturado de N_2 .

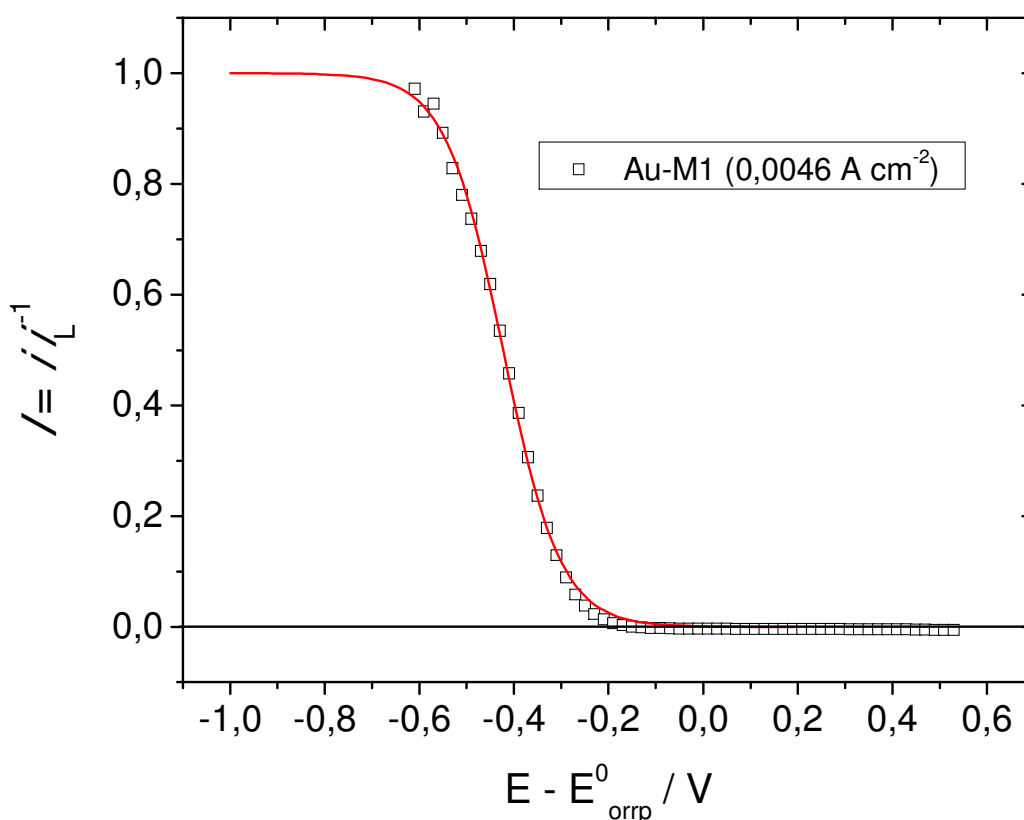


Figura 5.20 Curvas de polarización obtenidas en MEs disco de Au (línea continua: ajuste; símbolos: resultados experimentales).

El ajuste de estos datos (línea continua) se efectuó utilizando las ecs. (4.79) y (4.80) adoptando un valor de $\gamma = C^*_{O_2}D_{O_2}/(C^o_{H_2O_2}D_{H_2O_2}) = 0,00112$ (asumiendo los valores de D_i iguales). Los parámetros cinéticos resultantes se listan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en MEs disco de Au.

Nº	j_L (Acm^{-2}) [r (μm)]	v_4^0	v_6^0	θ_3^0	u
Au-M1	0,0046 [12,8]	$1,646 \times 10^{-11}$	$\geq 1,00 \times 10^{-8}$	0,1993	1,476

Es importante resaltar que estos parámetros cinéticos corresponden a valores evaluados en el potencial estándar de la *orrp*.

5.3.2 ENSAMBLES DE NANOPARTÍCULAS (ENPs) DE Pt, Pd Y Rh SOBRE MEs DISCO DE Au

Fueron evaluados los parámetros cinéticos en ENPs a diferentes tiempos de *sputtering*. Se intentó determinar el factor de área activa (f_a) por diferentes técnicas experimentales, debido a la fuerte influencia de este parámetro tanto en el transporte de masa como en el mecanismo de reacción. Así, se analizaron distintas estrategias basadas en: (1) la relación $i_L(f_a)$ dada por la ec.(4.81), (2) carga asociada al proceso de adsorción de H atómico desde H^+ y, (3) carga asociada a la electro-oxidación de CO adsorbido (todas estas técnicas explicadas en el capítulo III). Se encontró una gran dispersión en los resultados lo cual imposibilita determinar de manera fehaciente un valor confiable del factor de área activa en estos electrodos. Es por ello que además de los valores reportados de las velocidades de equilibrio para cada etapa (v_i^e), que están afectadas por f_a , se reportan las relaciones de las v_i^e tomando

como referencia el valor de v_1^e . Esta relación es independiente de f_a y da una idea directa de la tendencia de las velocidades de equilibrio para los diferentes metales dispersos.

- **Platino:**

A continuación se muestran resultados en ENPs de Pt sobre MEs disco de Au con $A_g = 3,9661 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($r = 11,2 \text{ }\mu\text{m}$) a diferentes tiempos de *sputtering* (por lo tanto cubrimientos).

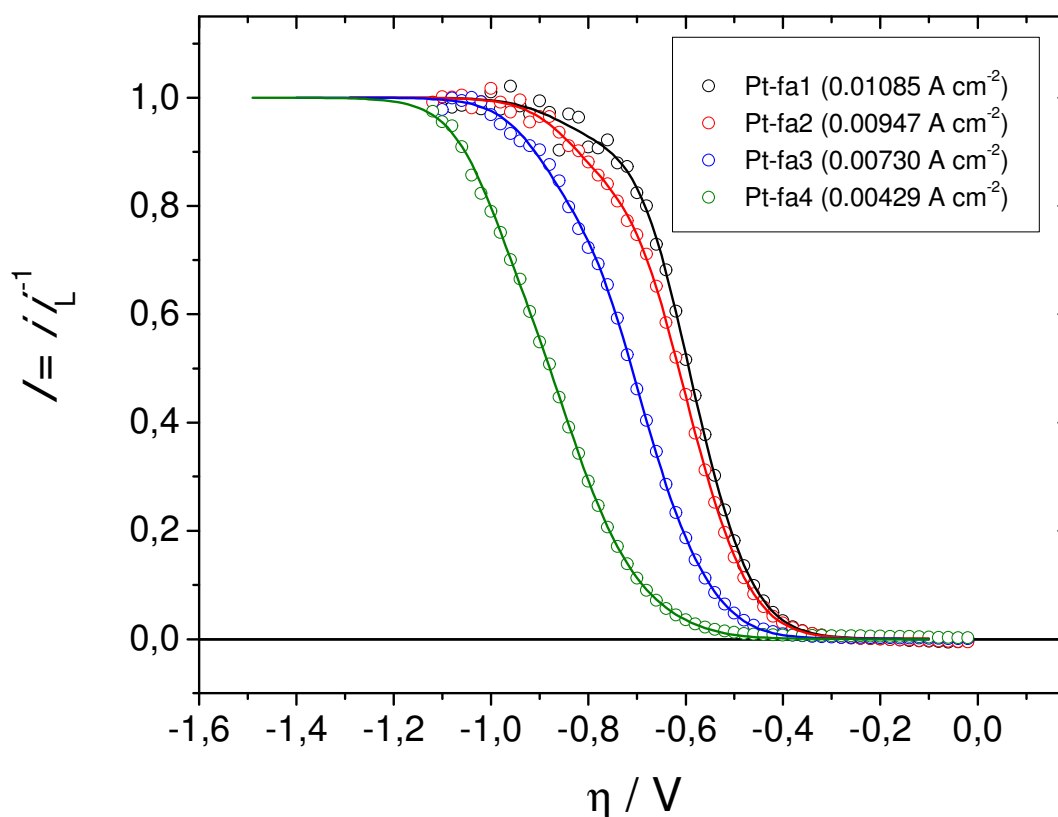


Figura 5.21 Curvas de polarización normalizadas respecto a i_L obtenidas en ENPs de Pt a diferentes tiempos de *sputtering* sobre MEs disco de Au (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

La tabla 5.9 sintetiza los resultados de las relaciones de las velocidades de equilibrio junto con el resultado encontrado para un ME disco de Pt liso para comparación.

Tabla 5.9 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en ENPs de Pt sobre MEs disco de Au y relación de v_i^e .

N° [$t_{sputtering}$]	j_L (A cm^{-2})	$f_a \times v_1^e$	v_2^e/v_1^e	v_4^e/v_1^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Pt B3	0,0200	$5,898 \times 10^{-9}$	$3,438 \times 10^{-4}$	$9,808 \times 10^{-6}$	0,2694	0,0469	10,06
Pt-fa1 [15 seg]	0,01085	$4,502 \times 10^{-9}$	$1,515 \times 10^{-4}$	$1,878 \times 10^{-6}$	0,2531	0,0167	13,42
Pt-fa2 [10 seg]	0,00947	$3,435 \times 10^{-9}$	$1,465 \times 10^{-4}$	$1,781 \times 10^{-6}$	0,2633	0,0080	10,77
Pt-fa3 [5 seg]	0,00730	$1,431 \times 10^{-9}$	$6,736 \times 10^{-5}$	$7,582 \times 10^{-7}$	0,2559	0,0110	11,70
Pt-fa4 [3 seg]	0,00429	$1,801 \times 10^{-10}$	$5,022 \times 10^{-5}$	$2,613 \times 10^{-7}$	0,2507	0,0026	15,32

Como se puede ver, a medida que el tiempo de *sputtering* disminuye, las relaciones de v_2^e/v_1^e y v_4^e/v_1^e también disminuyen. Esto indica que la velocidad de la primera etapa del mecanismo planteado aumenta con la disminución del cubrimiento. Es decir que se produce un aumento en la cinética asociada con la adsorción disociativa a medida que la relación longitud de contacto/área electrodo aumenta. Esto indicaría una posible interacción entre el metal depositado por *sputtering* y el sustrato de Au.

- **Rodio:**

A continuación se muestran resultados en ENPs de Rh sobre MEs disco de Au con $A_g = 6,354 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($r = 14,2 \text{ }\mu\text{m}$) a diferentes tiempos de *sputtering* (por lo tanto cubrimientos).

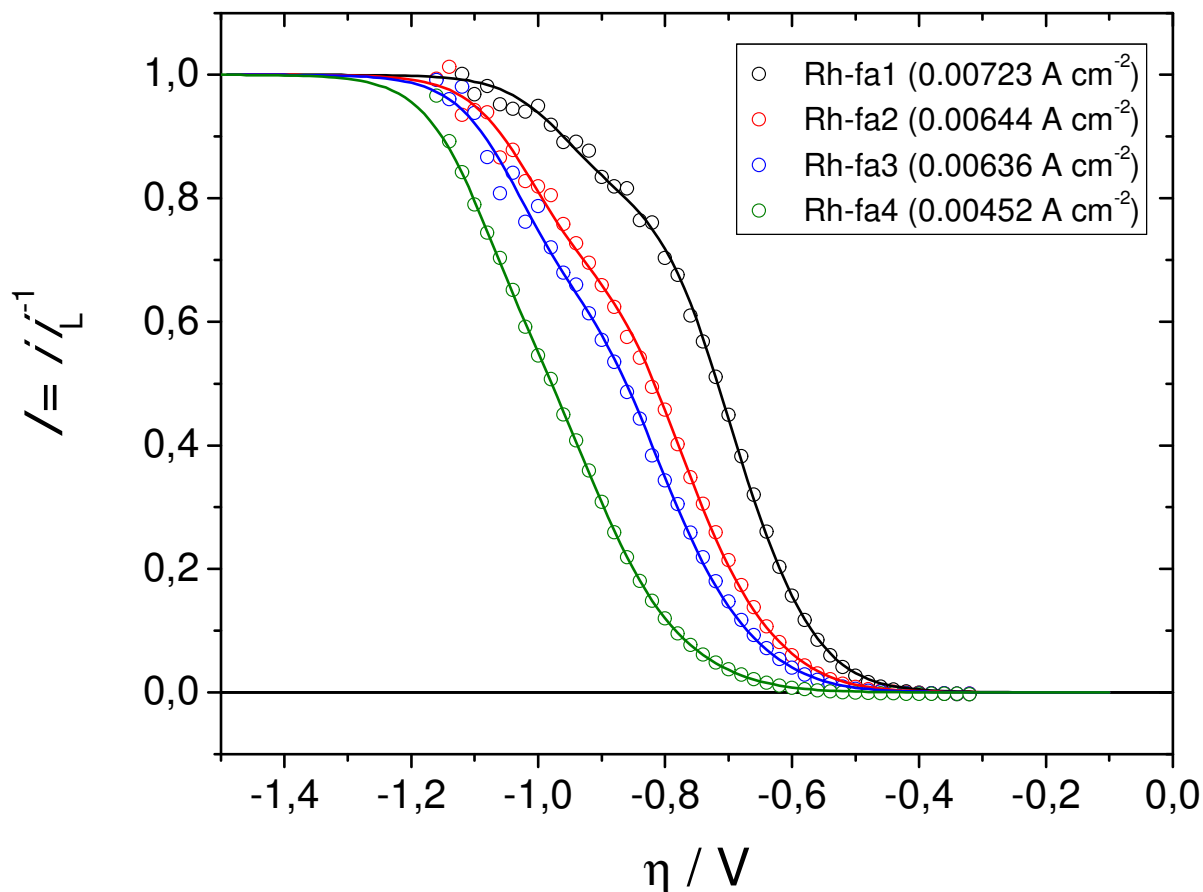


Figura 5.22 Curvas de polarización normalizadas respecto a i_L obtenidas en ENPs de Rh a diferentes tiempos de *sputtering* sobre MEs disco de Au (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

La tabla 5.10 muestra las relaciones entre las velocidades de equilibrio y demás parámetros cinéticos, además de incluir los resultados en un ME disco de Rh (electrodeposición).

Tabla 5.10 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en ENPs de Rh sobre MEs disco de Au y relación de v_i^e .

Nº [$t_{\text{sputtering}}$]	j_L ($A\ cm^{-2}$)	$f_a \times v_1^e$	v_2^e/v_1^e	v_4^e/v_1^e	θ_1	θ_{2+3}	u
Rh D1	0,0297	$1,872 \times 10^{-11}$	$4,991 \times 10^{-4}$	$9,374 \times 10^{-6}$	0,0092	0,8412	5,90
Rh-fa1 [20s]	0,00723	$1,095 \times 10^{-11}$	$3,949 \times 10^{-4}$	$6,859 \times 10^{-6}$	0,0080	0,8286	6,20
Rh-fa2 [15s]	0,00644	$2,734 \times 10^{-12}$	$5,077 \times 10^{-4}$	$4,631 \times 10^{-6}$	0,0070	0,8393	6,72
Rh-fa3 [10s]	0,00636	$7,068 \times 10^{-12}$	$2,136 \times 10^{-4}$	$1,776 \times 10^{-6}$	0,0140	0,7266	7,55
Rh-fa4 [5s]	0,00452	$1,868 \times 10^{-12}$	$7,773 \times 10^{-5}$	$9,111 \times 10^{-7}$	0,0162	0,8044	6,66

Aquí también las relaciones de v_2^e/v_1^e y v_4^e/v_1^e muestran una disminución para tiempos más pequeños de *sputtering*.

- **Paladio:**

A continuación se muestran resultados en ENPs de Pd sobre MEs disco de Au con $A_g = 4.9087 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($r = 12,5 \text{ }\mu\text{m}$) a diferentes tiempos de *sputtering* (por lo tanto cubrimientos).

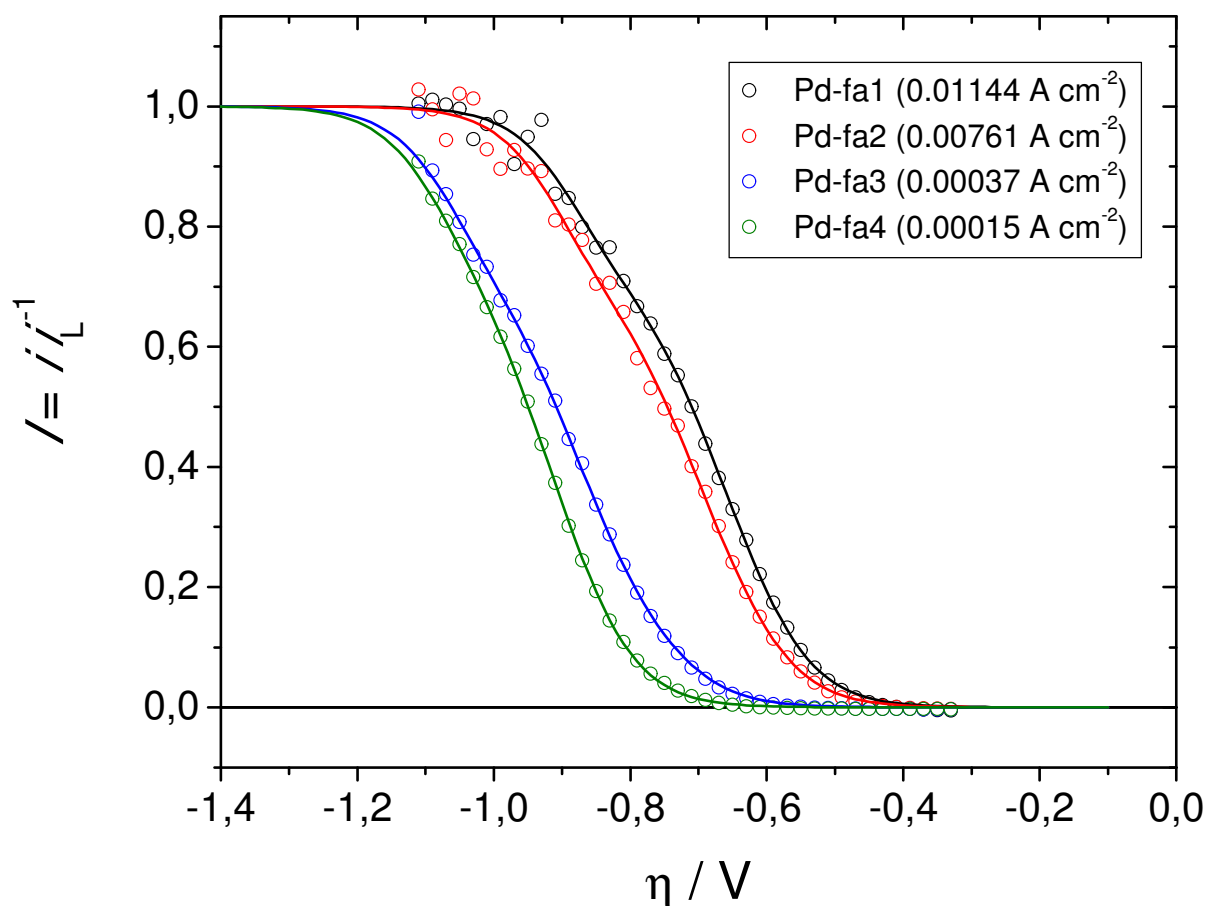


Figura 5.23 Curvas de polarización normalizadas respecto a i_L obtenidas en ENPs de Pd a diferentes tiempos de *sputtering* sobre MEs disco de Au (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

En la tabla 5.11 se muestran las relaciones de las velocidades de equilibrio y demás parámetros cinéticos, también se incluyen los parámetros cinéticos para un ME disco de Pd (electrodeposición).

Tabla 5.11 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en ENPs de Pd sobre MEs disco de Au y relación de v_i^e .

Nº [$t_{\text{sputtering}}$]	j_L ($A\text{ cm}^{-2}$)	$f_a \times v_1^e$	v_2^e/v_1^e	v_4^e/v_1^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
Pd D7	0,0153	$1,448 \times 10^{-12}$	$5,307 \times 10^{-2}$	$3,517 \times 10^{-4}$	0,0143	0,9703	2,82
Pd-fa1 [25 s]	0,00952	$2,344 \times 10^{-12}$	$1,042 \times 10^{-3}$	$6,143 \times 10^{-5}$	0,0017	0,9186	5,27
Pd-fa2 [15 s]	0,00922	$4,898 \times 10^{-12}$	$4,667 \times 10^{-4}$	$2,374 \times 10^{-5}$	0,0033	0,8840	5,28
Pd-fa3 [10 s]	0,00758	$8,511 \times 10^{-14}$	$2,756 \times 10^{-4}$	$1,324 \times 10^{-5}$	0,0006	0,9715	5,92
Pd-fa4 [5 s]	0,00722	$6,939 \times 10^{-13}$	$9,295 \times 10^{-6}$	$1,879 \times 10^{-6}$	0,0009	0,9499	5,00

Vuelve a observarse, en este caso más acentuado aun, la tendencia por la cual las relaciones de v_2^e/v_1^e y v_4^e/v_1^e muestran una disminución para tiempos más pequeños de *sputtering*.

Los resultados obtenidos sobre los ENPs de todos los metales analizados soportados en oro, constituyen una fuerte evidencia de un cambio de la actividad electrocatalítica al variar el grado de dispersión del metal. Más precisamente, se puede afirmar que este cambio radica en la capacidad del metal para quimisorber oxígeno de manera disociativa. Dado que no es esperable un cambio significativo del tamaño de partícula al variar la fracción de área cubierta [187], es evidente que tal efecto se debe a una variación de la longitud de contacto metal-oro relativa al área de metal activo. Esta evidencia experimental que indica una sinergia entre sitios de metal y oro adyacentes, la que afecta la capacidad de ruptura del enlace oxígeno-oxígeno y adsorción del oxígeno atómico, es analizada con más detalle mediante métodos ab initio en el Capítulo VI.

5.3.3 Efecto del pH en MEs de Pt

Para observar el efecto del pH, las curvas de polarización para la *orr* fueron realizadas en soluciones de $HClO_4$ (Merck, 70%)

- LiClO_4 (Merck), tal que la concentración del ion $[\text{ClO}_4^-]$ tenga un valor constante de 0.2 M (de esta manera la fuerza iónica de la solución se mantiene aprox. constante). El pH de las soluciones fue medido luego de las experiencias electroquímicas utilizando un electrodo de vidrio (calibrado con soluciones *buffers* de pH 10, 7, 4 y 1) y un pH-metro. El rango de valores de pH evaluados se extiende aproximadamente desde 0,5 hasta 7.

Las medidas fueron llevadas a cabo en una celda de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo y contraelectrodo de Pt fueron colocados en la misma celda, en cambio, el electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) se colocó en un compartimento separado, llenado con la misma solución de la celda y conectada a ésta a través de un capilar de Luggin para minimizar la posible contaminación de la solución.

En primer medida se muestran los resultados en un ME disco de Pt "patrón" y luego un ME de Pt de menores dimensiones. Se realiza un ajuste de las curvas en base al modelo explicado en el apartado 4.2.5.

- **ME "patrón" de Pt:**

Para el caso de ME "patrón" de Pt el radio calculado a partir de la i_L para este ME fue de $14,8\mu\text{m}$, siendo el área geométrica igual a $6,916 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($j_L \cong 0,008 \text{ A cm}^{-2}$). Las curvas medidas sobre este electrodo se muestran en la figura 5.24 como símbolos, mientras que las curvas simuladas con las ecs. (4.34) y (4.47) se presentan en la misma figura como líneas continuas. Los parámetros cinéticos que fueron utilizados en estas simulaciones se muestran en la Tabla 5.12. Los mismos fueron estimados ajustando la curva medida a mayor acidez (pH = 0,89) con la ec. (4.34) sin considerar el cambio de concentración superficial de H^+ . Luego, las demás curvas fueron simuladas sobre la base de estos parámetros, efectuando ligeras variaciones de algunos de ellos.

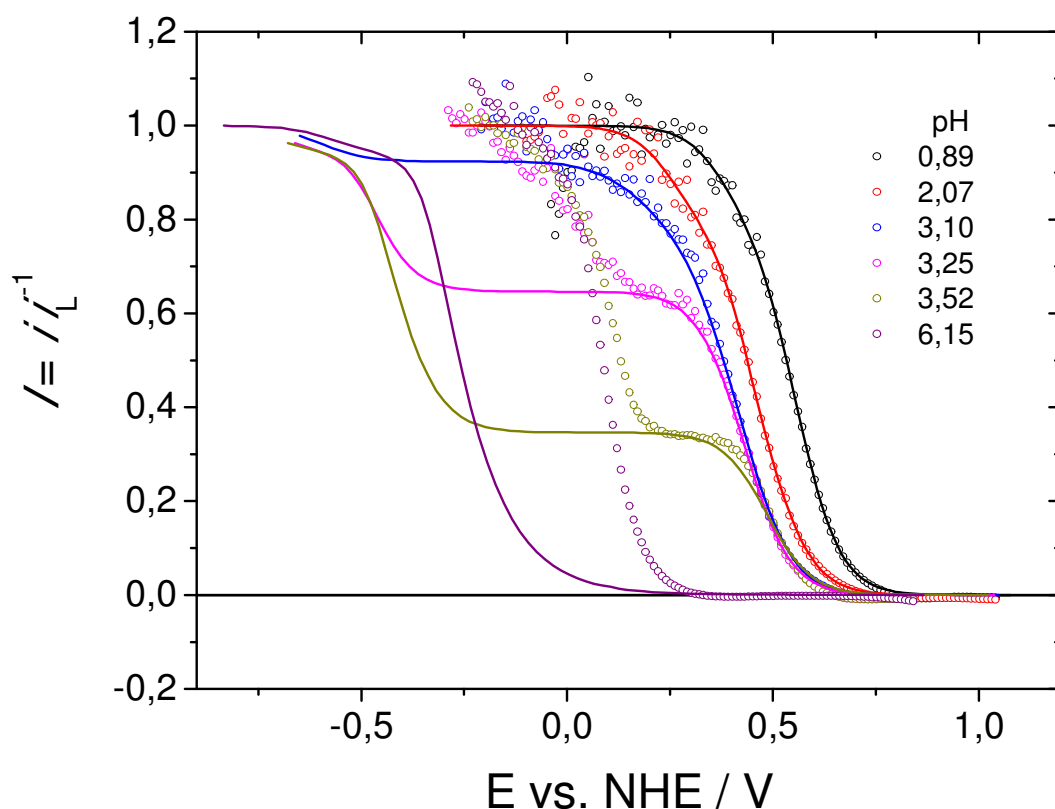


Figura 5.24 Curvas de polarización para la orr en un ME patrón de Pt a diferentes pH normalizadas respecto a la i_L (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.12 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en ME "patrón" de Pt a diferentes pH.

pH	pH ($C_{H^+}^* / M$)	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
PH01	0,89 (0,129)	$4,397 \times 10^{-9}$	$1,559 \times 10^{-13}$	$6,559 \times 10^{-15}$	0,4214	0,0050	3,76
PH02	2,07 (0,0085)	$1,663 \times 10^{-9}$	$1,300 \times 10^{-13}$	$1,522 \times 10^{-15}$	0,5374	0,011	3,78
PH03	3,10 (0,0008)	$1,66 \times 10^{-9}$	2×10^{-13}	$3,5 \times 10^{-15}$	0,54	0,01	3,8
PH04	3,25 (0,00056)	8×10^{-9}	2×10^{-13}	$3,5 \times 10^{-15}$	0,54	0,01	3,8
PH05	3,52 (0,0003)	8×10^{-9}	4×10^{-13}	$3,5 \times 10^{-15}$	0,54	0,01	3,8
PH06	6,15 ($7,1 \times 10^{-7}$)	8×10^{-9}	4×10^{-13}	$3,5 \times 10^{-15}$	0,54	0,01	3,8

- **ME pequeño de Pt ($r = 4,7 \mu\text{m}$):**

Por otra parte, para el caso del ME de Pt más pequeño el radio calculado a partir de la i_L fue de $4,7\mu\text{m}$, siendo el área geométrica igual a $6,8935 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ ($j_L \cong 0,024 \text{ A cm}^{-2}$). Similarmente al caso anterior, las curvas medidas sobre este electrodo se muestran en la figura 5.25 como símbolos, mientras que las curvas simuladas con las ecs. (4.34) y (4.47) se presentan como líneas continuas. Los parámetros cinéticos que fueron utilizados en estas simulaciones se muestran en la Tabla 5.13, los cuales fueron estimados siguiendo el mismo procedimiento que con el electrodo anterior.

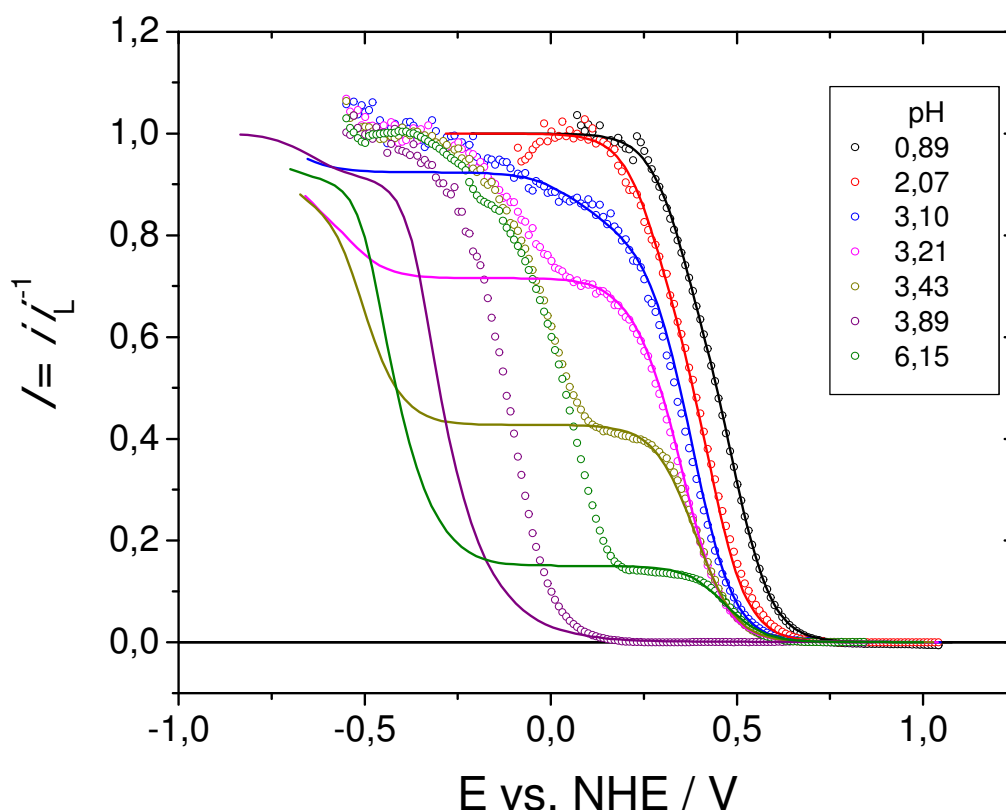


Figura 5.25 Curvas de polarización para la *orr* en un ME de Pt ($r = 4.7 \mu\text{m}$) a diferentes pH (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.13 Resumen de parámetros utilizados para los ajustes cinéticos en ME pequeño de Pt ($r = 4.7 \mu\text{m}$) a diferentes pH.

Nº	pH ($C_{H^+}^* / M$)	v_1^e	v_2^e	v_4^e	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
PH01	0,89 (0,129)	$8,089 \times 10^{-9}$	$9,981 \times 10^{-14}$	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,02
PH02	2,07 (0,0085)	$8,089 \times 10^{-9}$	$9,981 \times 10^{-14}$	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01
PH03	3,10 (0,0008)	3×10^{-8}	$2,5 \times 10^{-13}$	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01
PH04	3,21 (0,00062)	3×10^{-8}	$1,5 \times 10^{-13}$	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01
PH05	3,43 (0,00037)	4×10^{-8}	$2,3 \times 10^{-13}$	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01
PH06	3,89 (0,00013)	7×10^{-8}	6×10^{-13}	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01
PH07	6,15 ($7,1 \times 10^{-7}$)	7×10^{-8}	6×10^{-13}	$4,330 \times 10^{-15}$	0,5576	0,0050	1,01

Las dependencias experimentales $i(E)$ de ambos electrodos son muy similares. En ellas puede observarse que al aumentar el pH se produce un corrimiento de las curvas propio de la variación del potencial de equilibrio de la orr. El ajuste de las curvas medidas al pH más ácido conduce a valores de parámetros cinéticos similares a los medidos en H_2SO_4 0,5 M, aunque el cubrimiento de equilibrio de $O_{(ad)}$ en este caso resultó bastante mayor. Esto podría sugerir un efecto de la adsorción de aniones en la reacción de adsorción disociativa de oxígeno. Pero lo más significativo ocurre a valores de pH comprendidos en el rango entre 3 y 4, donde se da la aparición de la corriente límite controlada por la difusión de protones, que precede a la reducción de O_2 con la simultánea descarga de H_2O a HO^- . A valores de pH por arriba de 4 esta corriente límite es indetectable y se requiere llevar el potencial a valores muy catódicos para lograr una corriente apreciable para la reducción de O_2 . Esta conducta reproduce cualitativamente lo observado en las simulaciones efectuadas en el apartado 4.2.6.5. Sin embargo, si bien el valor de la corriente limitada por el transporte de protón es apropiadamente reproducida en la simulación (indicando que el modelo de transporte es adecuado), hay una gran diferencia en la extensión del rango de potenciales donde esta

se mantiene (mucho más amplio en las simulaciones). Tal diferencia podría estar causada por una deficiente descripción de algún proceso superficial que sólo se manifiesta en la dependencia de la velocidad de reacción con el pH, y demanda un análisis más profundo de este efecto. Una hipótesis que adquiere gran relevancia ante esta evidencia es la presencia de un proceso inhibitorio de la superficie, que debería tener una fuerte dependencia con el pH superficial. Debido a este proceso se produciría una “liberación” de sitios activos a mayor pH, lo que causaría una mayor velocidad de reacción a sobrepotenciales mucho menores a los estimados con los parámetros cinéticos de equilibrio. Obviamente que esta hipótesis no deja de ser una especulación, y se requieren mayores evidencias experimentales y un adecuado modelado para avanzar en el entendimiento de este fenómeno.

5.3.4 MEs bimetálicos de Pt-Au

Aquí se muestran los resultados concernientes a los MEs anillo-anillo de PtAu cuya fabricación y caracterización se detallan en los Capítulos II y III. De todos los diferentes métodos de preparación de este tipo de electrodos, únicamente se exponen los resultados de aquellos fabricados a partir de *sputtering* de ambos metales sobre una fibra de grafito ya que es el tipo de configuración a partir de la cual se obtuvieron mejores resultados. Problemas de sellado, filtrado de solución, contacto eléctrico defectuoso, entre otros, hicieron que se descartaran para el análisis los resultados obtenidos en las otras configuraciones anillo-anillo.

Se analizaron los resultados de 3 MEs anillo-anillo con 3 diferentes tiempos de *sputtering*, los cuales se nombran A, B y C de acuerdo al Capítulo III (apartado 3.6, ver tabla 3.6), y que van en sentido creciente de cantidad de Pt (mayor número de capas de Pt-Au).

Se realizó la curva de polarización para la orr de los MEs pulidos en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) en $\text{O}_{2(\text{sat})}$ y $\text{N}_{2(\text{sat})}$ para poder, a partir de la diferencia entre ambos, determinar la respuesta del ME frente a la orr. Los electrodos pulidos fueron evaluados como se detalla en el Capítulo III, obteniéndose las curvas de polarización que se muestran en la figura 5.26 (símbolos). Los ajustes con la ec. (4.34) (líneas continuas) condujeron a los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 5.14. Cabe aclarar que a los fines del cálculo del área geométrica y de la fracción de área activa se asumió un ME disco cuyo radio corresponde al que fue medido con la i_L de oxidación de ferroceno. Asimismo, sólo se ajustaron los datos experimentales hasta un sobrepotencial de aproximadamente $-0,8$ V, ya que a valores más catódicos se observa la respuesta del oro, que no fue tomada en cuenta.

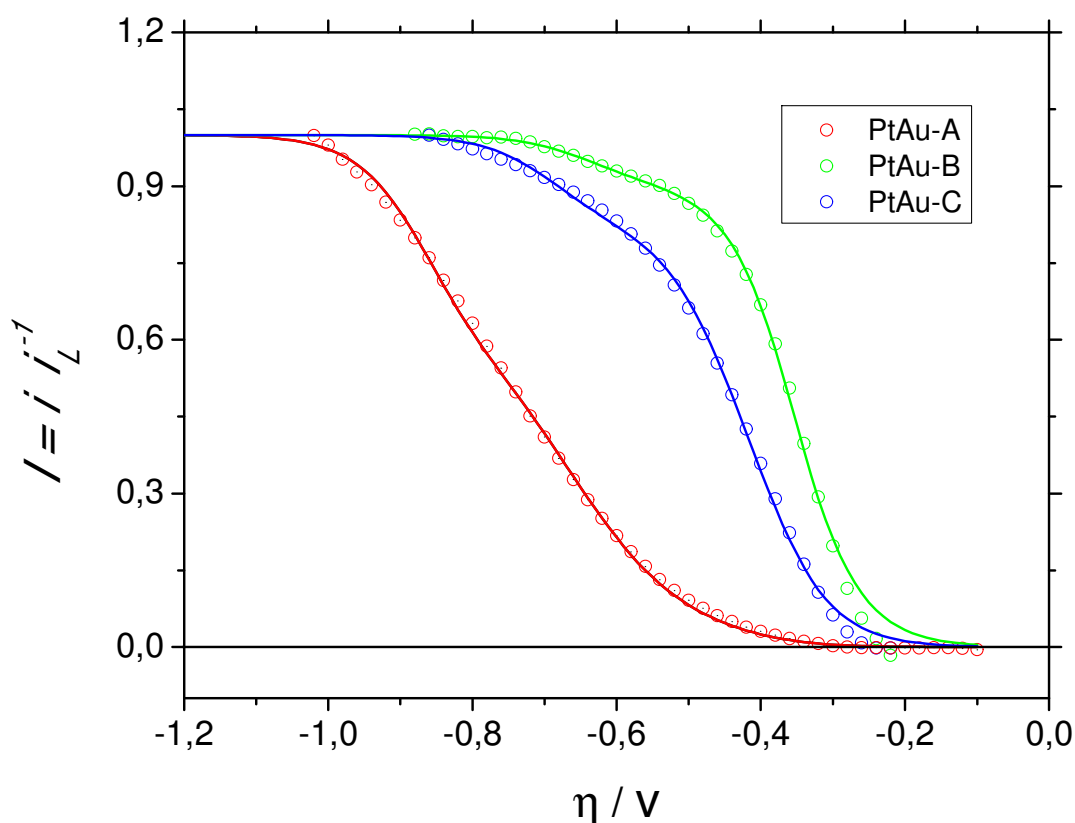


Figura 5.26 Curvas de polarización normalizadas respecto a i_L para la orr en MEs anillo-anillo de PtAu. (líneas continua: ajustes; símbolos: resultados experimentales).

Tabla 5.14 Parámetros cinéticos para la *orr* sobre MEs anillo-anillo de PtAu afectados por el factor de área activa de Pt.

Nº	j_L (A cm ⁻²) A_g (cm ²) / r (µm)	$f_{Pt} \times v_1^e$	$f_{Pt} \times v_2^e$	$f_{Pt} \times v_4^e$	θ_1^e	θ_{2+3}^e	u
A	0,000532 7,54×10 ⁻⁷ / 4,9	2,669×10 ⁻¹⁰	2,109×10 ⁻¹³	5,336×10 ⁻¹⁵	0,2331	0,0110	7,48
B	0,001118 1,09×10 ⁻⁶ / 5,9	1,887×10 ⁻⁹	3,543×10 ⁻¹²	6,305×10 ⁻¹⁴	0,2539	0,0101	7,47
C	0,005513 1,29×10 ⁻⁶ / 6,4	3,837×10 ⁻⁹	6,145×10 ⁻¹²	6,134×10 ⁻¹⁴	0,2676	0,0100	7,60

Al hacer la relación de cada velocidad elemental de equilibrio respecto a la v_1^e , tal como se hizo en los ENPs, se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Parámetros cinéticos para la *orr* sobre MEs anillo-anillo de PtAu y factores de área activa de Pt.

Nº	v_2^e/v_1^e	v_4^e/v_1^e
A	0,790×10 ⁻³	1,999×10 ⁻⁵
B	1,878×10 ⁻³	3,341×10 ⁻⁵
C	1,602×10 ⁻³	1,5995×10 ⁻⁵

En este caso, a diferencia de lo observado en los ensambles de nanopartículas, no se detecta una tendencia que permita vislumbrar un posible cambio de alguno de los parámetros cinéticos al variar la fracción de material activo. De ahí que es claro que, en este tipo de electrodo, a pesar de tener una combinación bimetalica, el platino se comporta frente a la *orr* de manera similar al metal puro. Probablemente esto se deba a que, a pesar de partir de un electrodo de capas metálicas intercaladas y perfectamente ordenadas, el pulido mecánico genera un gran desorden superficial donde la disposición de las zonas de platino no resulten adecuadamente dispersas en el oro.

5.4. Sumario

5.4.1 MICROELECTRODOS DISCO DE Pt, Au, Rh, Pd y Ru

5.4.1.1. MICROELECTRODO de Pt

De los resultados de los ajustes realizados sobre UMEs de Pt se pueden realizar los comentarios que se listan abajo:

1- La reacción sigue la Ruta Directa a bajos sobrepotenciales y la Ruta Indirecta a valores más altos de η , lo cual es causado por el alto valor de v_1^e (entre 10^{-9} y 10^{-8}) respecto al de v_4^e (entre 10^{-14} y 10^{-13}).

2- De acuerdo a los ajustes, el cubrimiento de PtO(ad) a bajos η (y/o en el potencial de equilibrio) es bastante alto ($\sim 0,2 - 0,25$), pero lo que resulta más llamativo es que el cubrimiento de las demás especies (PtOH(ad) y PtOOH(ad)) en el potencial de equilibrio también es bajo, aun cuando se esperaría que al menos uno de ellos (PtOH(ad)) presente un cubrimiento alto a estos potenciales anódicos donde es conocido que el Pt se electro-oxida. Este resultado podría estar sugiriendo que la conocida electro-oxidación de Pt no afectaría de manera directa la velocidad de reacción de la orr, ya que no se refleja en los parámetros obtenidos. En otras palabras, la electro-oxidación de Pt que se verifica a altos potenciales parece ser un proceso independiente que actuaría como un proceso de inhibición.

3- El parámetro de Frumkin (u) es llamativamente alto, lo cual indica una fuerte interacción entre intermediarios PtO(ad), causado probablemente por un fuerte efecto de los estados electrónicos de los sitios en el proceso de adsorción disociativa del O_2 .

5.4.1.2. MICROELECTRODO DE Rh Y Pd

De los resultados de los ajustes realizados sobre MEs de Rh y Pd electrodepositados en MEs disco de Au, y en base a los

resultados de detección de relativamente bajas cantidades de peróxido formado durante la orr sobre estos metales, se pueden realizar los comentarios que se listan abajo:

1- Ambos metales tienen conductas muy similares, con parámetros cinéticos muy cercanos.

2- En ambos casos, al igual que en Pt, la ruta directa prevalece a menores sobrepotenciales.

3- La menor actividad de ambos metales respecto a Pt podría estar asociada a los siguientes fenómenos:

- Mucho menor capacidad de adsorción disociativa de O_2 , lo cual se refleja en un menor valor de v_1^e (entre 10^{-12} y 10^{-11}) y un muy bajo cubrimiento de MO(ad).

- Muy alto cubrimiento de MOH(ad) (y/o de MOOH(ad)) a bajos valores de η , lo que indica que a diferencia de Pt, la electro-oxidación del metal parece participar de manera activa en el mecanismo.

5.4.1.3. MICROELECTRODO DE Ru

Los resultados obtenidos sobre este metal tienen dos inconvenientes: hay mucha dispersión en los valores de v_i^e obtenidos en los dos electrodos analizados, y queda la incógnita en cuanto a si la reacción lleva a la formación de cantidades significativas de peróxido (ya que la experiencia SECM no pudo llevarse a cabo sobre este metal). Sin embargo, resultados reportados en la literatura [223,222][219,220] muestran que la producción de H_2O_2 alcanza valores por debajo de 25% respecto a la corriente total a bajos sobrepotenciales pero luego decae rápidamente. Si se toman sólo los datos del patrón, y si se asume que la formación de peróxido es despreciable, se pueden realizar los comentarios que se listan abajo:

1- Al igual que en los otros tres metales, la ruta directa prevalece a menores sobrepotenciales.

2- Similarmente al Pd y al Rh, se registra un muy bajo valor de cubrimiento de equilibrio de MO(ad), y muy alto valor de MOH(ad) (y/o de MOOH(ad)), indicando que la electro-oxidación del metal participaría de manera activa en el mecanismo.

3- A diferencia de los otros metales, la respuesta $j(\eta)$ tiende a definir una clara corriente límite cinética, causada por la ruta directa. Esto se debe principalmente al bajísimo valor de v_4^e (es decir de la etapa de descarga electroquímica de oxígeno).

4- El parámetro de interacción de Frumkin es notablemente más bajo, sugiriendo una menor influencia de la naturaleza (o configuración electrónica) de los sitios en el proceso de adsorción.

5.4.1.4. MICROELECTRODO DE Au

Del ajuste de la curva $j(\eta)$ medida en el UME de Au preactivado utilizando el modelo de la orrp, se concluye que la etapa más lenta es la electroadsorción de O_2 como AuOOH(ad) (etapa 4), siendo la descarga a peróxido más rápida. Asimismo, el cubrimiento de OOH(ad) en el potencial estándar de la reacción es bastante alto ($\sim 0,2$), lo cual también lleva a un parámetro de interacción de Frumkin bastante alto.

5.4.2 ELECTRODOS BIMETÁLICOS: ENSAMBLES DE NANOPARTÍCULAS DE Pt, Rh Y Pd SOBRE ME DISCO DE AU Y ME ANILLO-ANILLO

El principal resultado obtenido en los electrodos bimetálicos, en donde uno de los componentes es Au, ha sido que se evidencia un cambio de actividad electrocatalítica cuando se

aumenta la línea de contacto entre ambos metales, lo cual es más efectivo en ENPs que sobre MEs anillo-anillo. Aparentemente esta mejoría en las capacidades electrocatalíticas del material frente a la orr estarían ligadas a la capacidad de quimisorber el oxígeno de manera disociativa. Esto se verificó para las 3 combinaciones Au-M, siendo aparentemente más fuerte el efecto sinérgico en los sistemas Au-Pd y Au-Rh, pero también observándose este efecto en el sistema Au-Pt.

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA *orr*: ESTUDIO MEDIANTE DFT DE SISTEMAS BIMETÁLICOS

“Me gustaría subrayar con fuerza mi convicción de que la era de los químicos computacionales, en la que cientos si no miles de químicos trabajarán con ordenadores en lugar de hacerlo en el laboratorio para incrementar muchos aspectos de la información sobre productos químicos, ya está próxima. Sólo hay un obstáculo, a saber, que alguien debe pagar por el tiempo de cálculo”.

-Robert Mulliken-

Fragmento del discurso de aceptación del Premio Nobel de Química, 1966

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA *orr*: ESTUDIO MEDIANTE DFT EN SISTEMAS BIMETÁLICOS

6.1 Consideraciones

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos por cálculos químico-cuánticos utilizando la teoría de la funcional densidad (DFT). Teniendo en cuenta la extensa cantidad de artículos en esta temática, el estudio se centró en la interpretación de lo que ocurre en la interfase entre dos materiales electródicos diferentes puestos en contacto. Se seleccionaron para trabajar el Pt y el Au, es decir el material que mejor performance tiene frente a la *orr* con uno que es prácticamente inerte a la misma en bajos dominios de sobrepotenciales. Esta selección que parece arbitraria en principio se fundamenta en la posibilidad de que alguno de los mecanismos de reacción esté en verdad favorecido por la presencia de Au y que esto tenga un efecto sinérgico positivo, es decir, que la presencia de átomos de Au en la vecindad del Pt le confiera una mejora en su actividad electrocatalítica.

Por un lado se centrará el estudio a la *orr* operando vía la ruta directa, que no posibilita la formación de peróxido de hidrógeno y que por lo tanto tiene como único producto de reacción el agua, ésta constituye la vía más eficiente para la *orr*. El mecanismo está esquematizado en la figura 6.1. Las etapas son la adsorción de $O_{2(dis)}$, disociación del enlace O-O, formación de OH adsorbido y posteriormente agua por electroreducción en presencia de H^+ (si es en medio ácido, o H_2O en medio básico).

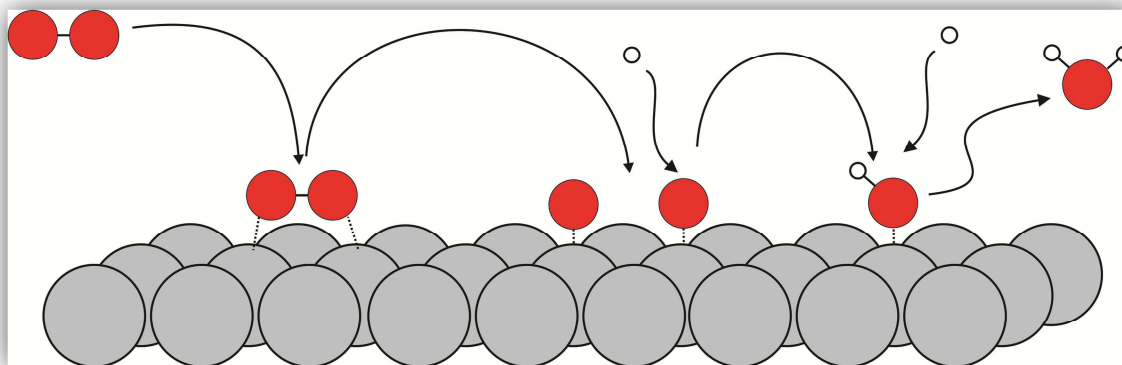


Figura 6.1 Ruta directa para la *orr*. Las esferas grises representan la superficie del metal, mientras que las rojas y blancas al oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

A su vez se estudiará el proceso de reducción por la vía indirecta, considerando también la reacción secundaria de formación de peróxido (*orrp*), esquematizado en la figura 6.2. En el caso de la *orr* operando por la vía indirecta, las etapas involucran la electroadsorción de la molécula de oxígeno, la formación del intermediario OOH^* , la ruptura del enlace O-O y formación de 2 moléculas de agua. La reacción secundaria ocurre cuando en lugar de escindirse el enlace O-O en el intermediario OOH^* , el H^+ se une al átomo libre de oxígeno, formando como producto H_2O_2 .

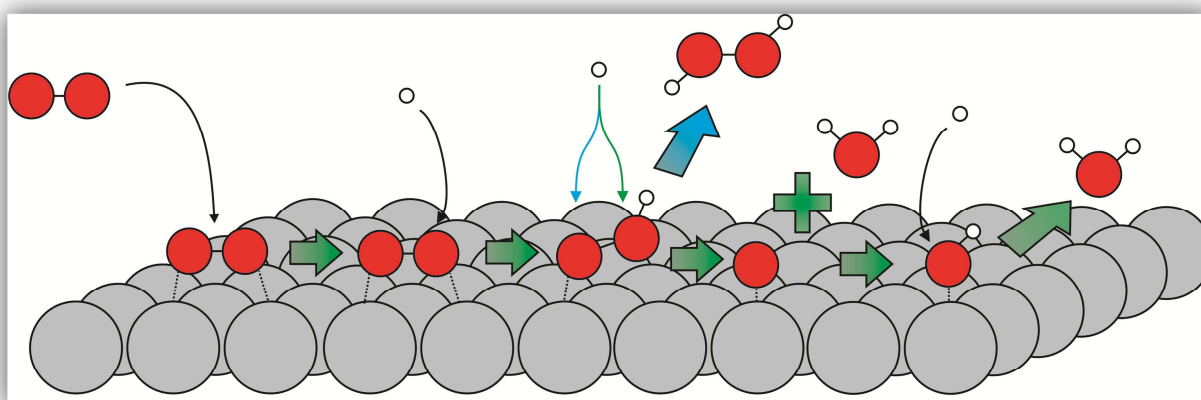


Figura 6.2 Ruta indirecta y la posible formación de peróxido de hidrógeno como reacción secundaria. Las esferas grises representan la superficie del metal, mientras que las rojas y blancas al oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

Observando el mecanismo completo se puede distinguir que a partir de la ruptura del enlace O-O, las etapas siguientes son iguales sea la ruta directa o la indirecta. El único intermediario que debe ser considerado para poder contemplar en el mecanismo a la ruta indirecta y la reacción secundaria de formación de peróxido de hidrógeno es el OOH^* .

6.2 Metodología

6.2.1 DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el software libre DACAPO [224], que usa un esquema iterativo para resolver de forma consistente las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría de la funcional densidad. Un set de base de ondas planas fue utilizado para expandir las funciones de onda electrónicas, mientras que los electrones internos fueron representados mediante "*ultrasoft pseudopotentials*" [225], los cuales permiten el uso de bajos cortes de energía. En este caso, un corte de energía (*energy cutoff*) de 450 eV fue utilizado en todos los cálculos. Las interacciones de correlación e intercambio fueron tratadas mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión de Perdew-Wang [226].

Se utilizó una grilla de puntos k de (4x4x1) Monkhorst-Pack [227] para una supercelda de (3x3x1). Se consideró que la precisión en energía fue alcanzada cuando el cambio en los valores absolutos fue menor que 10 meV. Para las relajaciones, el criterio de convergencia fue alcanzado cuando las fuerzas totales fueron menores que 0.02 eV/Å.

A menos que sea mencionado, la polarización de spin fue considerada en todos los cálculos. Correcciones dipolo-dipolo fueron usadas para evitar interacciones electrostáticas entre los slabs. Por simplicidad, en la tabla 6.1 se resumen los valores utilizados.

Tabla 6.1 Resumen de las condiciones computacionales seleccionadas para realizar los cálculos

Código	Energía de corte	Función de correlación	k-points	Criterio de convergencia	Polarización de Spin	Corrección de dipolo
DACAPO	450 eV	PW91	4 X 4 X 1	0.02 eV/Å	✓	✓

Debe mencionarse que los cálculos DFT utilizando la funcional GGA tienen sus limitaciones al estudiar sistemas que contienen oxígeno. La energía de ligadura para el O₂ está sobreestimada [224,228], lo que limita en parte la confiabilidad de cálculos que consideren la adsorción disociativa de O₂ y muchas veces se prefiere la funcional RPBE por sobre la PW91. Sin embargo, los estados de adsorción molecular por ejemplo para el sistema O₂/Pt(111) han demostrado ser más apropiados cuando se utiliza la funcional PW91, ya que la funcional RPBE conlleva a valores de energía de enlace muy bajos para los estados moleculares de quimisorción [229,230]. Por otra parte, la funcional PW91 sobreestima las energías de quimisorción molecular en valores que rondan los 0.2-0.3 eV [231,232] al compararlo con resultados experimentales [233,234]. En base a los resultados propios obtenidos utilizando una y otra funcional, se optó por la funcional PW91, conociendo el riesgo de que los valores de energía obtenidos sean ligeramente diferentes de los valores reales. Sin embargo, el estudio teórico en los sistemas que se estudiarán revisten una elevada complejidad por lo cual el objetivo primordial que se busca es tener una idea cualitativa del comportamiento de los materiales frente a la *orr*, que surge de la comparación de resultados, y que permite tener una noción de los caminos de reacción más probables en cada uno de estos materiales.

El camino de mínima energía para la adsorción de O₂ y posterior disociación de la molécula fue determinado mediante el método de Nudged Elastic Band (NEB) [235,236]. Se utilizaron 5 imágenes intermediarias entre los estados inicial y final

predeterminados para discretizar el camino. Los parámetros de DFT fueron los mismos que los descritos previamente. El camino completo fue interpolado mediante ajuste empleando una interpolación segmentaria cúbica a través de todas las imágenes de manera de localizar el estado de transición y así determinar la energía de activación.

6.2.2 RECURSOS COMPUTACIONALES

Los cálculos computacionales de la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo en un *cluster* propio del Área Electrocatálisis de PRELINE (*"Dilithium"*) y un *cluster* ubicado en la región de Baden-Württemberg, Alemania.

El primero fue obtenido en su mayoría mediante una donación del Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD, Deutscher Akademischer Austauschdienst), y además extendido y mantenido mediante financiamiento por parte de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Litoral mediante proyectos obtenidos por los integrantes del Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE-FIQ-UNL).

Es un *cluster* de tipo Beowulf de 64 bits, orientado a analizar sistemas con necesidades de cómputos de alta complejidad, especialmente aquéllos que se benefician del uso de una herramienta de procesamientos en paralelo. Está equipado con sistema operativo Linux CentOS 6.4.

La instalación consta de 2 estanterías reforzadas de 5 estantes cada una con cableado de alimentación eléctrica reforzado y distribuido, con protecciones ante sobrecargas (ver figura 6.2).



Figura 6.2 Cluster "Dilithium" en el PRELINE-FIQ-UNL.

El servidor es un procesador *Intel Core i7-3770* de 8 núcleos de 3.4 GHz y 16 GB de memoria RAM (DDR3 a 1600 MHz), con *Gigabit Lan on board*. Tiene 2 discos rígidos de 750 GB funcionando como un conjunto redundante de discos independientes (RAID1). Además tiene un sistema de *back-up* externo de 1 TB de almacenamiento.

Sus nodos de cálculo disponen de un total de 304 núcleos. Todos cuentan con *Gigabit Lan on board*, fuentes de alimentación de 800 W, gabinetes con ventilación y presentan las mismas características técnicas que el servidor (*Intel Core i7-3770* de 3.4 GHz, 8 núcleos).

Los nodos se encuentran comunicados a través de una red interna formada por 1 switch de *Gigabit ethernet* (1 Gbit/s) (*Switch TP-Link TL-SG1048*, 48 puertos, rackeable), el cual está conectado a los nodos mediante cables de red UTP de categoría 5E certificada.

El *cluster* está protegido por una UPS de 10 KVA *on line*, doble conversión, serie EA 900 (Empresa Kátodo). La misma cuenta

con las siguientes características: amplio rango de tensión de entrada, avanzada tecnología PFC, autodiagnóstico de encendido, administrador avanzado de batería, protección por sobretensión, protección por sobrecarga y corto circuito, conexión RS-232/USB para supervisión y *shut down/up*.

En cuanto a la refrigeración, la sala cuenta con 2 equipos de AA con una capacidad 3400 Watts Frío cada uno; un extractor permite la recirculación de aire en el ambiente. Los AA se encuentran configurados de forma de mantener la temperatura ambiente alrededor de los 20 °C.

En cuanto al *cluster* ubicado en la región de Baden-Württemberg, Alemania, se utilizaron los recursos destinados a las Universidades de Ulm y Konstanz. Este centro ofrece 20 IBM *Bladecenter* tipo H con 14 *IBM HS21XM Blades* cada uno, dando un total de 280 *Blades* (ver figura 6.3). Cada *blade* comprende 2 CPUs *Intel Harpertown* de 4 núcleos con 16 GB de RAM y 2.83GHz(dando un total de 2240 núcleos).

Todas cuentan con Gigabit-Ethernet. Cada *blade* tiene una interface *InfiniBand* (IB) DDR4x adicional con velocidad de transferencia de 20 Gbit/s. Éstas se hayan conectadas a un *288-Port Grid Director ISR 2012 InfiniBand-Switch* que permite la rápida comunicación entre *blades*. El intercambio de datos en programas paralelos vía *Message-Passing-Interface (MPI) Standard*, así como la comunicación con el sistema *Lustre File* de *Hewlett Packard* (velocidad de transferencia 1.8 GByte/s, capacidad total de 64TByte) es llevado a cabo sobre la interface IB.



Figura 6.3 Cluster ubicado en la región de Baden-Württemberg, Alemania.

6.3 Modelado

Se estudió el comportamiento del O_2 , O , OH , OOH y H_2O_2 como posibles intermediarios involucrados en la *orr*, sobre superficies prerelajadas de Pt (100), Au (100), Pt embebido en Au (100) y viceversa (Fig. 6.4), a los que denominaremos $Pt_{33}Au_{66}$ para la superficie de 1/3 Pt embebido en Au (100) y $Pt_{66}Au_{33}$ para la superficie de 1/3 Au embebido en Pt (100).

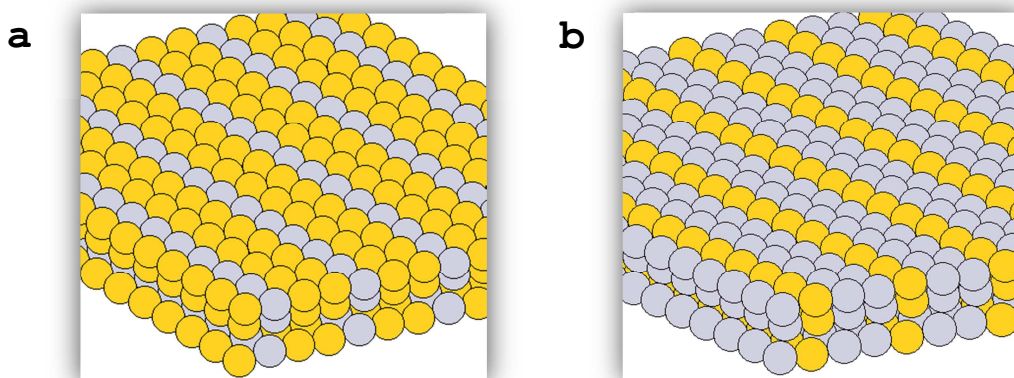


Figura 6.4 Sistemas mixtos estudiados: a) $Pt_{33}Au_{66}$ y b) $Pt_{66}Au_{33}$

Las superficies metálicas puras (Pt(100), Au(100)) fueron modeladas por una supercelda de (3x3) con 3 capas metálicas y 10 capas de vacío. En el caso de las superficies mixtas el mismo modelado fue utilizado (slab de (3x3), 3 capas metálicas, 10

capas de vacío) como una solución de compromiso contra el costo computacional para analizar posible efecto sinérgico entre los distintos metales sobre la reactividad.

Para los sistemas puros, las dos capas metálicas inferiores se mantuvieron fijas a la distancia de vecinos más cercanos calculada correspondiente al material masivo, mientras que la capa superior fue relajada. Los valores de constantes de red teóricas obtenidos para Pt y Au fueron de 4.00 Å y 4.18 Å, respectivamente. Su comparación con los valores experimentales de 3.92 Å (Pt) y 4.07 Å (Au) [237] presentan una muy buena concordancia más allá de la incertidumbre propia del método. Las superficies metálicas optimizadas en ausencia de intermediarios de reacción fueron usadas como datos de entrada para estudiar luego los procesos de adsorción y/o disociación de las diferentes especies.

Para los sistemas mixtos, el criterio de selección del parámetro de red utilizado se basó en los trabajo de Luo et al. [238,239], en donde se muestra que la constante de red de aleaciones Pt-Au en nanopartículas sigue la ley de Vegard (aleaciones Pt-Au *bulk* presentan una laguna de miscibilidad [240,241]), con lo cual la distancia de red para estas aleaciones se puede aproximar como una función lineal respecto de la composición de los elementos que conforman la aleación, cuyos valores límites son las constantes de red de los metales puros (ver figura 6.5). Esto se encuentra también soportado teniendo en cuenta que las constantes de red teóricas para el Pt y Au puro son de 4.00 Å y 4.18 Å, respectivamente, entonces para las proporciones usadas de Pt-Au, las constantes de red debieran estar en un valor aprox. de 4.12 Å para Pt₃₃Au₆₆ y 4.06 Å para Pt₆₆Au₃₃. Ya que la diferencia es de 0.06 Å, a modo de simplificación se adopta un valor medio entre ambos (lo que se correspondería al caso de una aleación Pt₅₀Au₅₀) en donde la constante de red es igual a 4.09 Å. De esta forma, una vez establecido el parámetro de red, se dejaron relajar las 3 capas

en ambos sistemas, siendo ésta la superficie inicial (superficie pre-optimizada) utilizada en los posteriores cálculos para evaluar los procesos de adsorción y disociación.

En cuanto a la adsorción de los intermediarios, la misma fue evaluada en los sitios de alta simetría de las superficies donde la especie correspondiente se optimizó en las coordenadas xyz para encontrar su posición de equilibrio. El cubrimiento para las especies adsorbidas (θ_i) fue de 1/9 en todos los casos. Se estudiaron cubrimientos bajos para evitar la interacción entre adsorbatos.

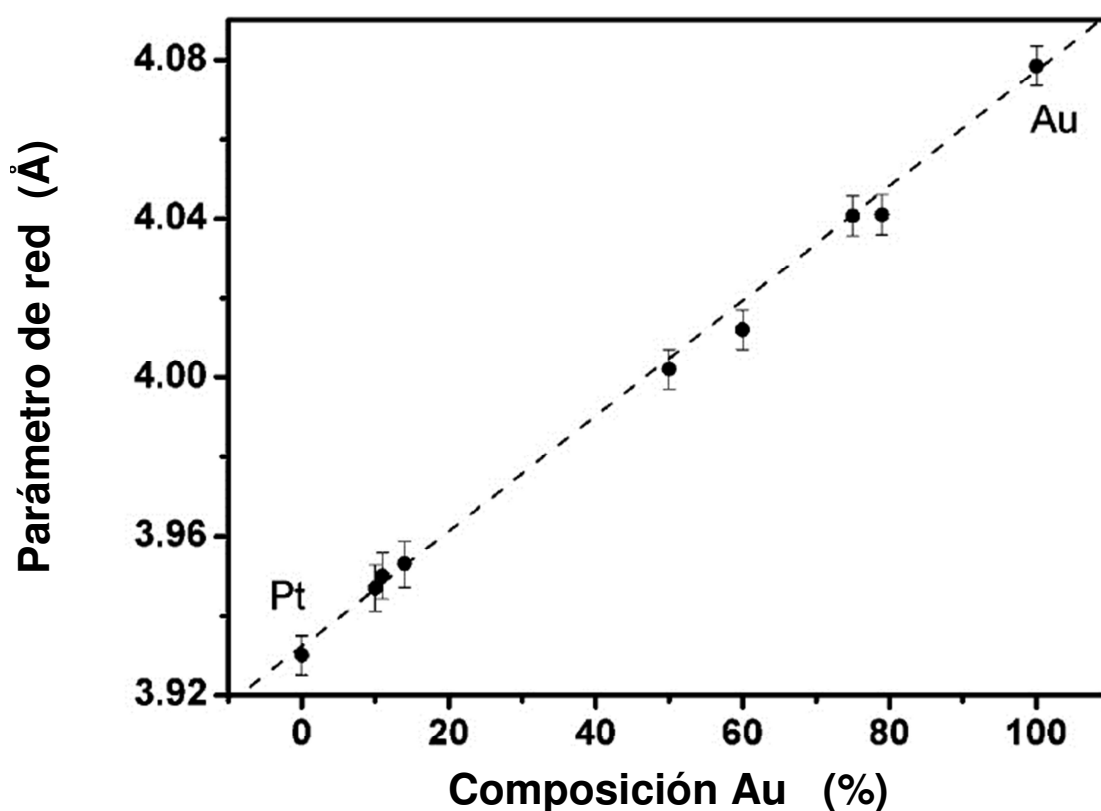


Figura 6.5 Constantes de red para aleaciones bimetalicas de nanopartículas de Au-Pt para diferentes composiciones.

(Adaptado de [238])

6.4 Resultados y discusión

Existen una gran cantidad de estudios teóricos sobre diferentes superficies bimetálicas en la bibliografía, en particular los sistemas más estudiados involucran el modelado de nanopartículas núcleo-carozo (*core-shell*), pieles (monocapa metálica sobre otro material), sub-monocapas, entre otros [121,242-245]. En este caso se prefirió el planteo de un sistema hipotético, que si bien resulta imposible de llevar a la práctica tal como está propuesto, su motivación principal en cuanto a su diseño radica en la posibilidad de poder apreciar un efecto sinérgico debido a su composición metálica y disposición geométrica, lo cual se logra al aumentar la interacción que pueda existir entre los metales, maximizando la línea de contacto entre los mismos. El hecho de trabajar con dos composiciones diferentes permite apreciar cuál es la contribución que pueda tener cada uno de los metales a la cinética de la reacción y poder establecer una tendencia entre la composición y reactividad.

Es importante hacer notar que, si bien idealizadas, estas estructuras guardan relación con las estructuras conseguidas de manera experimental que se muestran en el capítulo VI, en donde delgadas capas de Au y Pt se fueron alternando sobre un núcleo de grafito.

La selección de la combinación bimetálica Au-Pt está fundamentada en base a resultados experimentales y teóricos que indican que esta combinación podría exhibir buenas propiedades para la *orr* [68,69].

6.4.1 ESTUDIO ELECTRÓNICO (DOS) DEL ELECTROCATALIZADOR - REACTIVIDAD

Un criterio usualmente empleado para determinar de manera cualitativa la capacidad catalítica de un material es el uso del centro de la banda *d* (*d-band center*). Se consideró el modelo del

centro de banda d propuesto por Hammer y Nørskov [246–248], donde la banda d de un metal de transición puede ser representada por un nivel electrónico simple. En este modelo la posición del centro de banda, ε_d , está dado por la ecuación (7.1) [249].

$$\varepsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon} \quad (7.1)$$

donde $\rho(\varepsilon)$ es la densidad de estados proyectada de la banda d de las superficies metálicas en estudio, ε es la energía y ε_F es el nivel de Fermi. De acuerdo a este modelo, un corrimiento en la posición del centro de la banda d hacia el nivel de Fermi indica una mejora en las propiedades de quimisorción [250], asociada a la reactividad del material. Es oportuno mencionar que cuando se hace referencia a la reactividad de una superficie en este contexto, básicamente significa que una mayor reactividad para un determinado material se traduce en valores de energía de ligadura o energía de adsorción menores para un adsorbato arbitrario (mayor estabilidad en la adsorción). Es importante remarcar la diferencia con el significado que se le da en catálisis, en donde la “reactividad” de un determinado material usualmente denota la capacidad, eficacia y rendimiento de un catalizador para transformar un reactivo a un determinado producto de reacción, lo que puede inclusive estar afectado de manera negativa si las energías de adsorción entre adsorbato y sustrato son demasiado grandes.

La densidad de estados (DOS) para la banda d varía de metal en metal y a su vez ésta puede verse modificada por varios factores físicos, lo que conlleva a una variación en la posición del centro de banda. Se pueden citar varios factores que modifican la posición de ε_d , tales como efectos de ligandos y geométricos [251,252]; los cuales modifican las propiedades electrónicas del metal [253,254].

En el caso aquí planteado, los sistemas mixtos que se tienen ($\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$ y $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$) presentan modificaciones en sus propiedades electrónicas que se ven reflejadas en mayor o menor medida en los perfiles de las DOS. Esto se explica a raíz de alteraciones geométricas debido a la desigualdad de parámetros geométricos (disminución del parámetro de red respecto al Au y aumento del mismo respecto al Pt), así como también a las diferencias intrínsecas en las propiedades electrónicas de cada elemento (generación de nuevas interacciones químicas) inducen cambios en las propiedades electrónicas del catalizador con la consecuente alteración de sus propiedades electrocatalíticas.

En la figura 6.6 se muestran las DOS normalizadas para la primera capa en los sistemas mixtos ($\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$ y $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$) y los metales puros Au y Pt (100).

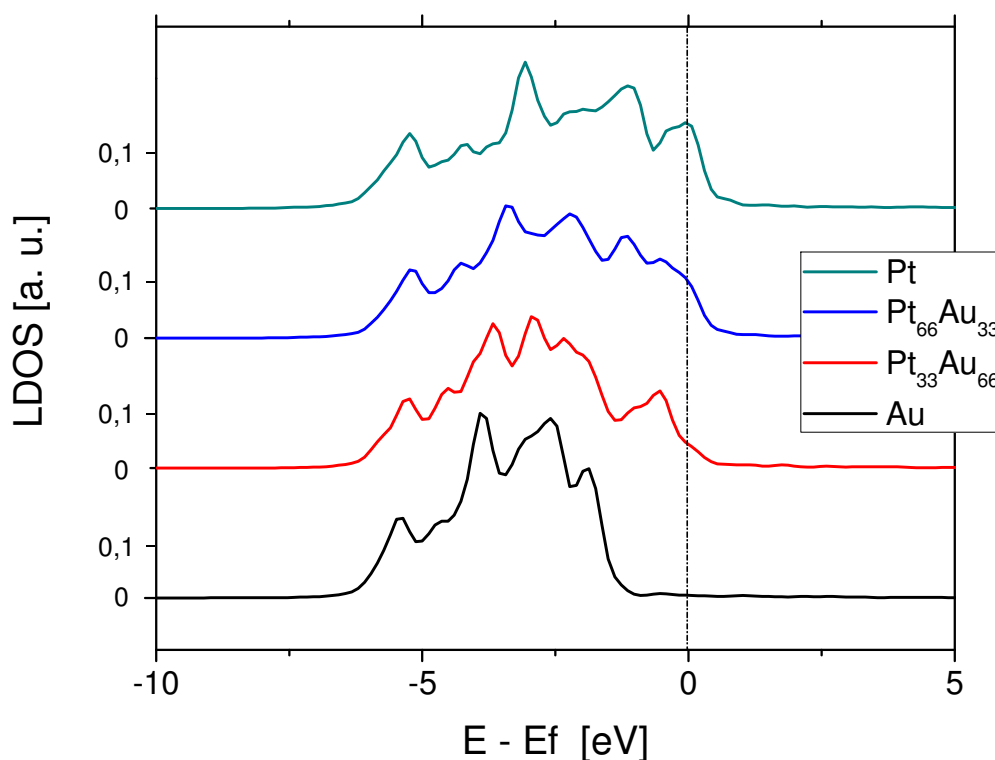


Figura 6.6 Densidad de estado (DOS) para la primera capa atómica de los 4 sistemas estudiados: Au, $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$, $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$ y Pt (100).

Como ya se ha descrito en la literatura, la banda d del Pt se extiende por encima de la energía de Fermi, mientras que en

el caso de Au éstas están por debajo del nivel de Fermi [246,247]. Esta distinción tan marcada entre ambos catalizadores constituye un indicio cualitativo de que el Pt tendrá un mejor desempeño como catalizador que el Au. El descriptor cualitativo, centro de banda d (ϵ_d), es de -2.43 en Pt y -3.36 en Au, en concordancia con valores reportados en la literatura [247].

Este corrimiento de la banda d, que se observa a medida que se incrementa la proporción de Pt en las superficies mixtas, se ve reflejado en los valores de ϵ_d , los cuales se ilustran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Centros de banda d para las diferentes superficies estudiadas.

Sistema	ϵ_d / eV
Pt	-2,43
Pt ₆₆ Au ₃₃	-2,57
Pt ₃₃ Au ₆₆	-2,87
Au	-3,36

Los valores indicarían en principio una mejora en las propiedades catalíticas del material partiendo de Au, en el sentido de aumento en la proporción de Pt. Para visualizar cómo es la tendencia en el cambio del centro de banda se grafican la posición del centro de banda d vs. contenido de Pt en la superficie (Fig. 6.7). Como puede verse, la misma no sigue una tendencia lineal y, ya que los valores de ϵ_d están por encima del valor resultante de aproximar el centro de banda como combinación lineal de los centros de banda individuales, en principio es esperable que la reactividad de la superficie tampoco siga esta tendencia.

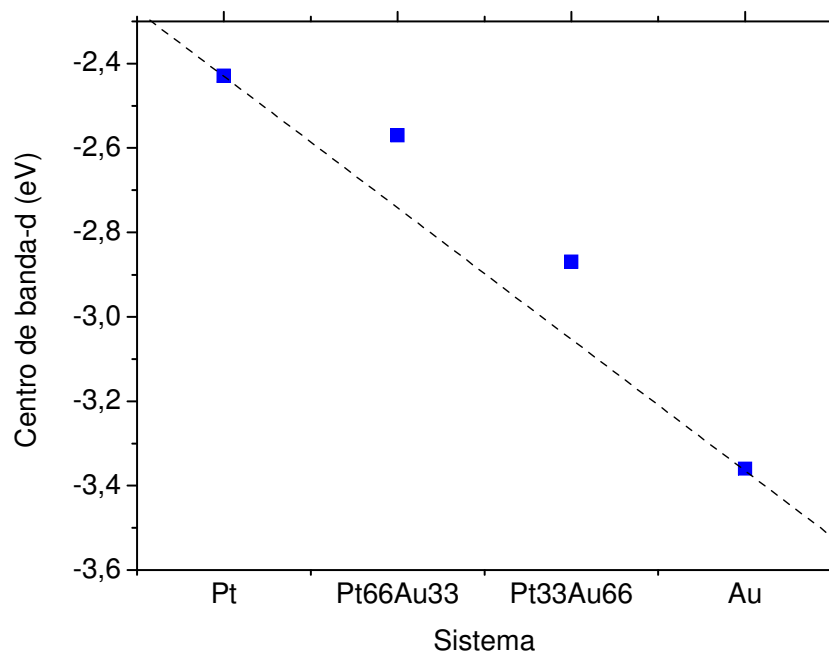


Figura 6.7 Centro de banda d para los diferentes sistemas estudiados en función del contenido de Pt.

Para observar cuál es la incidencia de la modificación en la estructura electrónica para los sistemas mixtos, se realizó el estudio de la DOS de la banda d de la primera capa atómica superficial desacoplándola en los diferentes componentes que la conforman, es decir, para los sistemas mixtos se desacopló la DOS de la hilera de Au por un lado y de Pt por el otro. Las figuras 6.8 y 6.9, muestran la estructura de la banda d para la primer capa atómica desacoplada en los átomos de Pt y Au para los sistemas $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$ y $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$, respectivamente. Para visualizar mejor las diferencias se grafican también las DOS de las superficies puras.

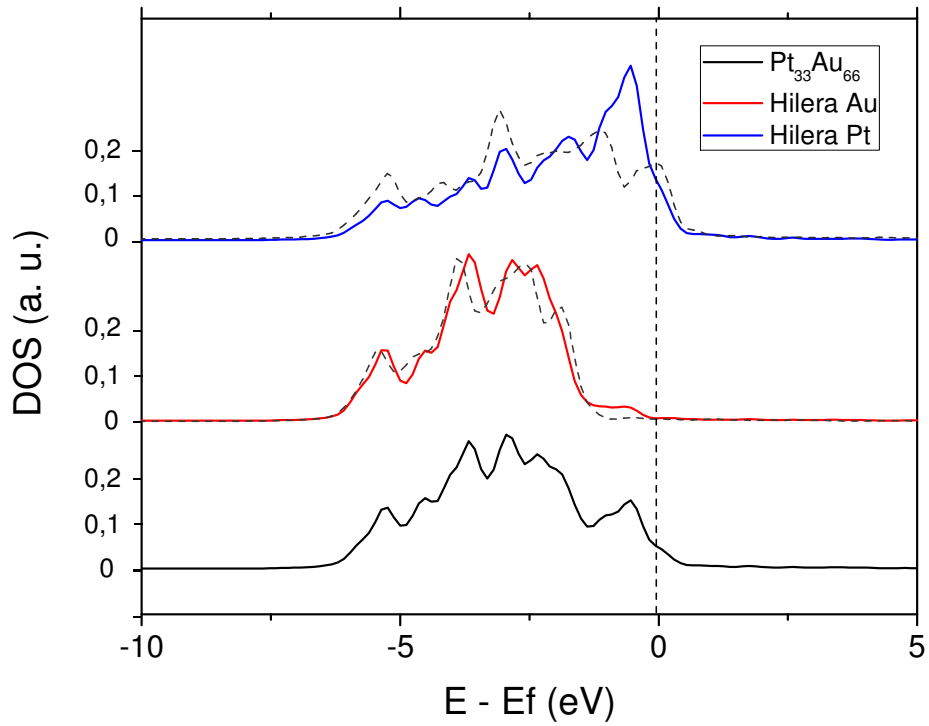


Figura 6.8 DOS normalizadas de la banda d para el sistema $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$. La línea negra corresponde a la DOS de la primera capa, mientras que la roja y azul se corresponden a las DOS de las hileras de Au y Pt, respectivamente. Las líneas punteadas que acompañan a las DOS desacopladas se corresponden a las DOS del compuesto puro. El nivel de Fermi es tomado como cero de energía.

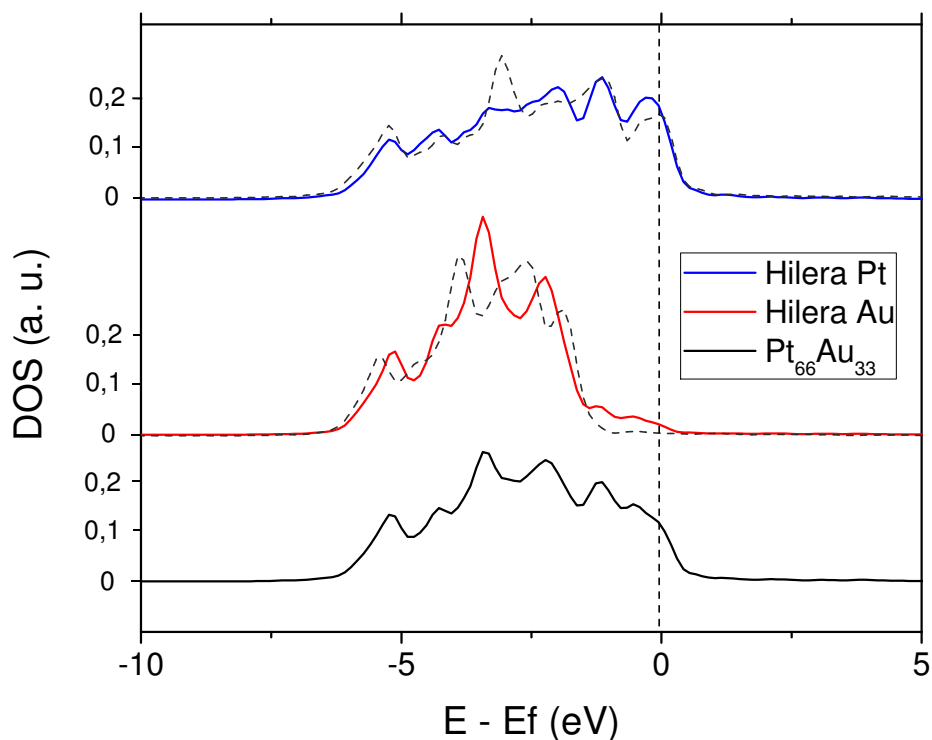


Figura 6.9 DOS normalizadas de la banda d para el sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$. La línea negra corresponde a la DOS de la primera capa, mientras que la roja y azul se corresponden a las DOS de las hileras de Au y Pt respectivamente. Las líneas punteadas que acompañan a las DOS desacopladas se corresponden a las DOS del compuesto puro. El nivel de Fermi es tomado como cero de energía.

Como puede verse de estas gráficas, la incidencia en la distribución de los estados electrónicos debida a la presencia de Pt afecta al Au provocando un corrimiento, aunque no muy marcado, en la distribución de su densidad de estados hacia valores más positivos respecto a la energía de Fermi. En el Pt ocurre algo parecido, ya que también se observa un corrimiento de los estados hacia el nivel de Fermi. Otro hecho particular que se puede observar de las figuras 6.8 y 6.9 es la localización de los estados electrónicos, la cual es muy marcada en la hilera de Au del sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$ y en la hilera de Pt en el sistema $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$ (hecho que se manifiesta en el angostamiento de la banda).

La posición de los centros de banda se detallan en las tablas 6.3 y 6.4, en donde se distinguen los valores de centro de banda para las hileras que conforman la superficie, junto con los valores de los metales puros y el valor correspondiente al centro de banda d de la totalidad de la superficie mixta evaluada (designada como “totalidad Pt₃₃Au₆₆” o “totalidad Pt₆₆Au₃₃” según el sistema considerado).

Se observa a partir de estas tablas que el efecto de la aleación conlleva un corrimiento de ϵ_d hacia el nivel de Fermi en todos los casos. En el sistema Pt₃₃Au₆₆ este efecto es mucho mayor sobre Pt que sobre Au, ya que en la hilera de Pt hay un corrimiento en ϵ_d respecto al Pt puro de -2.43 eV a -2.03 eV ($\Delta\epsilon_d = -0.4$ eV) mientras que para la hilera de Au el valor de ϵ_d pasa de -3.36 eV a -3.27 eV ($\Delta\epsilon_d = -0.09$ eV). Para el sistema Pt₆₆Au₃₃ el $\Delta\epsilon_d$ es similar para ambos elementos, ya que el valor de ϵ_d para la hilera de Pt respecto al puro es de -0.1 eV y para el Au de -0.12 eV. De cualquier manera, este corrimiento representa en principio una mejora en la capacidad catalítica del material respecto a Au puro.

Tabla 6.3 Centros de banda d para el sistema Pt₃₃Au₆₆ desacoplando la banda d en las hileras de Pt y Au en la primera capa.

Pt ₃₃ Au ₆₆	Centro de banda-d
Hilera Pt	-2.03
Pt (100)	-2.43
Hilera Au	-3.27
Au(100)	-3.36
Totalidad Pt ₃₃ Au ₆₆	-2,87

Tabla 6.4 Centros de banda d para la primer capa en el sistema Pt₆₆Au₃₃, desacoplando la banda d en las hileras de Pt y Au.

Pt ₆₆ Au ₃₃	Centro de banda-d
Hilera Pt	-2.33
Pt (100)	-2.43
Hilera Au	-3.24
Au(100)	-3.36
Totalidad Pt ₆₆ Au ₃₃	-2.57

6.4.2. ESTUDIO ENERGÉTICO Y ESTRUCTURAL - INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN

Las energías totales obtenidas por DFT fueron usadas para determinar las energías de adsorción (E_{ad}), las cuales son definidas como la diferencia de energía entre el sistema en presencia del adsorbato y la suma del sustrato en ausencia de la especie adsorbida y la especie en fase gas. En este contexto, a fin de investigar la energética y estabilidad de las diferentes especies consideradas (O_2 , O , OH , OOH , H_2O_2) sobre las estructuras electrónicas en estudio ((Pt(100), Au(100), Pt₃₃Au₆₆, Pt₆₆Au₃₃) se han calculado las energías de adsorción (E_{ad}) de acuerdo con las ecs. (6.2)-(6.6).

$$E_{ad})_{O_2} = E_{slab+O_2} - E_{slab} - E_{O_2} \quad (6.2)$$

$$E_{ad})_O = E_{slab+O} - E_{slab} - \frac{1}{2} E_{O_2} \quad (6.3)$$

$$E_{ad})_{OH} = E_{slab+OH} - E_{slab} - E_{OH} \quad (6.4)$$

$$E_{ad})_{OOH} = E_{slab+OOH} - E_{slab} - E_{OOH} \quad (6.5)$$

$$E_{ad})_{H_2O_2} = E_{slab+H_2O_2} - E_{slab} - E_{H_2O_2} \quad (6.6)$$

donde cada término del lado derecho de las ecuaciones anteriores indican: (1) la energía total de la especie adsorbida sobre la superficie electrónica, (2) la energía total de la superficie electrónica sin adsorbato y (3) la energía total de la especie en fase gas, respectivamente. Por lo tanto, de

acuerdo nuestra definición de E_{ad} , un valor negativo indicaría una interacción atractiva entre el sustrato y el adsorbato.

Las energías de adsorción pueden usarse como parámetro de reactividad y es uno de los resultados más importantes obtenidos por DFT.

Se analizaron las especies O_2 , O , OH , OOH y H_2O_2 ya que estas participan de la ruta directa, indirecta y/o reacción de reducción a peróxido para la *orr*. En la ruta directa el único intermediario que no participa es el OOH (sí lo hace en la ruta indirecta y reducción parcial a H_2O_2) y el producto H_2O_2 , que únicamente participa en la reducción parcial de oxígeno a agua oxigenada. El estudio energético de los mismos para cada superficie, $Pt_{33}Au_{66}$ y $Pt_{66}Au_{33}$, se esquematiza en las figuras 6.13 y 6.41, respectivamente. Los códigos que acompañan a cada punto y que van de *a-i*, dependiendo el intermediario, se corresponden a diferentes sitios de adsorción y se detallan en las tablas que acompañan a cada figura.

Es oportuno aclarar que la especie H_2O no fue considerada en el análisis teórico ya que si bien los valores de energía de interacción reportados en la literatura sobre Au y Pt son negativos, $H_2O/Au(111)$ $-0.7eV$ y $H_2O/Pt(111)$ $-0.3eV$, la molécula es estable aunque a distancias a la superficie muy elevadas (aprox. 2.6 \AA) y experimenta repulsión al acercarse a la misma [255-257]. Esto indicaría que una vez formada, tanto sea en Au, Pt o sus combinaciones, la misma tendería a alejarse de la superficie.

En la tabla 6.5 se muestran los valores de distancias de enlaces y ángulos obtenidos de los cálculos de DFT de los intermediarios en fase gas y su comparación con los valores experimentales reportados en la bibliografía. Como puede observarse a partir de la misma, los valores calculados son similares a los reportados [258-260].

Tabla 6.5 Resumen de los parámetros geométricos de las especies intermediarias en fase gas y comparación con valores experimentales reportados.

Especies	Distancia O-O / Å		Distancia O-H / Å		Angulo OOH/HOH	
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
O ₂	1,237	1,207	-	-	-	-
OH	-	-	0,994	0,960	-	-
OOH	1,347	No tabulado	0,996	No tabulado	105,1°	No tabulado
H ₂ O	-	-	0,979	0,958	104,7°	104,45°
H ₂ O ₂	1,474	1,475	0,986	0,950	99,8°	94,8°

Para mayor claridad, los diferentes sitios estudiados se muestran en la figura 6.10, en donde se distinguen los sitios *bridge* (región intermedia entre 2 átomos vecinos de la superficie), *top* (por encima de un átomo de la superficie) y *4-fold hollow* (entre 4 átomos de la superficie, por encima de un átomo de la segunda capa superficial, al que simplemente denominaremos *hollow*).

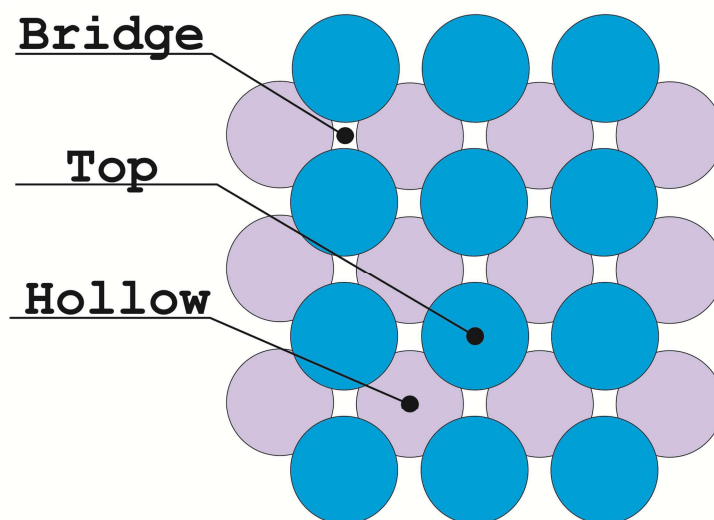


Figura 6.10 Sitios de adsorción de alta simetría sobre una superficie monocristalina con orientación (100).

Para las superficies mixtas, al estar compuestas de diferentes átomos en la superficie, es necesario definir con

mayor exactitud los diferentes sitios de adsorción posibles, los cuales se esquematizan en la figura 6.11.

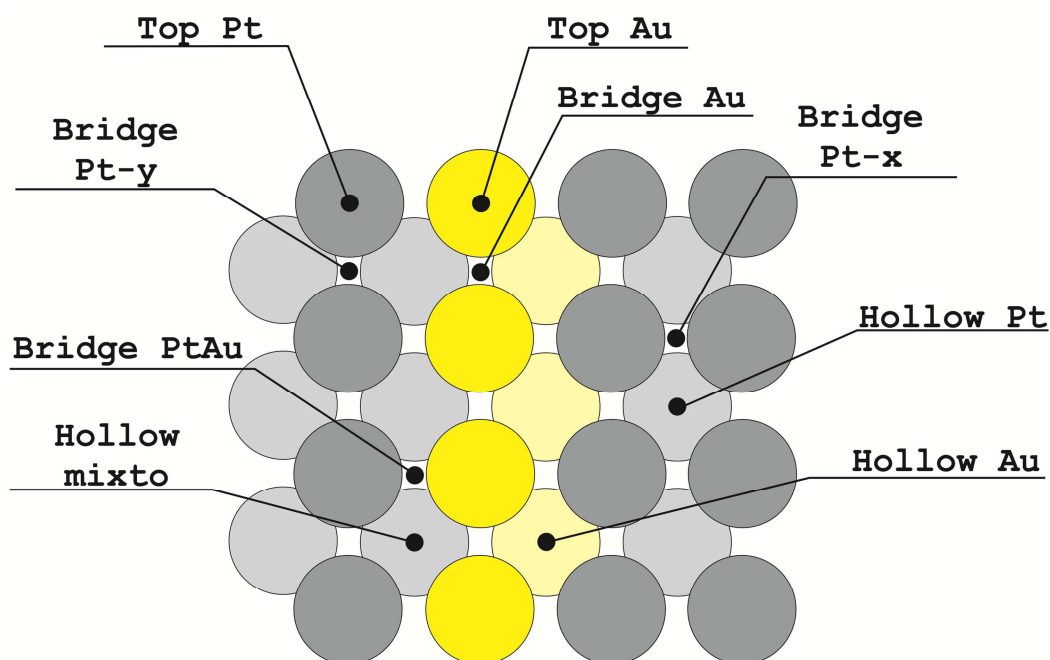


Figura 6.11 Nomenclatura utilizada para los sitios de adsorción de alta simetría sobre una superficie mixta de Pt₆₆Au₃₃ (los sitios para la superficie Pt₃₃Au₆₆ se designan de manera similar). Los átomos de Pt se representan con los círculos grises y los de Au con los círculos amarillos, los más intensos son los que se encuentran en la primera capa y los más tenues en la segunda capa del metal.

Las tablas que acompañan a las figuras 6.13 y 6.41 (que muestran la E_{ads} de acuerdo al sitio de adsorción), especifican las energías de adsorción y los parámetros geométricos para cada una de las especies estudiadas en los diferentes sitios de adsorción. Las distancias que se incluyen corresponden a: (1) distancias de enlace en el intermediario (que se indica como distancia O-O, O-H), (2) distancia perpendicular entre un átomo del intermediario y la superficie metálica (se indica con el símbolo "l") y (3) distancia entre un átomo del intermediario y el átomo más próximo del metal (sea Au o Pt). Los ángulos incluidos son: (1) ángulo entre los átomos de los

intermediarios, o bien (2) ángulo entre un par de átomos del intermediario y la superficie. La figura 6.12 esquematiza la información brindada en las tablas, con el ejemplo del intermediario OOH adsorbido sobre una superficie mixta de $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$.

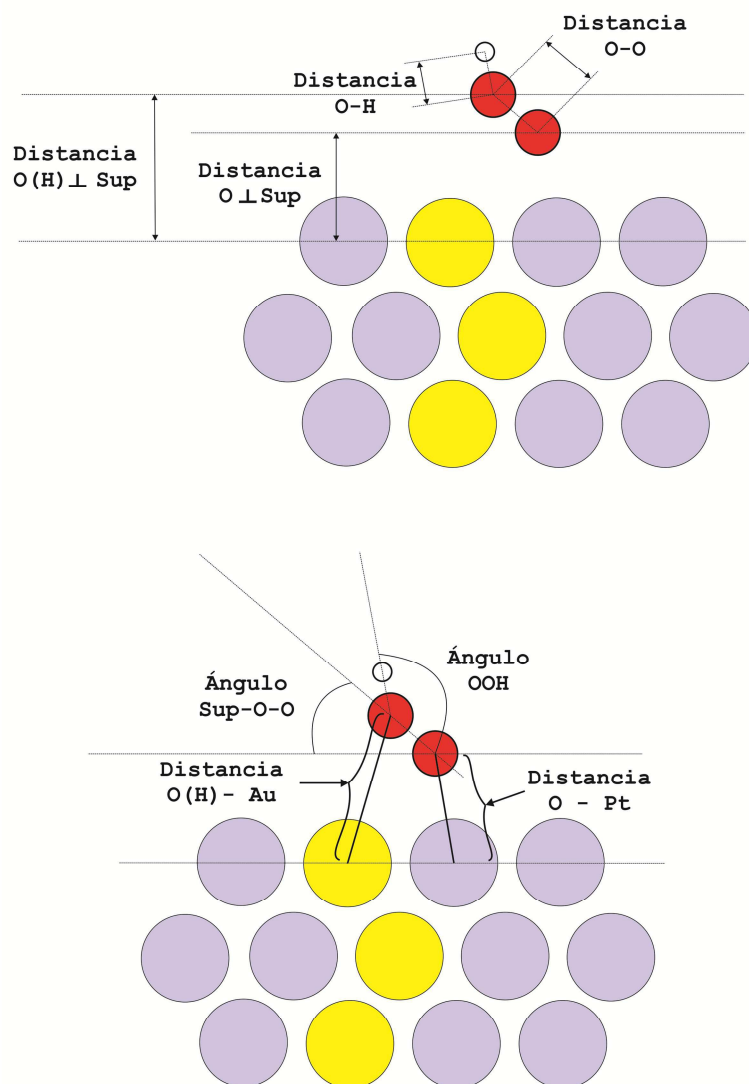


Figura 6.12 Nomenclatura utilizada para designar las distancias y ángulos de interés de un intermediario (en este caso OOH) con una determinada superficie (aquí, $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$).

A continuación se detallan entonces las características de los diferentes sitios de adsorción en los 4 sistemas estudiados.

Nota: Los valores de energías (E_{ads}), distancias y ángulos que se presentan en las tablas de este capítulo están expresados en eV, Å (10^{-10} m) y grados sexagesimales, respectivamente.

- **Superficie Pt₃₃Au₆₆**

Para el sistema Pt₃₃Au₆₆, se tienen los siguientes resultados, representados en la figura 6.13 y las tablas 6.6-6.10 que especifican las características geométricas y energéticas. Las figuras 6.14-6.40 ilustran los diferentes sitios de adsorción.

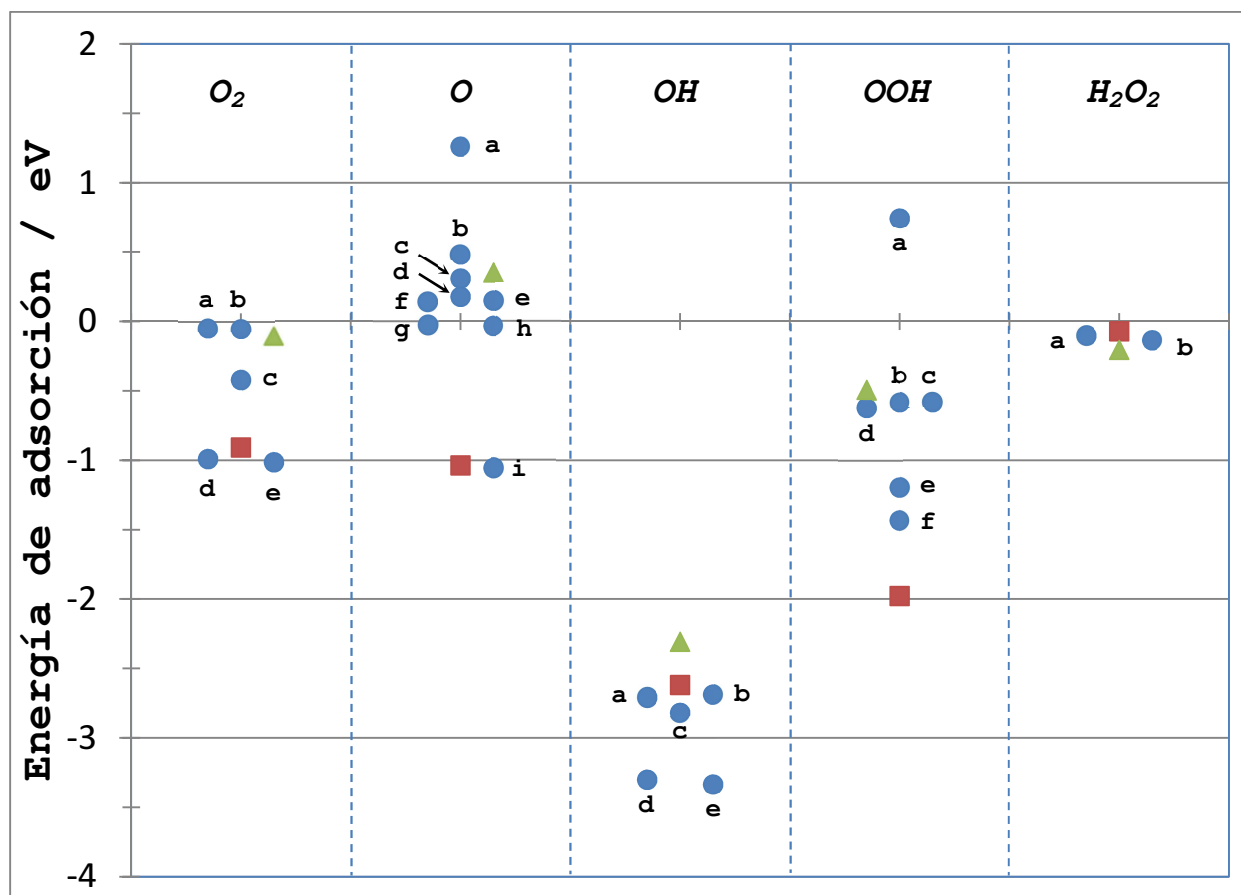


Figura 6.13 a) E_{ads} de las especies O_2 , O , OH , OOH y H_2O_2 en la superficie $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$. Los círculos azules representan diferentes sitios de adsorción para cada una de las especies (la letra que acompaña a cada uno de ellos indica el sitio y van de menor a mayor estabilidad), mientras que los cuadrados rojos y triángulos verdes representan la E_{ads} de esa especie en una superficie pura de $\text{Pt}(100)$ y de $\text{Au}(100)$, respectivamente.

Tabla 6.6 Parámetros geométricos para el O_2 en diferentes sitios para el sistema $Pt_{33}Au_{66}$.

$Pt_{33}Au_{66} - O_2$					
código	a	b	c	d	e
sitios	bridge-Au-y	bridge-Au-x	bridge-PtAu	bridge-Pt	bridge-rel-xyz
E_{ads}	-0,050	-0,055	-0,423	-0,991	-1,016
Distancia O-O	1,24	1,241	1,298	1,361	1,361
O(1) \perp Sup	3,189	3,070	2,039	1,884	1,878
O(2) \perp Sup	3,197	3,500	2,405	1,884	1,878
O-Pt(o Au)	3,307	4,249	2,056	2,034	2,037
O-Au(o Pt)	3,29	4,668	2,615	2,034	2,037
Angulo Sup-O-O	0,36	20,27	16,38	0	0

a- "Bridge-Au-y":

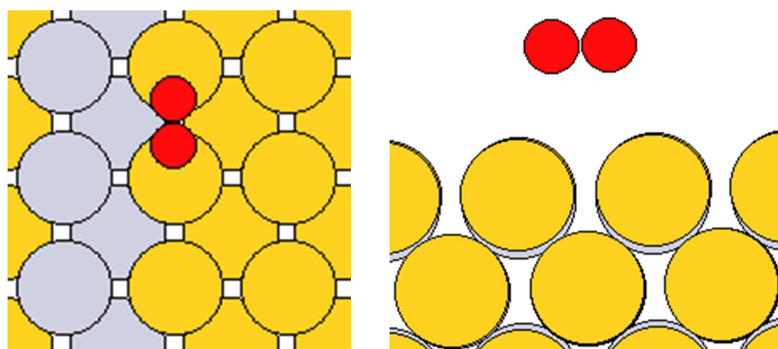


Figura 6.14 O_2 adsorbido en el sitio "Bridge-Au-y"

b- "Bridge-Au-x":

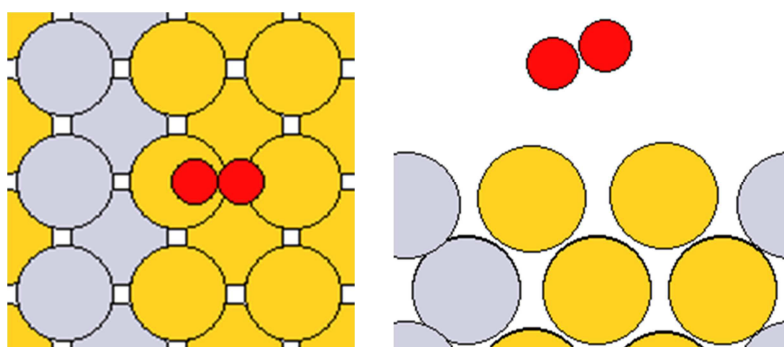


Figura 6.15 O_2 adsorbido en el sitio "Bridge-Au-x"

c- "Bridge-PtAu"

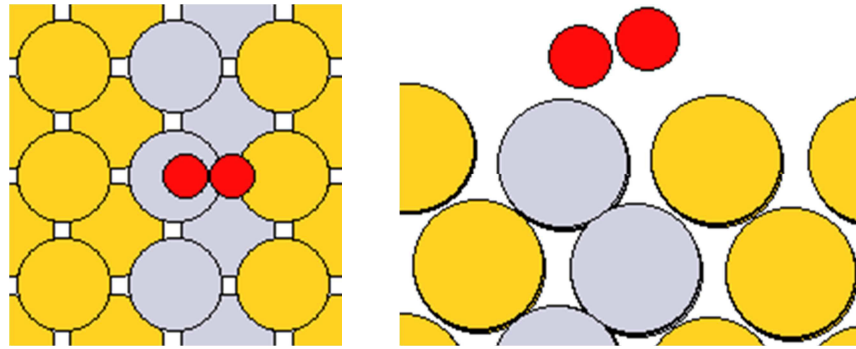


Figura 6.16 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

d- "Bridge-Pt"

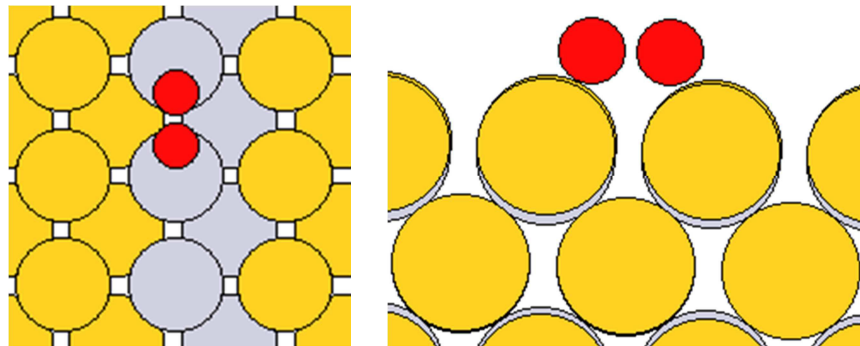


Figura 6.17 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-Pt"

e- "Bridge-relajado-xyz"

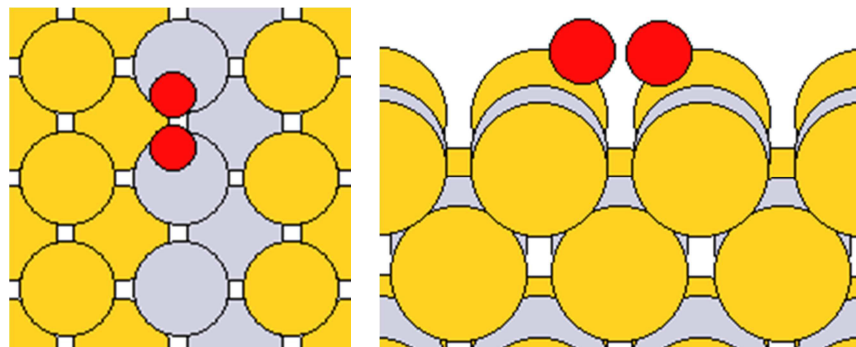


Figura 6.18 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-relajado-xyz"

Tabla 6.7 Parámetros geométricos para el O en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$.

$\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66} - \text{O}$

codigo	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Sitios	top-Au	bridge-Au-y	bridge-Au-x	hollow-Au	hollow-mixto-Pt	bridge-PtAu	top-Pt	hollow-mixto-Au	bridge-Pt
Eads	1,258	0,483	0,308	0,177	0,148	0,137	-0,027	-0,033	-1,056
Distancia O \perp Sup	1,962	1,464	1,469	1,073	1,116	1,505	1,857	1,199	1,340
Distancia O - Pt	-	-	-	-	2,287	2,083	1,857	2,448	1,971
Distancia O - Au	1,962	2,060	2,060	2,312	2,269	1,971	-	2,184	-

a- "Top-Au"

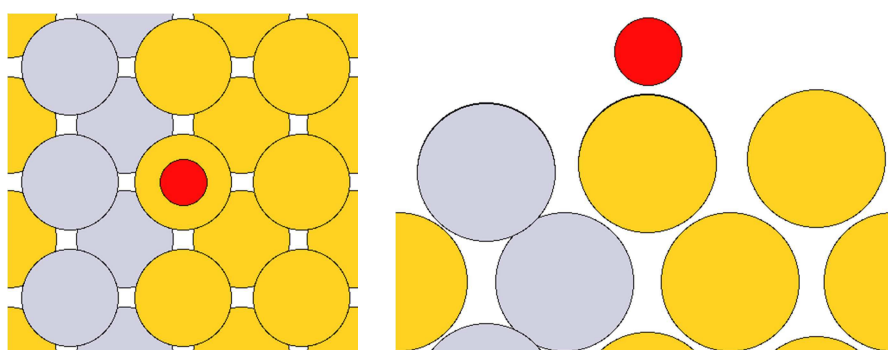


Figura 6.19 O adsorbido en el sitio "Top-Au"

b- "Bridge-Au-y"

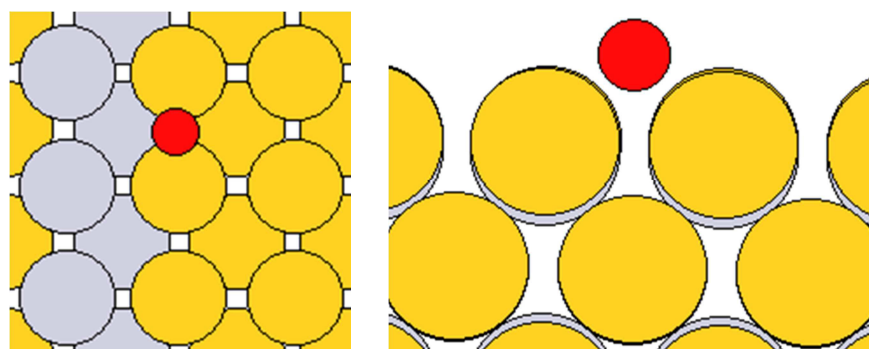


Figura 6.20 O adsorbido en el sitio "Bridge-Au-y"

c- "Bridge-Au-x"

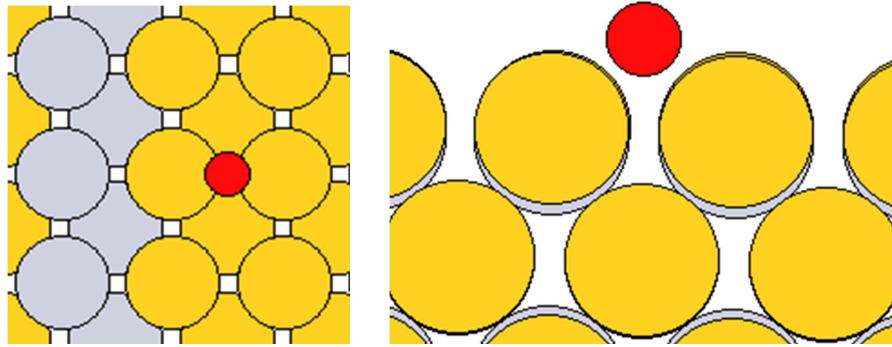


Figura 6.21 O adsorbido en el sitio "Bridge-Au-x"

d- "Hollow-Au"

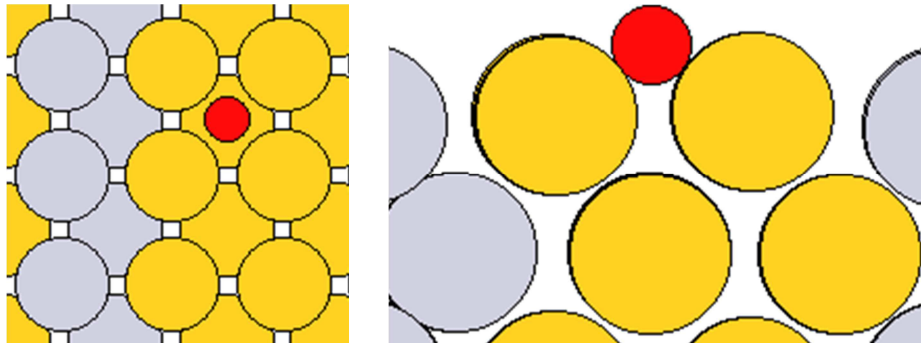


Figura 6.22 O adsorbido en el sitio "Top-Au"

e- "Hollow-mixto-Pt"

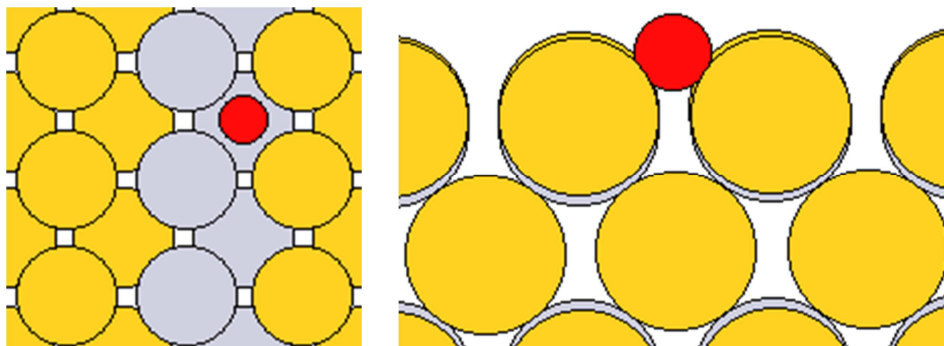


Figura 6.23 O adsorbido en el sitio "Hollow-mixto-Pt"

f- "Bridge-PtAu"

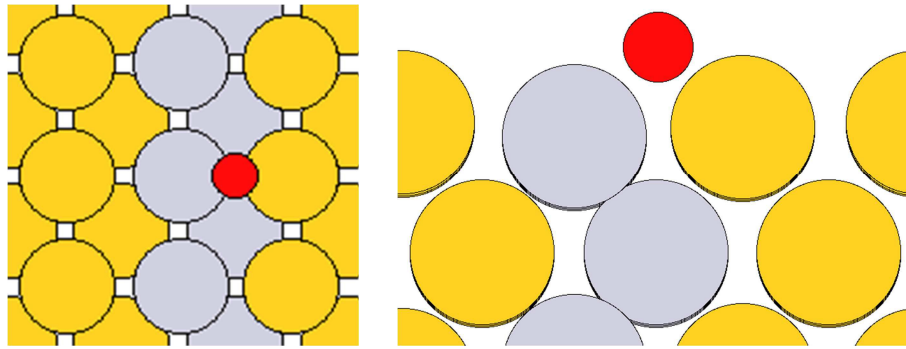


Figura 6.24 O adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

g- "Top-Pt"

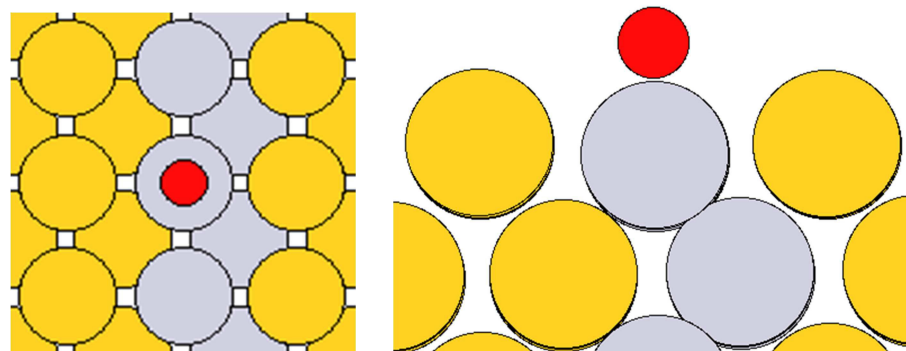


Figura 6.25 O adsorbido en el sitio "Top-Pt"

h- "Hollow-mixto-Au"

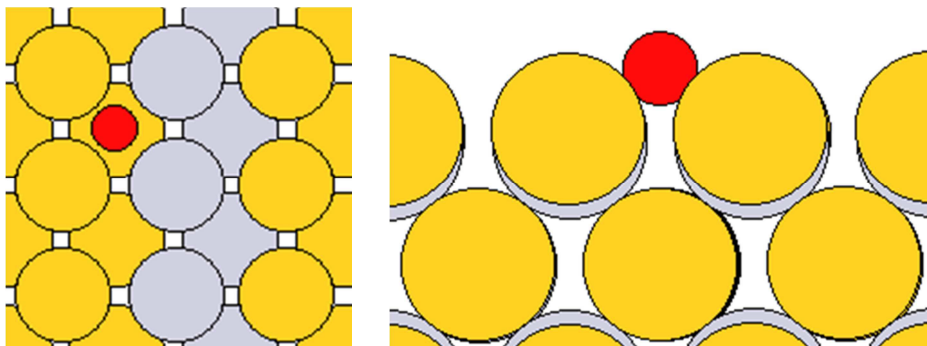


Figura 6.26 O adsorbido en el sitio "Hollow-mixto-Au"

i- "Bridge-Pt"

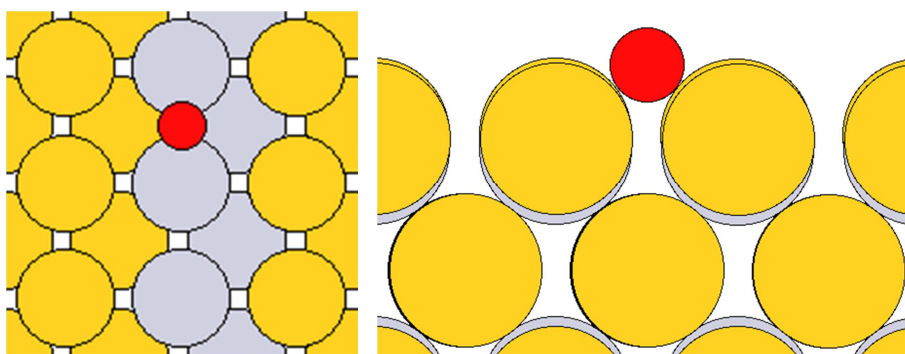


Figura 6.27 O adsorbido en el sitio "Bridge-Pt"

Tabla 6.8 Parámetros geométricos para el OH en diferentes sitios para el sistema $Pt_{33}Au_{66}$.

$Pt_{33}Au_{66} - OH$

codigo	a	b	c	d	e
sitios	top-Au-y	top-Au-x	bridge-Au	top-Pt-y	top-Pt-x
E_{ads}	-2,689	-2,710	-2,822	-3,302	-3,338
Distancia O-H	0,984	0,985	0.982	0,987	0,985
O \perp Sup	2.086	2.069	1.648	2.009	1.959
O-Pt (o Au)	-	-	2.164	2,009	2,014
O-Au (o Pt)	2,092	2,092	2.221	-	2,461
H-Pt (o Au)	2.551	2,761	2.613	2.466	1,941
Angulo Sup-O-H	20,77	11,36	79.44	14,19	28,50

a- "Top-Au-y"

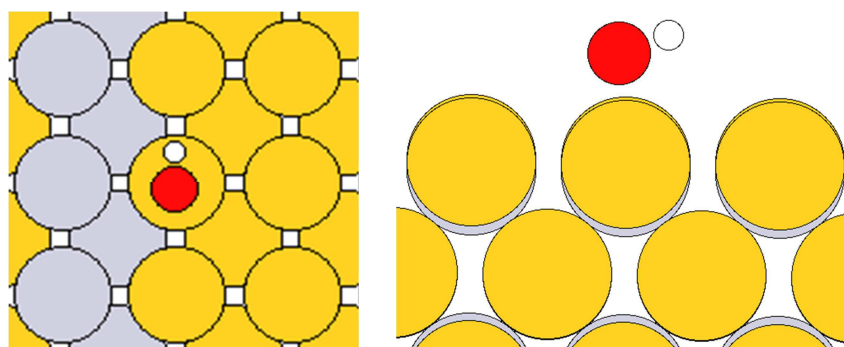


Figura 6.28 OH adsorbido en el sitio "Top-Au-y"

b- "Top-Au-x"

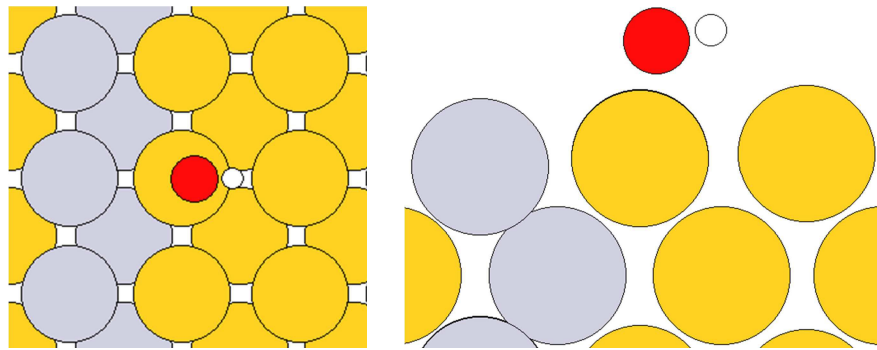


Figura 6.29 OH adsorbido en el sitio "Top-Au-x"

c- "bridge-Au"

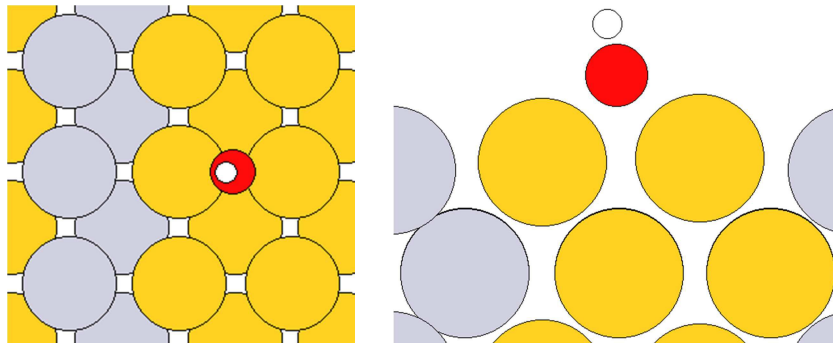


Figura 6.30 OH adsorbido en el sitio "Bridge-Au"

d- "Top-Pt-y"

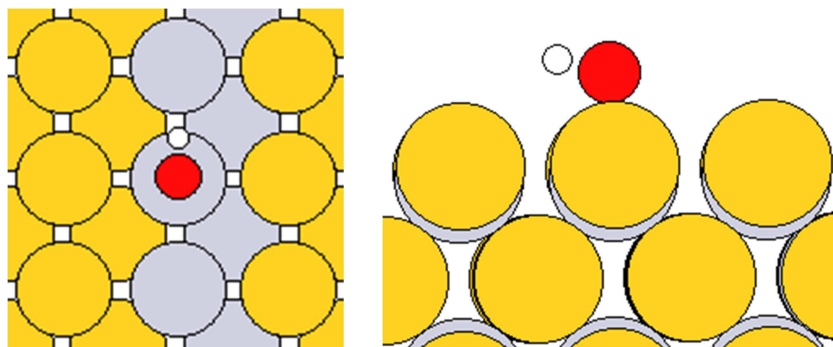


Figura 6.31 OH adsorbido en el sitio "Top-Pt-y"

e- "Top-Pt-x"

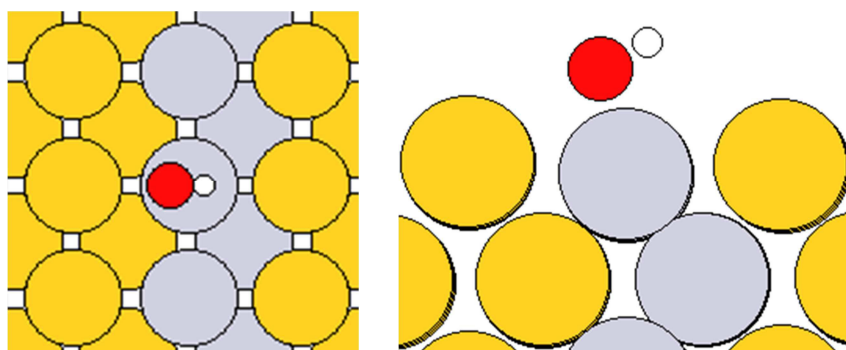


Figura 6.32 OH adsorbido en el sitio "Top-Pt-x"

Tabla 6.9 Parámetros geométricos para el OOH en diferentes sitios para el sistema $Pt_{33}Au_{66}$.

$Pt_{33}Au_{66}$ - OOH

codigo	a	b	c	d	e	f
sitios	bridge-Pt	bridge-Au-x	bridge-Au-y	bridge-PtAu	top-bridge-Pt	bridge-bridge-Pt
Eads	0,739	-0,582	-0,582	-0,624	-1,198	-1,436
Distancia O-O	1,531	1,459	1,453	1,461	1,448	1,497
Distancia O-H	0,993	0,99	0,992	0,993	0,991	0,989
Angulo OOH	99,7	101,5	101,6	101,4	101,3	99,1
Distancia O \perp sup	1,936	2,103	2,11	2,174	2,004	1,526
O-Pt (o Au)	2,014	2,160	2,163	2,218	2,018	2,118
O(H)-Pt (o Au)	2,231	-	-	2,268	-	2,118
Angulo Sup-O-O	4,80	9,47	7,51	2,79	27,38	42,53

a- "Bridge-Pt"

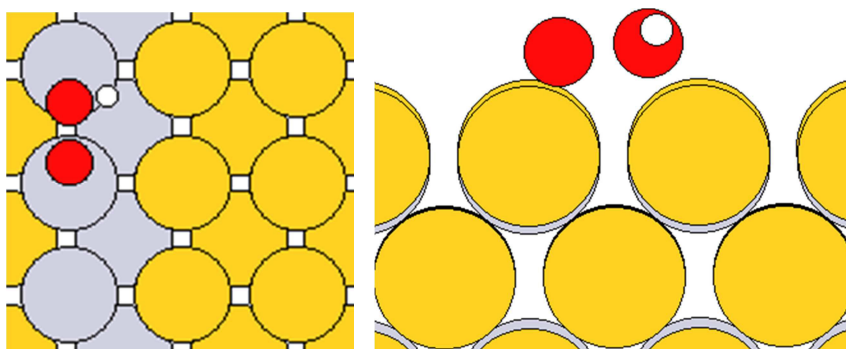


Figura 6.33 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Pt"

b- "Bridge-Au-x"

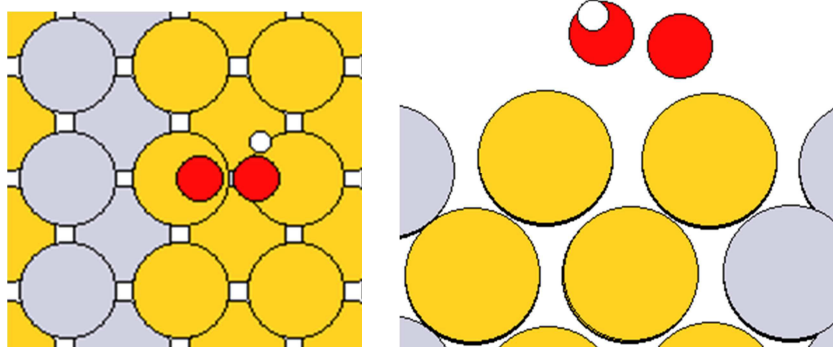


Figura 6.34 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Au-x"

c- "Bridge-Au-y"

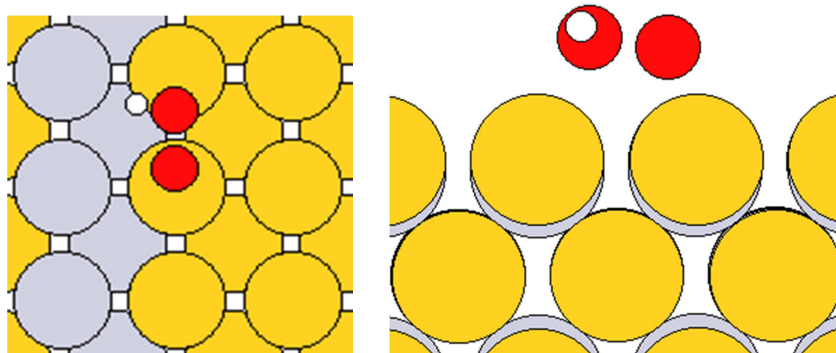


Figura 6.35 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Au-y"

d- "Bridge-PtAu"

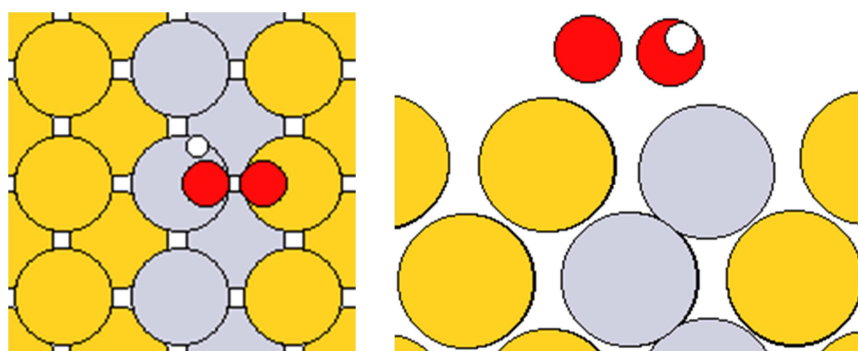


Figura 6.36 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

e- "Top-Bridge-Pt"

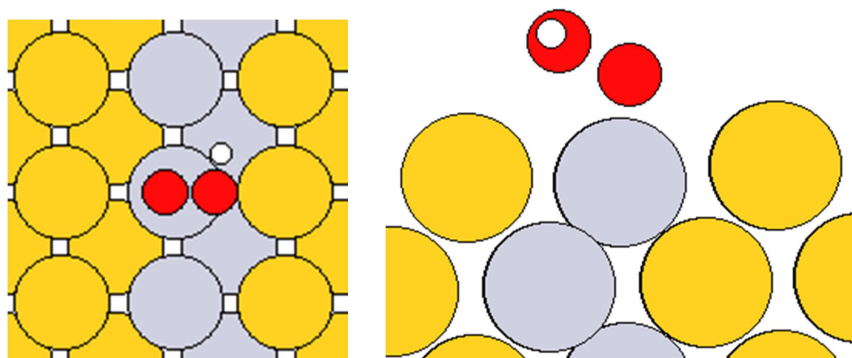


Figura 6.37 OOH adsorbido en el sitio "Top-Bridge-Pt"

f- "Bridge-bridge-Pt"

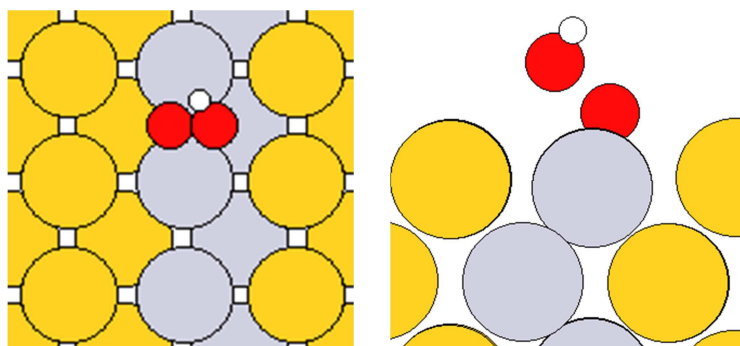


Figura 6.38 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-bridge-Pt"

Tabla 6.10 Parámetros geométricos para el H_2O_2 en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$.

$\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66} - \text{H}_2\text{O}_2$		
codigo	a	b
H_2O_2 sites	Bridge-AuPt	bridge-Au
Eads	-0,149	-0,180
Distancia O-O	1,473	1,472
Distancia O(Au)H	0,990	0,987
Distancia O(Pt)H	0,986	0,990
Angulo HO(Au)O	99.7	100.3
Angulo OO(Pt)H	100.0	100.4
Angulo dihedro	118.9	112.3
Distancia O(Pt) \perp sup	3,128	3,095
Distancia O(Au) \perp sup	2,976	2,924
O(Pt)-Pt	3,213	3,273
O-Au(o Pt)	3,042	2,954
Ang Sup-O-O	≈ 0	3,7

a- "Bridge-PtAu"

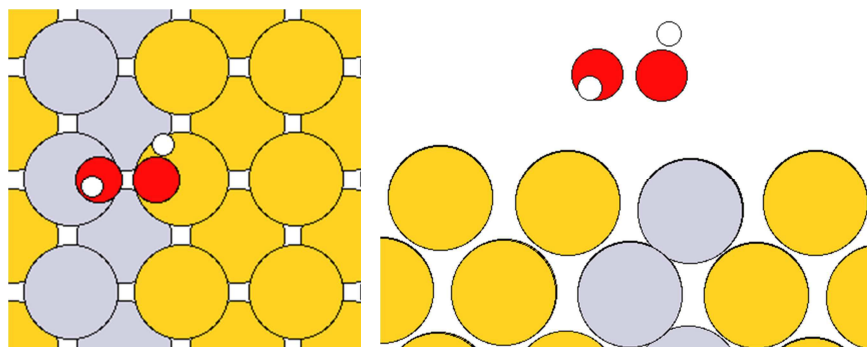


Figura 6.39 H₂O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

b- "Bridge-Au"

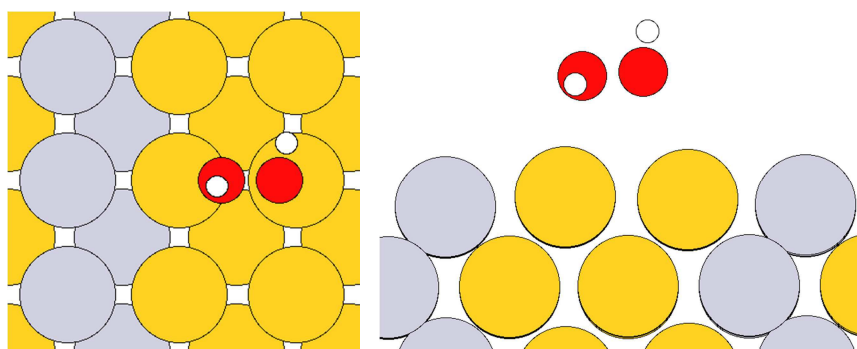


Figura 6.40 H₂O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-Au"

- **Superficie Pt₃₃Au₆₆**

Para el sistema Pt₆₆Au₃₃, se tienen los siguientes resultados, representados en la figura 6.41 y las tablas 6.11-6.15 que especifican las características geométricas y energéticas. Las figuras 6.42-6.67 ilustran los diferentes sitios de adsorción.

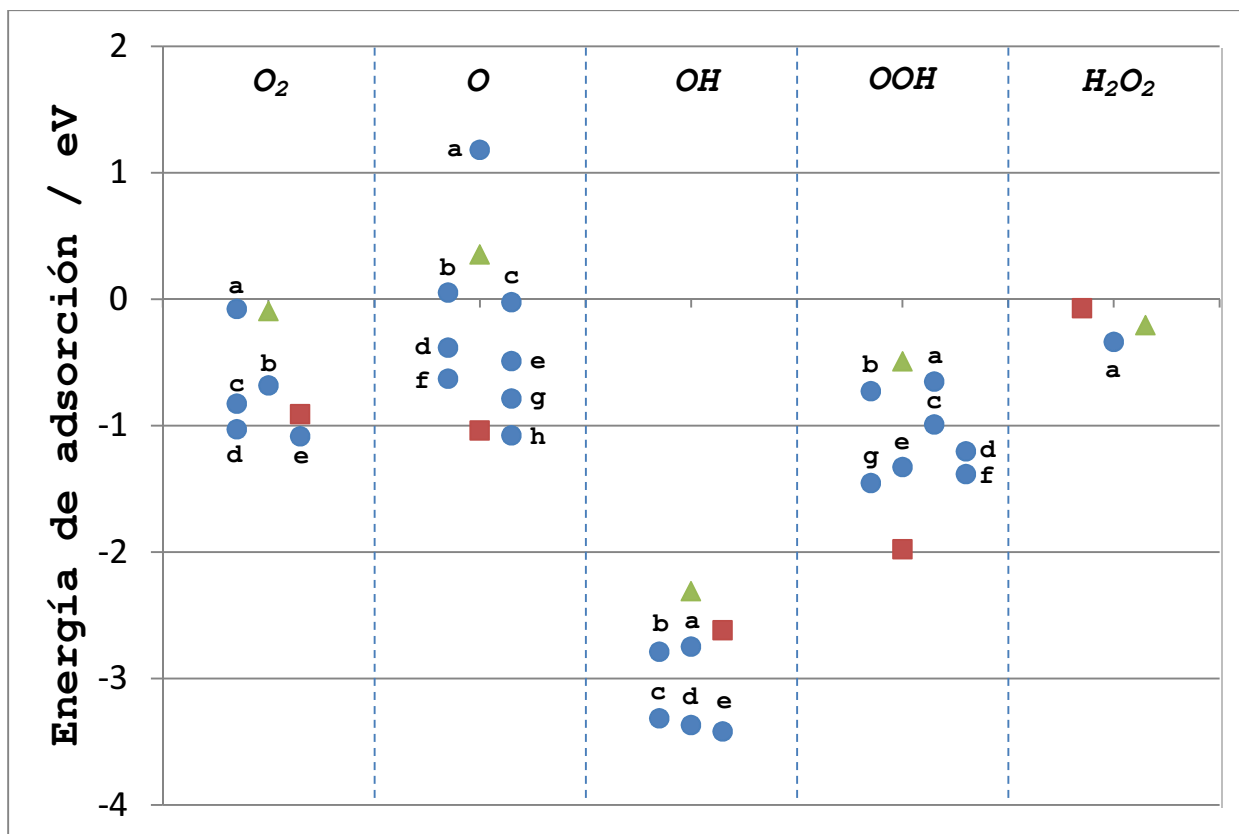


Figura 6.41 a) E_{ads} de las especies O_2 , O , OH , OOH y H_2O_2 en la superficie $Pt_{66}Au_{33}$. Los círculos azules representan diferentes sitios de adsorción para cada una de las especies (la letra que acompaña a cada uno de ellos indica el sitio y van de menor mayor estabilidad), mientras que los cuadrados rojos y triángulos verdes representan la E_{ads} de esa especie en una superficie pura de $Pt(100)$ y de $Au(100)$, respectivamente.

Tabla 6.11 Parámetros geométricos para el O_2 en diferentes sitios para el sistema $Pt_{66}Au_{33}$.

$Pt_{66}Au_{33} - O_2$					
codigo	a	b	c	d	e
sitios	bridge-Au	bridge-PtAu	bridge-Pt-x	bridge-Pt-y	bridge-Pt-y-rel
E_{ads}	-0,078	-0,682	-0,826	-1,029	-1,086
Distancia O-O	1,282	1,328	1,353	1,352	1,353
O(Pt u Au) \perp Sup	2,264	1,99	1,901	1,896	1,875
O(Pt u Au) \perp Sup	2,264	1,932	1,83	1,896	1,875
O-Pt (o Au)	2,043	2,031	2,042	2,046	2,054
O-Au (o Pt)	2,043	2,249	2,049	2,046	2,054
Angulo Sup-O-O	0	2,5	3	0	0

a- "Bridge-Au"

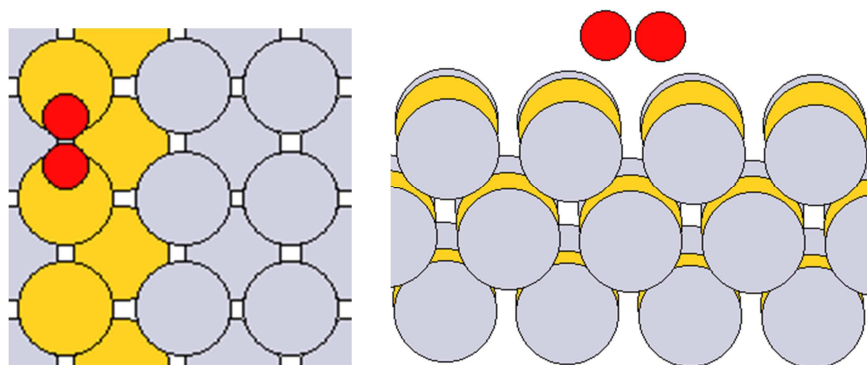


Figura 6.42 O_2 adsorbido en el sitio "Bridge-Au"

b- "Bridge-PtAu"

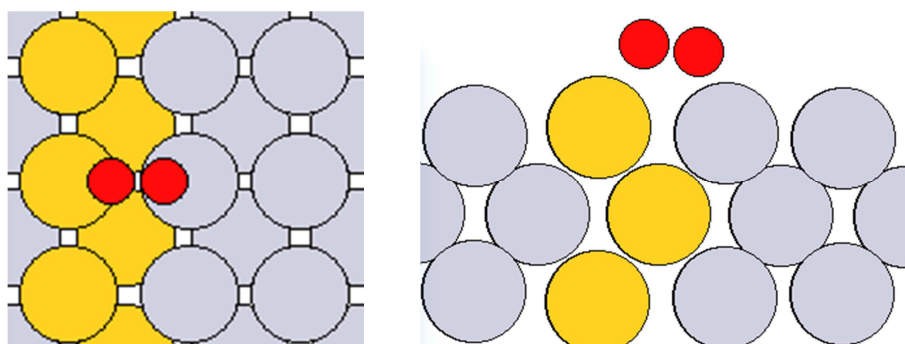


Figura 6.43 O_2 adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

c- "Bridge-Pt-x"

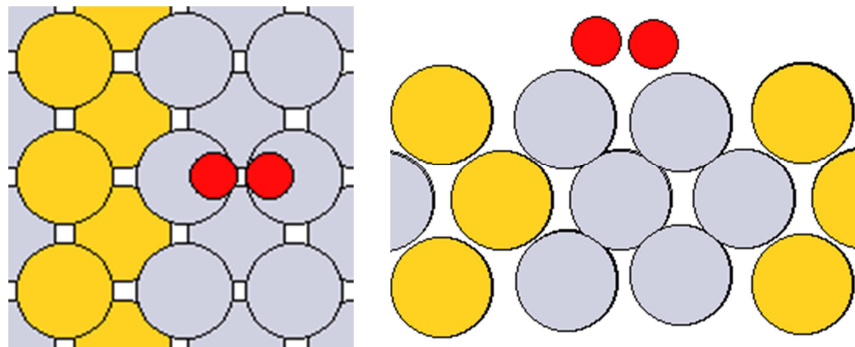


Figura 6.44 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-x"

d- "Bridge-Pt-y"

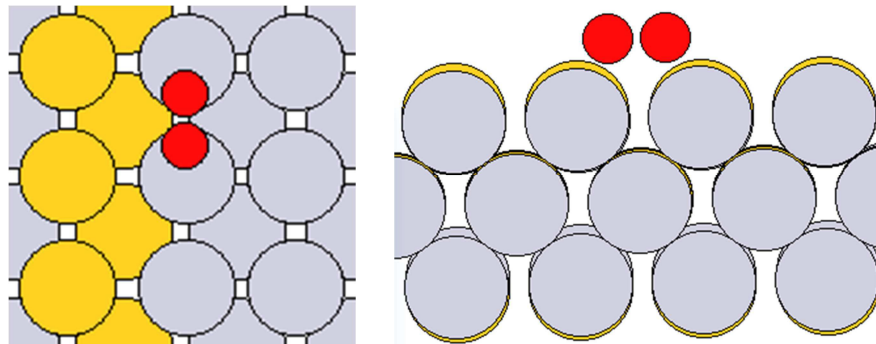


Figura 6.45 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-y"

e- "Bridge-Pt-y-relajado"

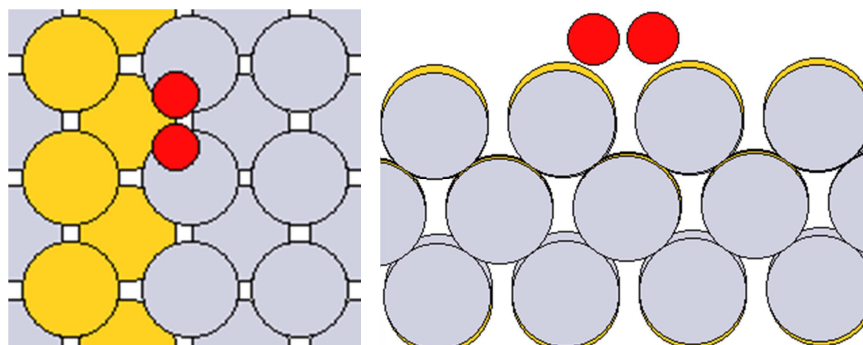


Figura 6.46 O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-y-relajado"

Tabla 6.12 Parámetros geométricos para el O en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$.

$\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33} - \text{O}$

codigo	a	b	c	d	e	f	g	h
sitios	top-Au	hollow-mixto-Pt	top-Pt	hollow-mixto-Au	hollow-Pt	bridge-PtAu	bridge-Pt-x	bridge-Pt-y
E_{ads}	1,181	0,051	-0,023	-0,384	-0,491	-0,629	-0,786	-1,077
Distancia O \perp Sup	1,957	1	1,856	1,05	0,99	1.424	1.338	1,334
Distancia O-Pt	-	2,398	1,856	2,329	2,188	1,926	1,964	1,967
Distancia O-Au	1,957	2,234	-	2,273	-	2,128	-	-

a- "Top-Au"

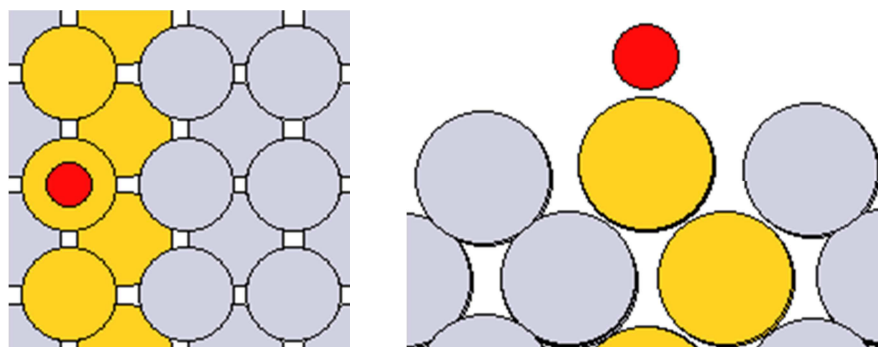


Figura 6.47 O adsorbido en el sitio "Top-Au"

b- "Hollow-mixto-Pt"

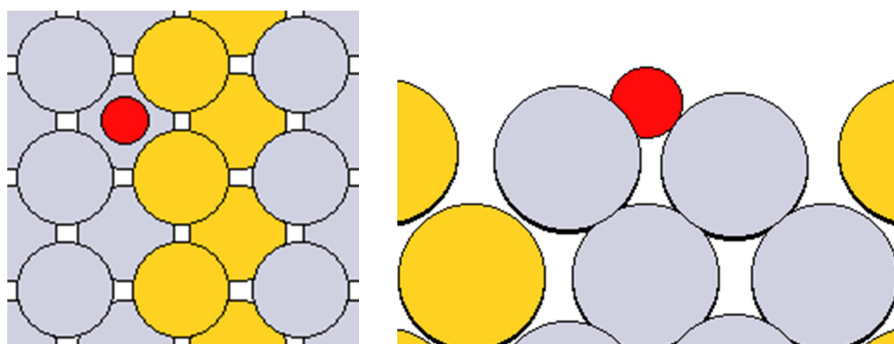


Figura 6.48 O adsorbido en el sitio "Hollow-mixto-Pt"

c- "Top-Pt"

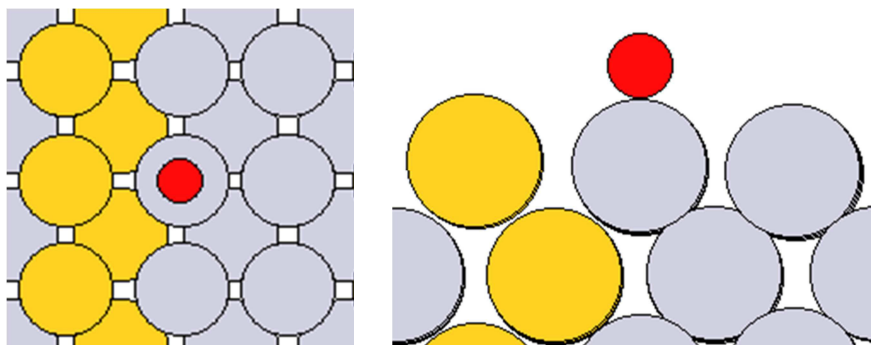


Figura 6.49 O adsorbido en el sitio "Top-Pt"

d- "Hollow-mixto-Au"

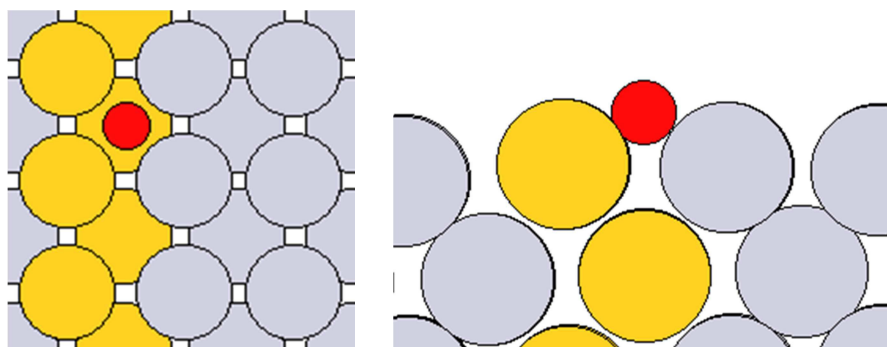


Figura 6.50 O adsorbido en el sitio "Hollow-mixto-Au"

e- "Hollow-Pt"

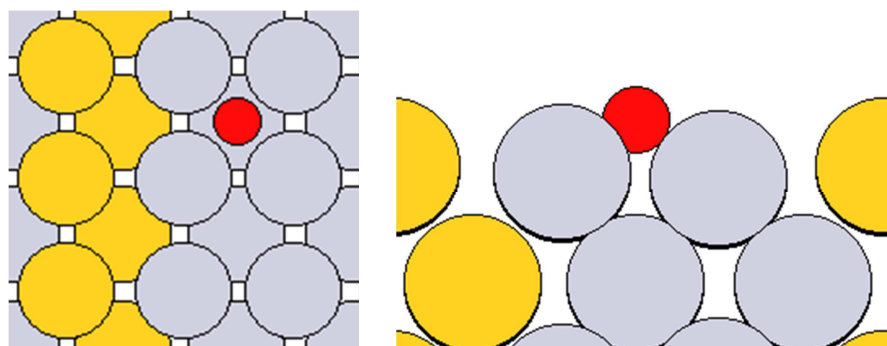


Figura 6.51 O adsorbido en el sitio "Hollow-Pt"

f- "Bridge-PtAu"

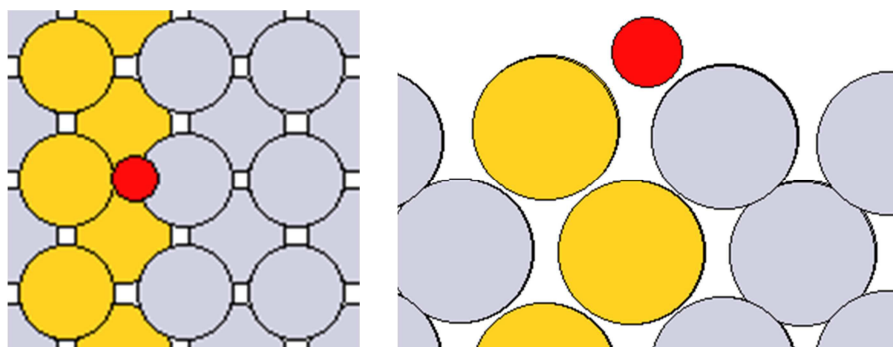


Figura 6.52 O adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

g- "Bridge-Pt-x"

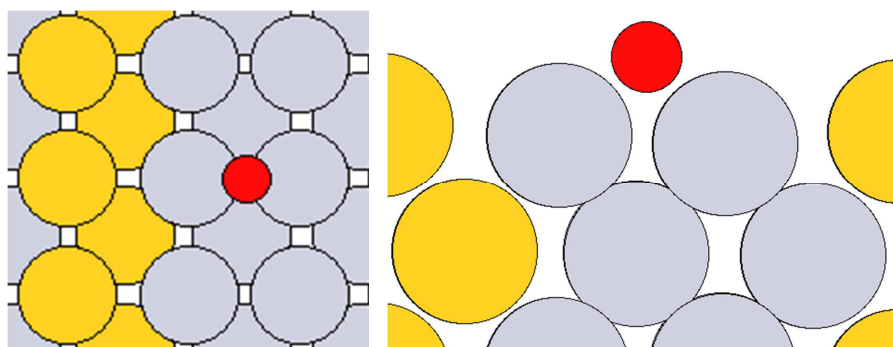


Figura 6.53 O adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-x"

h- "Bridge-Pt-y"

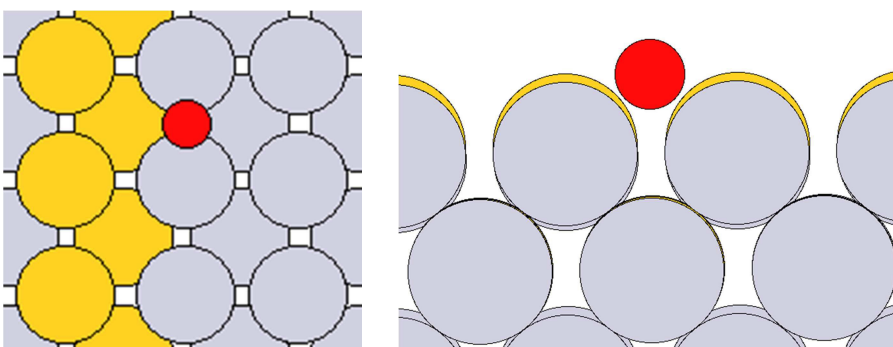


Figura 6.54 O adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-y"

Tabla 6.13 Parámetros geométricos para el OH en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$.

$\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33} - \text{OH}$					
codigo	a	b	c	d	e
sitios	top-Au-x	top-Au-y	top-Pt-y	top-Pt-x	top-Pt-x-invertido
Eads	-2,788	-2,747	-3,316	-3,369	-3,420
Distancia O-H	0,987	0,985	0,986	0,986	0,986
Distancia O \perp Sup	2,034	2,08	2,007	2,005	1,992
Angulo Sup-O-O	6,87	20,69	16,62	12,53	30,27

a- "Top-Au-x"

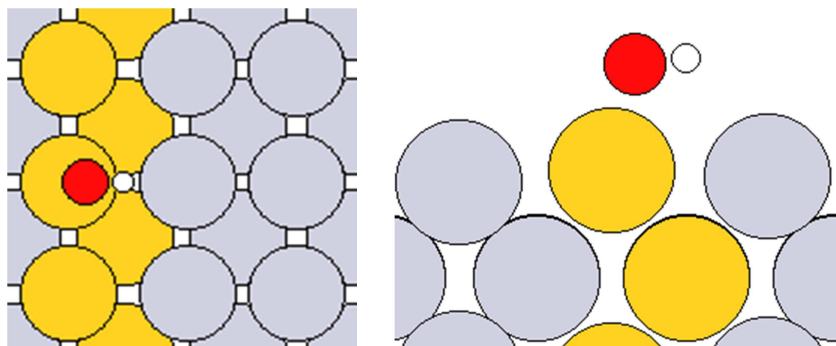


Figura 6.55 OH adsorbido en el sitio "Top-Au-x"

b- "Top-Au-y"

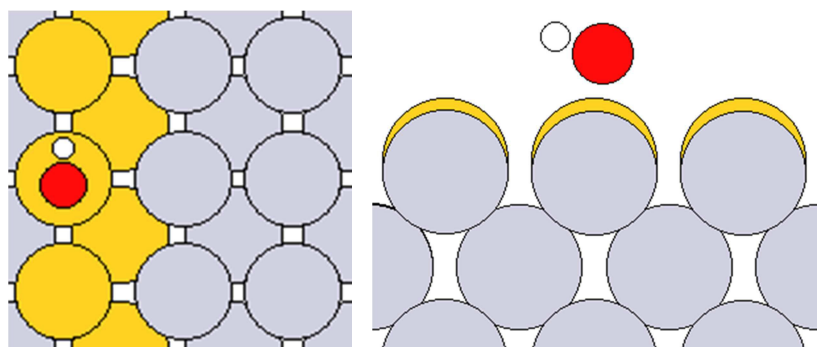


Figura 6.56 OH adsorbido en el sitio "Top-Au-y"

c- "Top-Pt-y"

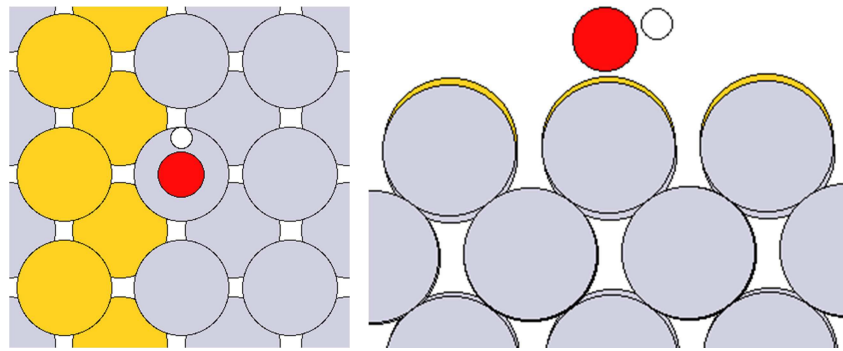


Figura 6.57 OH adsorbido en el sitio "Top-Pt-y"

d- "Top-Pt-x"

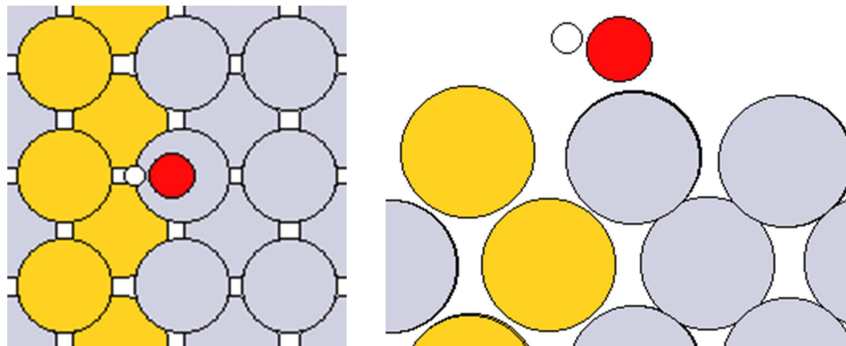


Figura 6.58 OH adsorbido en el sitio "Top-Pt-x"

e- "Top-Pt-x-invertido"

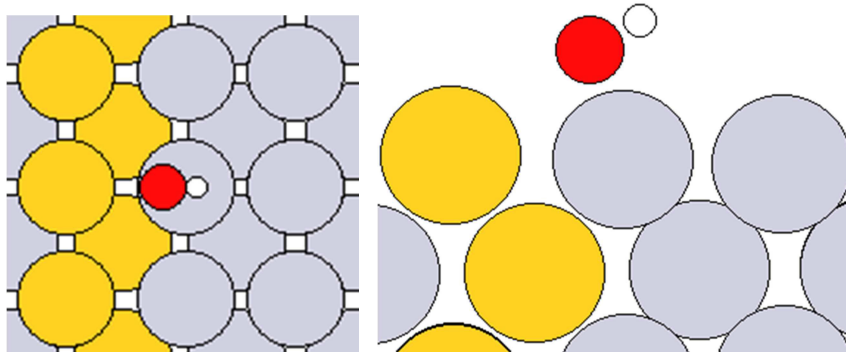


Figura 6.59 OH adsorbido en el sitio "Top-Pt-x-invertido"

Tabla 6.14 Parámetros geométricos para el OOH en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$.

$\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$ - OOH

codigo	a	b	c	d	e	f	g
sitios	bridge-Au	bridge-bridge	bridge-PtAu	bridge-Pt-x	bridge-hollow-PtAu	bridge-Pt-y	bridge-Pt-y-rel
E_{ads}	-0,652	-0,727	-0,991	-1,204	-1,327	-1,383	-1,453
Distancia O-O	1,454	1,478	1,474	1,468	1,47	1,519	1,512
Distancia O-H	0,991	0,990	0,99	0,994	0,989	0,992	0,995
Angulo OOH	101,5	101,1	101,2	101,1	100,2	100	100,3
Distancia O \perp Sup	2,1	1,735	2,07	1,998	1,725	1,95	1,906
O-Pt/Au	2,146	2,304	2,203	2,023	2,064	2,014	2,023
Angulo Sup-O-O	19,8	9,89	4,93	17	34,56	4,6	4,93

a- "Bridge-Au"

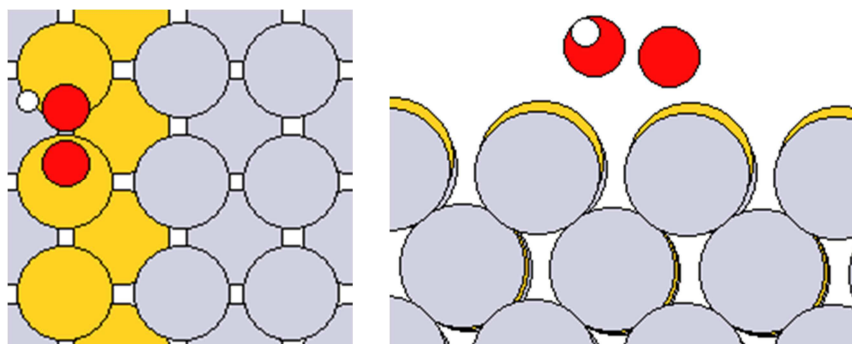


Figura 6.60 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Au"

b- "Bridge-bridge"

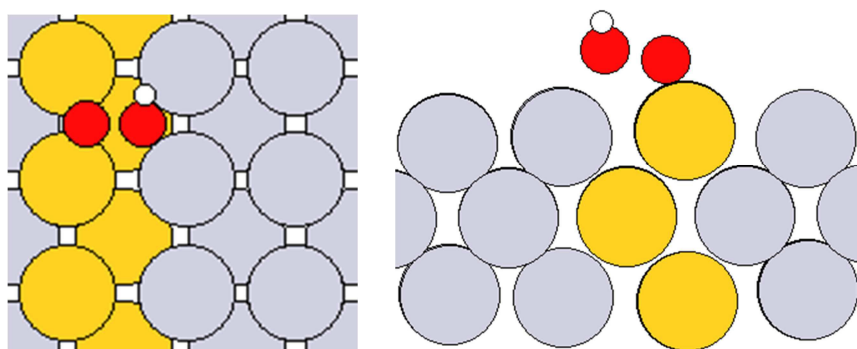


Figura 6.61 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-bridge"

c- "Bridge-PtAu"

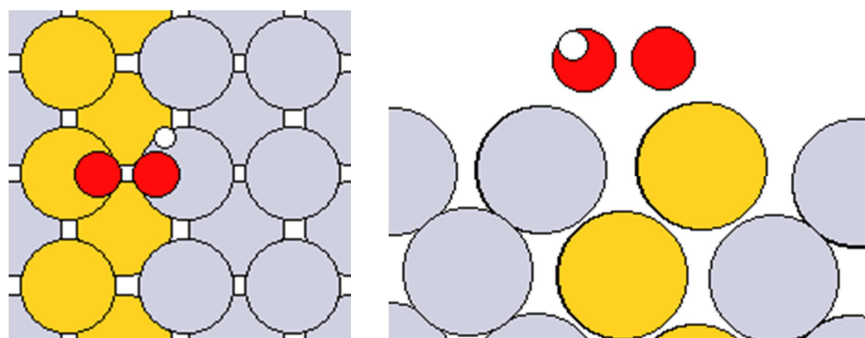


Figura 6.62 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-PtAu"

d- "Bridge-Pt-x"

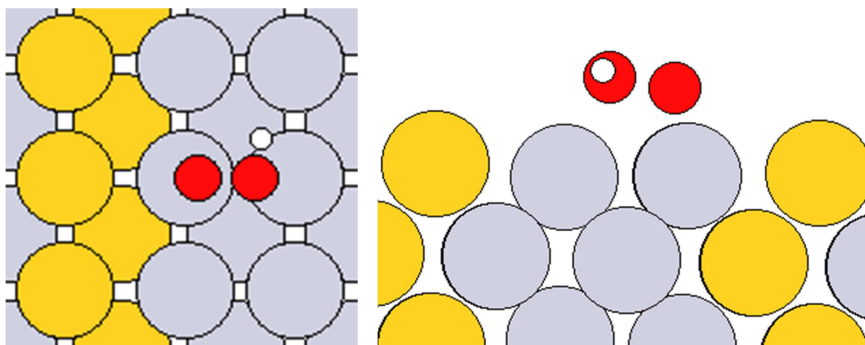


Figura 6.63 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-x"

e- "Bridge-hollow-PtAu"

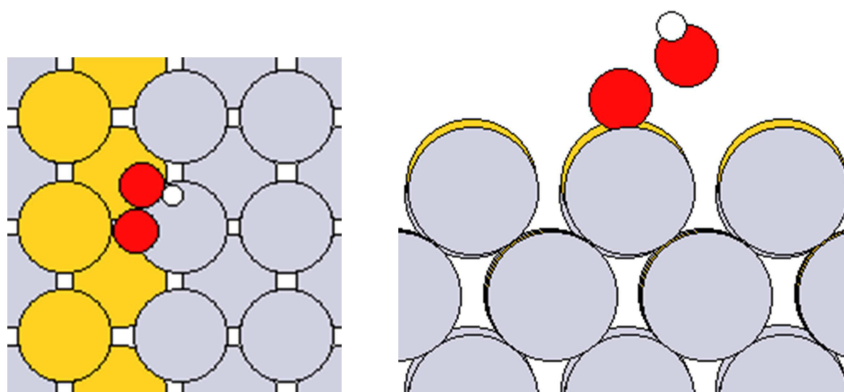


Figura 6.64 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-x"

f- "Bridge-Pt-y"

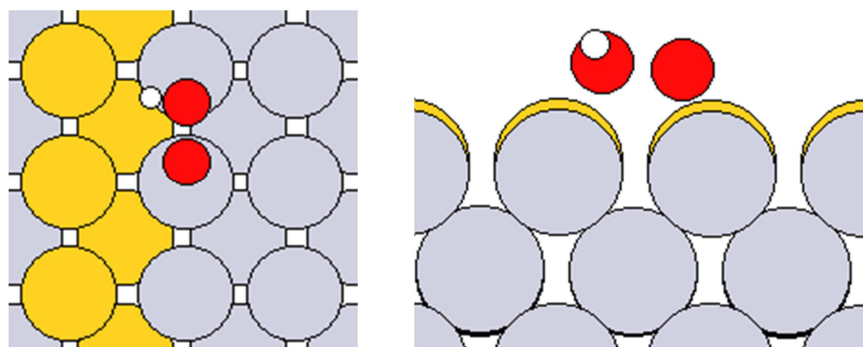


Figura 6.65 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-y"

g- "Bridge-Pt-y-rel"

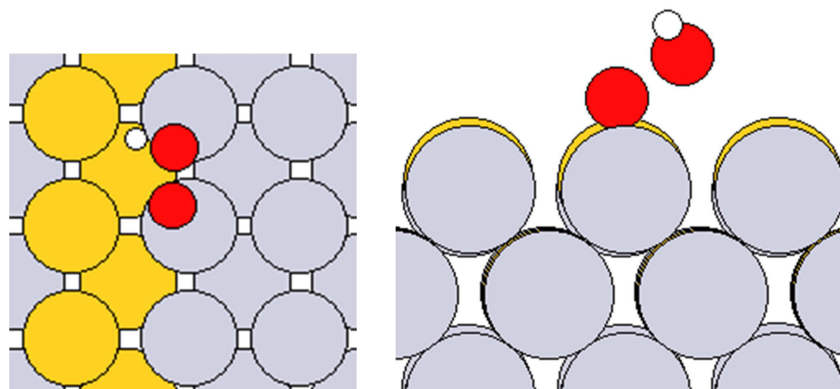


Figura 6.66 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-Pt-y-rel"

Tabla 6.15 Parámetros geométricos para el H_2O_2 en diferentes sitios para el sistema $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$.

$\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33} - \text{H}_2\text{O}_2$	
codigo	a
sitios	bridge-top-PtAu
E_{ads}	-0,338
Distancia O-O	1,525
Distancia O(Au)H	0,988
Distancia O(Pt)H	0,991
Angulo HO(Au)O	97,5
Angulo OO(Pt)H	98,7
Angulo diedro	146.8
Distancia O(Pt) \perp Sup	2,272
Distancia O(Au) \perp Sup	3,049
O(Pt)-Pt	2,278
O-Au (o Pt)	3,285

a- "Bridge-Top-PtAu"

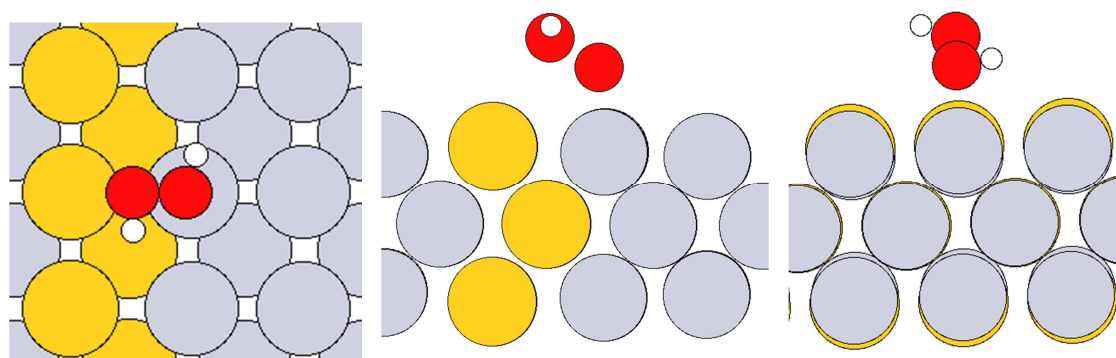


Figura 6.67 H_2O_2 adsorbido en el sitio "Bridge-Top-PtAu"

• Superficies de Pt(100) y Au(100)

A continuación, se presentan como referencia la energía de adsorción y parámetros geométricos de las diferentes especies intermediarias sobre las superficies puras de Au (100) y Pt (100) (tablas 6.16-6.20 y figuras 6.68-6.77). En este caso únicamente se incluyen los sitios más favorables de adsorción

que son los que luego se compararán con los de las superficies mixtas.

Tabla 6.16 Parámetros geométricos para el O_2 adsorbido en el sitio más estable para Pt(100) y Au(100).

O_2 -rel	E_{ads}	Distancia O-O	Distancia O \perp sup	Distancia O-Au/Pt	Angulo Sup-O-O
Platino (100)	-0,910	1,356	1.839	2.020	0
Oro (100)	-0.009	1.325	2.014	2.221	0

“Pt- O_2 - relajado”

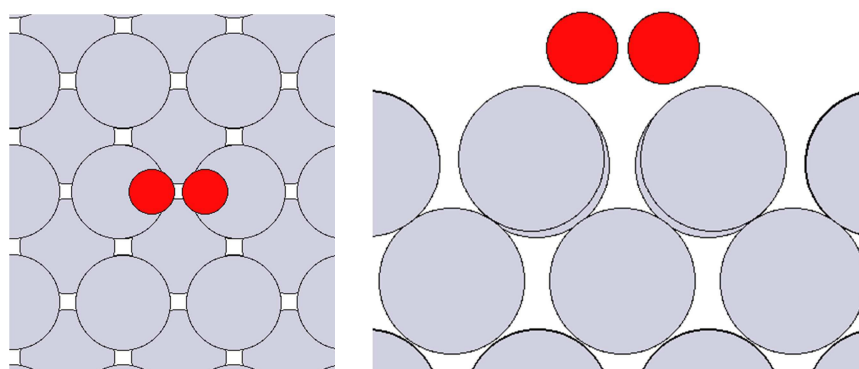


Figura 6.68 O_2 adsorbido en el sitio “Bridge”

“Au- O_2 - relajado”

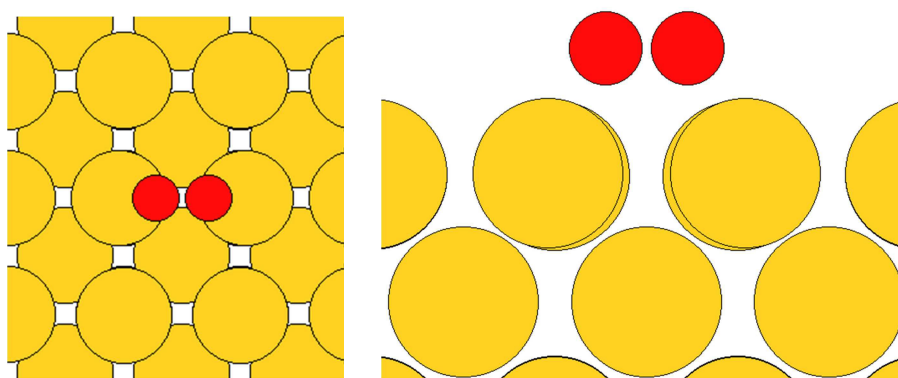


Figura 6.69 O_2 adsorbido en el sitio “Bridge”

Tabla 6.17 Parámetros geométricos para el OH adsorbido en el sitio más estable para Pt(100) y Au(100).

OH - rel	E_{ads}	Distancia OH	Angulo Sup-O-H	Distancia O \perp sup
Platino (100)	-2,620	0.987	16.06	2.007
Oro (100)	-2,310	0.984	20.96	2.092

“Pt-OH-Relajado”

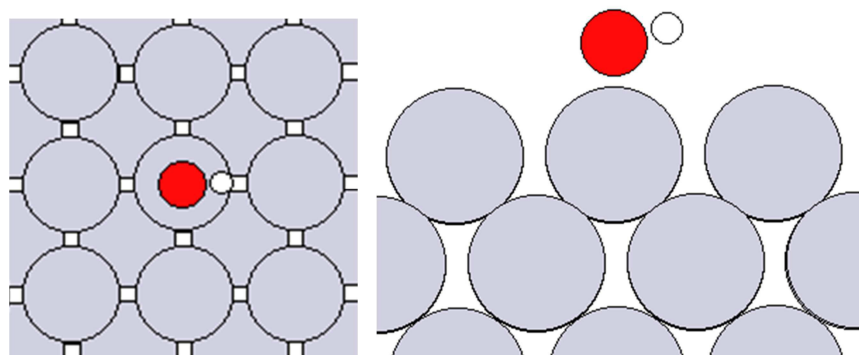


Figura 6.70 OH adsorbido en el sitio “Top”

“Au-OH-relajado”

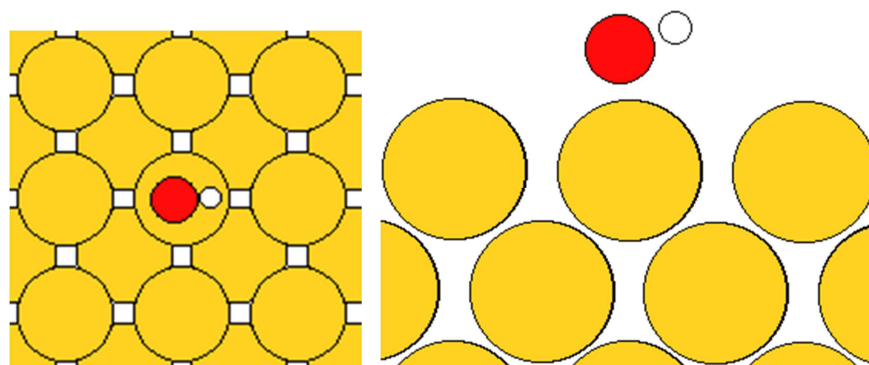


Figura 6.71 OH adsorbido en el sitio “Top”

Tabla 6.18 Parámetros geométricos para el O adsorbido en el sitio más estable para Pt(100) y Au(100).

O-Rel	E_{ads}	Distancia O \perp sup	Distancia O-Pt/Au
Platino (100)	-1,039	1.270	1,972
Oro (100)	0,3517	1,436	2,06

"Pt-O"

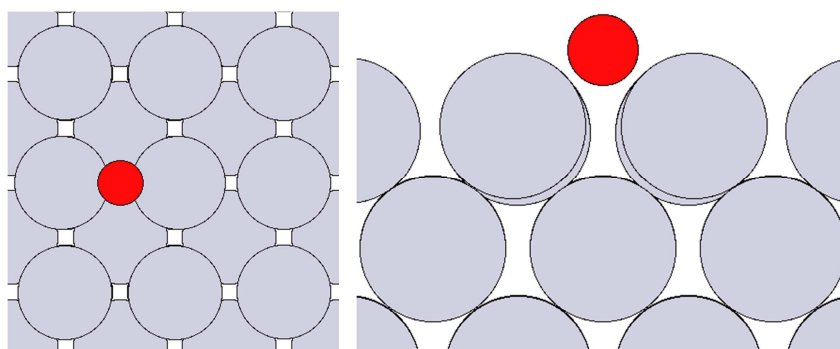


Figura 6.72 O adsorbido en el sitio "Bridge"

"Au-O"

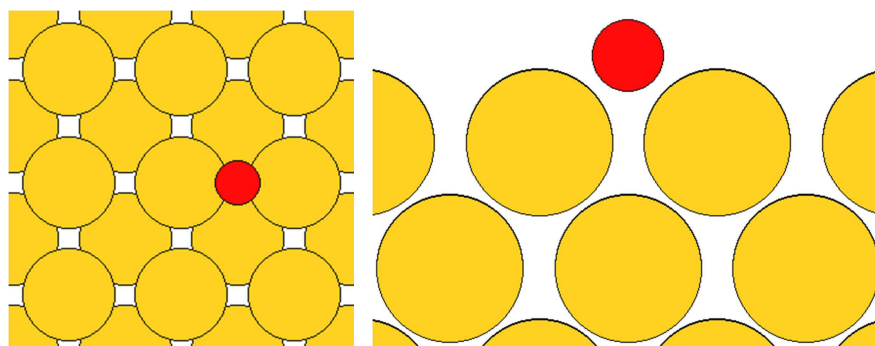


Figura 6.73 O adsorbido en el sitio "Bridge"

Tabla 6.19 Parámetros geométricos para el OOH adsorbido en el sitio más estable para Pt(100) y Au(100).

OOH-Rel	E_{ads}	Distancia O-O	Distancia O \perp sup	Distancia O-Pt/Au	Angulo Sup-O-O	Distancia OH	Angulo OOH
Pt (100)	-1,980	1,456	2,019	2,020	19,60	0,993	101,4
Au (100)	-0,493	1,503	2,101	2,348	4,85	0,990	100,0

"OOH-Pt"

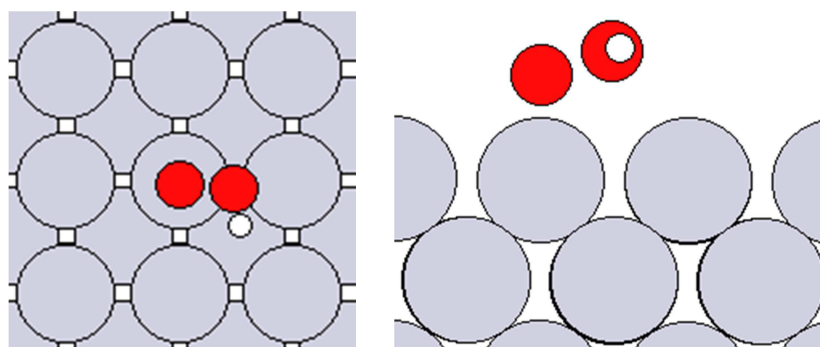


Figura 6.74 OOH adsorbido en el sitio "Bridge-top"

“Au-OOH”

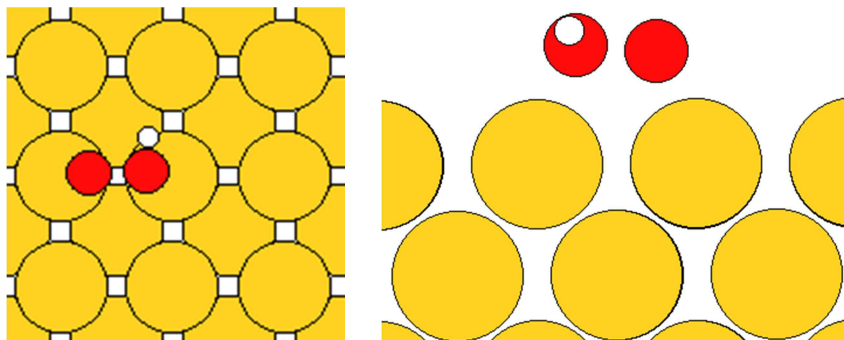


Figura 6.75 OOH adsorbido en el sitio “Bridge”

Tabla 6.20 Parámetros geométricos para el H_2O_2 adsorbido en el sitio más estable para Pt(100) y Au(100).

H_2O_2 -Rel	E_{ads}	Distancia O-O	Distancia O(top) \perp sup	Distancia O(bridge) \perp sup	Distancia O(top)-Au(o Pt)	Distancia O(bridge)-Pt(o Au)
Pt (100)	-0,072	1,474	3,364	2,854	3,364	3,176
Au (100)	-0,205	1,471	2,721	3,143	2,736	3,386

H_2O_2 -Rel	Angulo Sup-O-O	Distancia O(top)-H	Distancia O(bridge)-H	Angulo O(top)OH	Angulo OO(top)H	Ang Diedro
Pt (100)	20,240	0,995	0,989	100,3	100,5	102,9
Au (100)	16,67	0,989	1,002	100,5	100,5	107,4

“ H_2O_2 -Pt”

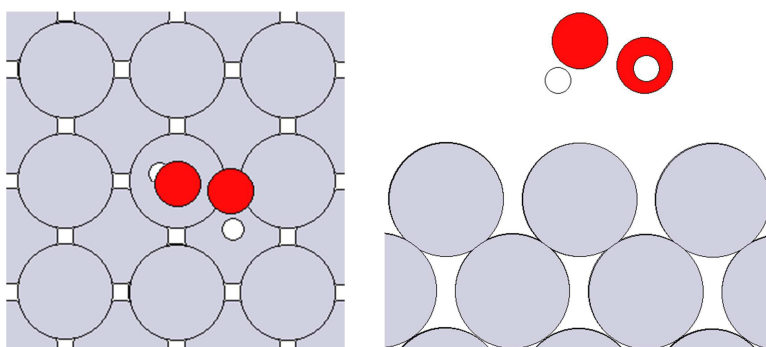


Figura 6.76 H_2O_2 adsorbido en el sitio “Bridge-top”

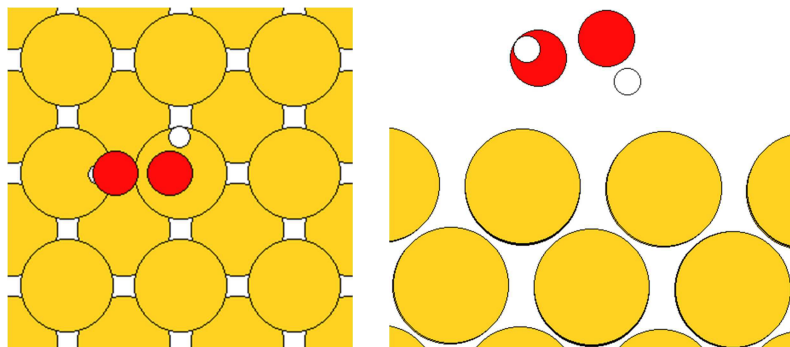


Figura 6.77 H₂O₂ adsorbido en el sitio "Bridge-top"

- **Sitios de mayor estabilidad**

Para evaluar la reactividad de las diferentes superficies estudiadas se consideró la energía de adsorción de los diferentes intermediarios como una medida de la habilidad que tiene la superficie para interactuar con los mismos.

En general, las energías de adsorción se comparan con datos experimentales obtenidos, por ejemplo, mediante espectroscopía de desorción térmica (TDS) [261]. Se ha de destacar, sin embargo que la energía total teórica de DFT se relaciona con estas cantidades experimentales de una manera restringida: La energía total de DFT se calcula a temperatura cero, volumen y número de partículas constante. Por lo tanto, se corresponde con la energía libre de Helmholtz a T=0 K y desprecia las energías de vibración del punto cero [262] y efecto de solvente [263,264]. Sin embargo, por lo general es una aproximación lo suficientemente buena a las energías físicas correctas.

A manera de resumen y clarificación para el análisis, a continuación se describirán las características más destacadas del proceso de adsorción de cada intermediario en los sitios de mayor estabilidad sobre los sustratos estudiados, detallándose parámetros geométricos y las correspondientes energías de adsorción (E_{ad}).

- **Oxígeno molecular (O₂)**

La tabla 6.21 muestra los parámetros geométricos y E_{ads} para el O₂ en los sistemas estudiados.

Tabla 6.21 Energía de adsorción, energía libre y parámetros geométricos para el O₂ adsorbido en el sitio de mayor estabilidad.

	O ₂			
	Au	Pt ₃₃ Au ₆₆	Pt ₆₆ Au ₃₃	Pt
Posición	bridge	bridge-Pt	bridge-Pt-y	bridge
E_{ads}	-0.009	-1,016	-1,086	-0,910
Dist O-O	1,325	1,361	1,353	1,356
Dist O ⊥ Sup	2,014	1.878	1,875	1,839
Ángulo Sup-O-O	0	0	0	0

Los resultados observados (tabla 6.21) indican que si bien en todos los casos la adsorción no dissociativa es un proceso favorecido, la superficie de Pt(100) y los sustratos mixtos (Pt₃₃Au₆₆, Pt₆₆Au₃₃) interactúan con el adsorbato más fuertemente (E_{ads} de aprox. -1.0 eV) en comparación con la superficie de Au(100). En este último, el valor de E_{ads} es cercano a 0 con lo cual el proceso de adsorción dissociativa sobre Au(100) es levemente exotérmico o prácticamente neutro desde el punto de vista termodinámico. En esta superficie la molécula de O₂ débilmente unida sobre dicha superficie se haya a una distancia de ≈ 2.0 Å, sugiriendo una interacción significativamente más débil en comparación con las otras superficies (Pt, Pt₃₃Au₆₆, Pt₆₆Au₃₃), donde la adsorción de O₂ es termodinámicamente favorable ($E_{ads}=-1.0$ eV) con distancias de la molécula a la superficie de 1.8 Å en todos los casos.

En referencia al sitio de adsorción, para todas las superficies el O₂ se ubica preferentemente en la posición bridge (ver Figuras 6.18 ,6.46, 6.76 y 6.77), con las moléculas paralelas a la superficie. En el caso de los sustratos mixtos la molécula de oxígeno prefiere la adsorción en sitios bridge que involucren 2 átomos de Pt (ver Figuras 6.18 y 6.46). Debido a la interacción adsorbato-sustrato, el enlace oxígeno-oxígeno

experimenta un estiramiento desde de 1.24 Å (O₂ en fase gas, Tabla 6.21) a 1,35 Å que estaría indicando un estado de adsorción molecular previo a la disociación. Es importante señalar que el estiramiento para la molécula de O₂ en Au es el menor respecto del O₂ molecular ($\Delta d_{O-O} = 0.09$ Å), mientras que en las superficies mixtas y Pt el mismo es de aprox. 0.120 Å.

Estos resultados estarían indicando que, al menos para bajos cubrimientos de O₂ ($\theta = 1/9$), se encuentra un comportamiento similar desde el punto de vista estructural y energético entre los sistemas mixtos y el Pt puro. Adicionalmente al menos para este caso, no se detecta influencia en la energética de adsorción a causa de la diferente composición de metales existente en el sustrato modificado ($E_{ads} = -1.0$ eV). Sorprendentemente y a diferencia de lo esperado, el sustrato con mayor proporción de Au (Pt₃₃Au₆₆) presenta una conducta similar al Pt puro, lo que estaría indicando una mejora sustantiva en la reactividad respecto al Au puro (E_{ads} aprox. 0.0 eV).

- **Oxígeno atómico (O)**

Para este adsorbato en particular se aclara que para la adsorción atómica se debe prestar especial atención en relación a donde establecer la energía de referencia para el sistema aislado en sus componentes. Se puede utilizar la energía total del átomo aislado en fase gas o la energía total de un compuesto estable. Para el caso de la adsorción de oxígeno atómico, se determinaron dos energías de adsorción a saber, $E_{ads}^{(dis)}$ y $E_{ads}^{(no-dis)}$, calculadas según las ecs. (6.7) y (6.8), respectivamente.

$$E_{ads}^{(dis)} = E_{O-M} - E_M - 1/2 E_{O_2} \quad (6.7)$$

$$E_{ads}^{(no-dis)} = E_{O-M} - E_M - E_O \quad (6.8)$$

donde se toma como referencia la energía total correspondiente a la superficie metálica libre de adsorbatos y

la energía de la molécula de O₂ en fase gas para la $E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$ (ec 6.7) o en su lugar, la energía del átomo de O en fase gas (ec 6.8) para la $E_{\text{ads}}^{(\text{no-dis})}$. En este contexto, la $E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$ tiene incluido el costo de romper el enlace de la molécula de O₂ estable en fase gas. Es decir, un valor negativo de $E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$ indica que es energéticamente favorable para la molécula de O₂ que se adsorba y disocie en equilibrio termodinámico. Por otro lado, la $E_{\text{ads}}^{(\text{no-dis})}$ solamente considera el proceso de adsorción del oxígeno atómico sobre la superficie.

La tabla 6.22 muestra los parámetros geométricos y E_{ads} para el O en los sistemas estudiados.

Tabla 6.22 Energía de adsorción y parámetros geométricos para el O adsorbido en el sitio de mayor estabilidad.

O				
	Au	Pt ₃₃ Au ₆₆	Pt ₆₆ Au ₃₃	Pt
Posición	bridge	bridge-Pt	bridge-Pt-y	bridge
$E_{\text{ads}}^{(\text{no-dis})}$	-2.479	-3.887	-3.908	-3.870
$E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$	0,352	-1,056	-1,077	-1,039
Dist O ⊥ Sup	1,436	1,340	1,334	1,270

En primer lugar se considerarán las energías de adsorción sin incluir la disociación molecular ($E_{\text{ads}}^{(\text{no-dis})}$). La Tabla 6.22 muestra los valores obtenidos para cada superficie. Como puede observarse, el proceso de adsorción es altamente exotérmico en todas las estructuras metálicas con valores de $E_{\text{ads}} \ll -2.4$ eV. Para las superficies puras de Au y Pt, se encontró que el sitio más estable es el bridge (ver Figuras 6.72, 6.73), en congruencia con datos reportados en la literatura [265–268]. De todos modos se aclara, que puede haber diferencias muy pequeñas en energías entre los sitios *bridge* y *4-fold hollow*, y que distintas funcionales pueden generar algunas variaciones en dichos valores.

Para el caso de los sistemas mixtos el sitio de adsorción corresponde a un sitio *bridge* entre 2 átomos de Pt (Fig. 6.27 y

6.54). La distancia del átomo a la superficie es de 1.436 Å en Au, 1.270 Å en Pt y aprox. 1.335 Å en los sistemas mixtos (valor medio entre la distancia en Au y Pt). Al igual que en el caso del oxígeno molecular, se observa una separación marcada en la conducta de los sustratos mixtos y el Pt respecto a la superficie de Au. Este hecho puede verse reflejado claramente mediante la evaluación de los valores de energía de adsorción y disociación del O₂ ($E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$, Tabla 6.22) sobre las superficies. Llamativamente, nuestros valores muestran que al menos para el presente cubrimiento, la adsorción disociativa se encuentra favorecida en todos los sistemas ($E_{\text{ads}}^{(\text{dis})}$ aprox. -1.0 eV) a excepción del Au, el cual presenta un valor muy por encima de cero (aprox. 0.35 eV), indicando un proceso endotérmico, con lo cual no está favorecida la adsorción y disociación del O atómico en esta superficie.

- **Oxhidrilo (OH)**

La tabla 6.23 muestra los parámetros geométricos y E_{ads} para el OH en los sistemas estudiados.

Tabla 6.23 Energía de adsorción y parámetros geométricos para el OH adsorbido en el sitio de mayor estabilidad

	OH			
	Au (100)	Pt ₃₃ Au ₆₆	Pt ₆₆ Au ₃₃	Pt (100)
Posición	Top	Top-Pt-x	Top-Pt-x	Top
E_{ads}	-2,310	-3,338	-3,420	-2,620
Dist O-H	0,984	0,985	0,986	0,987
Ángulo Sup-O-H	20,96	28,50	30,27	16,06
Dist O ⊥ Sup	2,092	1.959	1,992	2,007

Si bien el proceso de adsorción del radical OH está termodinámicamente favorecido en todos los sistemas estudiados ($\Delta E_{\text{ads}} < -2.3$ eV), es notoriamente más favorable en los sustratos modificados. Tanto los valores de E_{ads} así como los datos estructurales obtenidos para las superficies puras de Au y Pt son similares a los reportados por otros autores [269–272].

En cuanto a la estabilidad de los sitios, el oxhidrilo se ubica en posición *top* en todas las estructuras (figuras 6.32 , 6.59 , 6.70 , 6.71). En general se observa que una menor coordinación OH-sustrato, en conjunto con distancias más largas entre el OH y la superficie, minimiza las interacciones repulsivas favoreciendo el proceso de adsorción según el siguiente orden de E_{ads} : *top* < *bridge* < *hollow*, en concordancia con datos bibliográficos [273]. En todas las superficies el átomo de O se encuentra directamente enlazado a un átomo metálico de Pt, incluso en los sustratos mixtos, con los siguientes parámetros geométricos: distancia del O a la superficie de ~ 2.1 Å para el Au, 2.0 Å para el Pt y ~ 1.95 Å para los mixtos. La inclinación de OH respecto a la superficie está determinada prioritariamente por la localización del H respecto a la superficie metálica de forma tal de minimizar las interacciones repulsivas. Así, se encuentran los siguientes ángulos H-O-Metal para cada sustrato: 16° para el Pt, 21° para el Au y $\sim 30^\circ$ para los sistemas mixtos. Finalmente, se observa que se conserva la distancia de enlace O-H oscilando alrededor de ~ 0.98 Å para todos los sistemas, valor que, coincide con el esperado para un radical OH [260].

- **Superóxido (OOH)**

La tabla 6.24 muestra los parámetros geométricos y E_{ads} para el OOH en los sistemas estudiados.

Tabla 6.24 Energía de adsorción y parámetros geométricos para el OOH adsorbido en el sitio de mayor estabilidad

OOH

	Au (100)	Pt₃₃Au₆₆	Pt₆₆Au₃₃	Pt (100)
Posición	bridge-top	bridge-bridge	bridge-Pt-y	bridge-top
E_{ads}	-0,493	-1,436	-1,453	-1,980
Dist O-O	1,503	1,497	1,512	1,456
Dist O-H	0,990	0,989	0,995	0,993
Dist O ⊥ Sup	2,101	1,526	1,906	2,019
Angulo OOH	100,0	99,1	100,3	101,4
Angulo sup-O-O	4,85	42,53	4,93	19,60

La comparación de las E_{ads} para las superficies metálicas puras de Au y Pt, -0.5 eV y -1.9 eV respectivamente, indica que el proceso de adsorción del OOH se encuentra termodinámicamente favorecido, aunque en mayor medida para el caso del Pt. Dicho radical se enlaza a través de un O (el oxígeno no enlazado a H en el radical OOH) a un sitio top del metal. Este comportamiento fue encontrado en ambos sustratos puros (figuras 6.74 Y 6.75), con algunas pequeñas diferencias en los parámetros geométricos (ver Tabla 6.24). En la literatura existe gran variedad de información respecto a la adsorción de esta especie sobre los metales. La comparación de nuestros resultados con datos informados muestra acuerdo con la literatura [274]. Sin embargo es oportuno aclarar que existe también discrepancia con algunos autores, cuyos resultados estarían indicando que el radical OOH es inestable sobre Pt(100) y Pt(110), disociándose en OH_{ads} y O_{ads} [275]. Nuestros resultados no concuerdan con esta última observación.

Para el caso de los sistemas mixtos, la $E_{ads} \approx -1.45$ eV indica un proceso de adsorción fuertemente favorecido, situación comparable con la del Pt puro. El sitio de adsorción varía respecto a las superficies puras, observándose generalmente que uno de los O se localiza en posición *bridge*. En el sistema $Pt_{66}Au_{33}$ el OOH está en posición *bridge* prácticamente paralelo a la superficie (Fig. 6.66) mientras que en $Pt_{33}Au_{66}$ uno de los O se encuentra en posición *bridge*, formando el enlace O-O un ángulo con la superficie de 42° (Fig. 6.38). En todos los casos el O libre (no enlazado al H) es el que se adsorbe a la superficie

metálica. La distancia entre este O y la superficie es de 2.1 y 2.0 Å en Au y Pt, respectivamente, y de 1.9 y 1.5 Å para Pt₆₆Au₃₃ y Pt₃₃Au₆₆, respectivamente. El ángulo OOH es similar en todos los casos, variando entre 99-101°. El valor de la distancia de enlace O-H está comprendido entre 0.989 y 0.995, siendo mayor en los sistemas de mayor proporción de Pt (Pt₆₆Au₃₃ y Pt puro). La distancia de enlace O-O es, por otra parte, menor en Pt puro ($d_{O-O} = 1.456$ Å) y aproximadamente igual en Au y los sistemas mixtos ($d_{O-O} \approx 1.50$ Å).

- **Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)**

La tabla 6.25 muestra los parámetros geométricos, E_{ads} para el H₂O₂ en los sistemas estudiados.

Tabla 6.25 Energía de adsorción y parámetros geométricos para el H₂O₂ adsorbido en el sitio de mayor estabilidad

Posición	H ₂ O ₂			
	Au (100)	Pt ₃₃ Au ₆₆	Pt ₆₆ Au ₃₃	Pt (100)
	bridge-top	bridge-Au	bridge-Au-top-Pt	bridge-top
E_{ads}	-0,205	-0,180	-0,338	-0,072
Dist O-O	1,471	1,472	1,525	1,474
Distancia O(top)-H	0,989	0,987	0,988	0,995
Distancia O(bridge)-H	1,002	0,990	0,991	0,989
Dist O(top) \perp Sup	2,721	2,924	2,272	3,364
Dist O(bridge) \perp Sup	3,143	3,095	3,049	2,854
Angulo Sup-O-O	16,67	3,70	30,63	20,24
Angulo O(top)OH	100,5	100,3	98,7	100,3
Angulo OO(top)H	100,5	100,4	97,5	100,5
Angulo diedro	107,4	112,3	146.8	102,9

El análisis de los valores de E_{ads} de la tabla 6.25 sugiere que la adsorción de peróxido de hidrógeno sobre estas superficies presenta un comportamiento similar para Au y los sustratos mixtos con una adsorción favorecida respecto a la superficie pura de Pt donde el proceso es levemente exotérmico. De todos modos, es de remarcar que todos estos casos están caracterizados por largas distancias entre el adsorbato y la

superficie (O-Metal) de aprox 3.0 Å, situación que sugeriría una interacción química bastante pobre o débil, mucho más marcada en el caso del Pt. Estos resultados estarían en concordancia con otros estudios de DFT realizados por otros autores de H₂O₂ adsorbido sobre Au(100), quienes han encontrado energías de adsorción sobre sitios top de orden de -0.18 eV [276].

El sitio de adsorción es en todos los casos *bridge-top* (un O ubicado en un sitio *bridge* y otro en un sitio *top*, figuras 6.40, 6.67, 6.76 y 6.77). La particularidad en este caso es que en los sistemas mixtos los O se ubican preferencialmente en la región interfacial Au-Pt para el sistema Pt₆₆Au₃₃ y sobre Au para el sistema Pt₃₃Au₆₆, en concordancia con lo expresado anteriormente.

El enlace O-O presenta valores de ~ 1.47 Å para todos los sistemas a excepción del sistema Pt₆₆Au₃₃, en donde d_{O-O} = 1.525 Å. La distancia O-H está, para todos los sistemas, entre valores que van de ~0.99-1.00 Å.

El ángulo que forma el O-O con la superficie es variable de sistema en sistema (entre 4-30°), sin encontrarse una tendencia clara respecto al contenido de Au o Pt en la superficie. El ángulo OOH es para todos los casos cercano a 100°, aunque en el sistema Pt₆₆Au₃₃ este adquiere un valor de 97-98°; estos ángulos son similares a los calculados para la molécula de peróxido de hidrógeno en fase gas (99.8°, Tabla 6.5).

Teniendo en cuenta los valores de las E_{ads} así como las distancias a las que se encuentra la molécula sobre los sustratos, nuestros resultados indicarían que la molécula de H₂O₂ no experimenta grandes cambios al interaccionar con la superficie, ya que tanto el enlace O-O como los ángulos OOH son prácticamente constantes en las diferentes superficies respecto de los valores obtenidos de calcular la molécula en fase gas (Tabla 6.5). El único sistema en la cual se ven ligeras variaciones en cuanto a las distancias de enlace, distancia a la superficie y ángulos es en la superficie Pt₆₆Au₃₃, hecho que se ve reflejado en su valor E_{ads}.

A modo de resumen, la figura 6.78 ilustra las energías de adsorción, E_{ads} , para los sitios más estables en las superficies mixtas y puras.

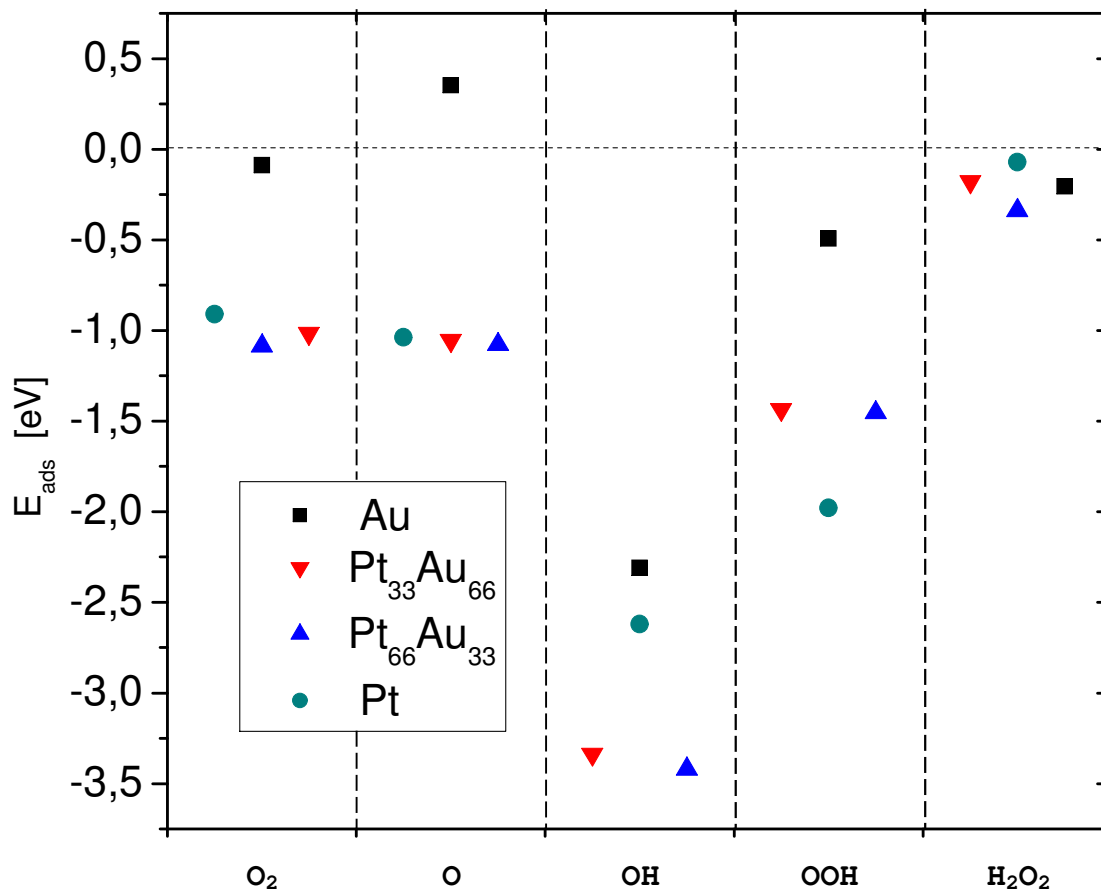


Figura 6.78 Energías de adsorción (ΔE_{ads}) para los sitios de mayor estabilidad sobre las diferentes superficies estudiadas.

Si nos fijamos en el parámetro energía de adsorción para, a modo cualitativo, determinar la capacidad de la superficie mixta para reducir oxígeno por la ruta directa o indirecta podemos como aproximación ver que el parámetro que aparentemente más afecta esta propiedad es la de la capacidad que tenga el metal de escindir el enlace oxígeno-oxígeno, la cuál evidentemente estará relacionada con la posibilidad que tenga la superficie para mantener los 2 productos que se generen de esta ruptura de manera relativamente estable para que luego la reacción pueda continuar (no al punto que se requiera una energía muy elevada

para poder sacarlo de la superficie). Si la reacción no produce el intermediario OOH entonces el O_2 adsorbido deberá escindirse en 2 O y eventualmente estos reaccionarán con H^+ resultando en OH. Si tenemos en cuenta que, a partir de los resultados experimentales obtenidos, en el Au el producto resulta prácticamente en su totalidad H_2O_2 , mientras que en Pt la *orr* opera exclusivamente vía la reducción total a H_2O , sin detectarse H_2O_2 como producto secundario, entonces al observar las energías de adsorción calculadas podemos ver que la principal diferencia entre comportamientos tan dispares se haya en la posibilidad del metal en mantener, de manera estable, el intermediario O sobre su superficie. El hecho de que el O sea estable sobre Pt y no así sobre Au da el indicio de que es importante focalizarnos en este intermediario para el estudio de la capacidad electrocatalítica de los sistemas mixtos frente a la *orr*. El hecho que en ambas superficies mixtas las energías de adsorción para la especie O sean prácticamente iguales a las del Pt puro es un resultado muy llamativo y podría indicar que estos sistemas tienen un comportamiento similar al Pt puro a pesar de tener una composición 1/3 ó 2/3 menor.

No es de sorprender que la adsorción de O sea fuerte en Pt y no así en Au. Si observamos los voltamperogramas de ambos metales en solución de ácido sulfúrico veremos que el Pt requiere mucho menores potenciales para formar el óxido metálico, mientras que en el caso del Au recién a muy altos potenciales se puede observar su formación (el Au se comporta más noble que el Pt [277]). En ambos casos este óxido es muy estable (muy irreversible) y no requiere de la presencia de O_2 en solución para su formación ya que se verifica aún cuando el medio es inerte (por ejemplo, en medio saturado en N_2).

Otro intermediario que también tiene comportamientos bastantes dispares en Au y Pt es el OOH. Éste es mucho más estable en Pt que en Au y podría explicar por qué en el caso del Pt, de formarse, sea menos factible que el mismo reaccione con

un H^+ para dar como producto H_2O_2 . Para este intermediario, los valores de E_{ads} para los sistemas mixtos se encuentran en un valor medio entre ambos por lo cual no se puede descartar la formación de H_2O_2 como producto secundario de la reacción.

6.4.3 CAMINO DE REACCIÓN (NEB)

Bligaard et al. sostienen que un descriptor adecuado para realizar un estudio comparativo de la capacidad electrocatalítica de un material para una determinada reacción lo constituye la energía de disociación [278]. Si tenemos en cuenta que la disociación de la molécula de O_2 es la reacción deseada para evitar la formación del producto secundario H_2O_2 , este descriptor nos provee entonces información valiosa en cuanto al desempeño del material. Además, como se ha visto del estudio energético, el intermediario O_2 y en mayor importancia el intermediario O presentan diferencias significativas en cuanto a las energías de adsorción en Au y Pt puro, por lo que no resulta ilógico plantear que esta primera reacción sea la que manifieste los comportamientos tan dispares entre estos catalizadores. Es por ello que se estudió el camino de reacción de esta primera etapa, que involucra la electroadsorción de O_2 (adsorción no disociativa) y posterior disociación de la molécula (ec. 6.9), calculándose las energías activación y calores de reacción correspondientes a estos procesos. Esto se llevó a cabo implementando el método NEB (por sus siglas en inglés, *Nudged Elastic Band*), mediante el cual se encuentra el camino de mínima energía entre 2 estados.



En las figuras (6.79–6.82) se muestran los caminos de reacción para cada sistema, y se especifican las energías de activación definidas como la diferencia entre la energía del estado de transición y la energía del estado inicial del que parte la reacción. Es decir que para la ec. (6.9) se tendrán 2

energías de activación (E_a), la primera correspondiente al proceso de adsorción no disociativa de oxígeno molecular (fisisorción) y la segunda a la disociación de la molécula de O_2 para formar 2 oxígenos atómicos adsorbidos sobre la superficie. A su vez, también se detallan los calores de reacción (ΔE_R), definido como la diferencia entre la energía final y la inicial para una determinada reacción o proceso. En este caso la $\Delta E_{R(1)}$ es la diferencia de energías asociadas al proceso de adsorción no disociativa del O_2 y $\Delta E_{R(2)}$ es la energía asociada al proceso de disociación de la molécula de O_2 en 2 átomos de O adsorbidos en la superficie.

- **Superficie Au**

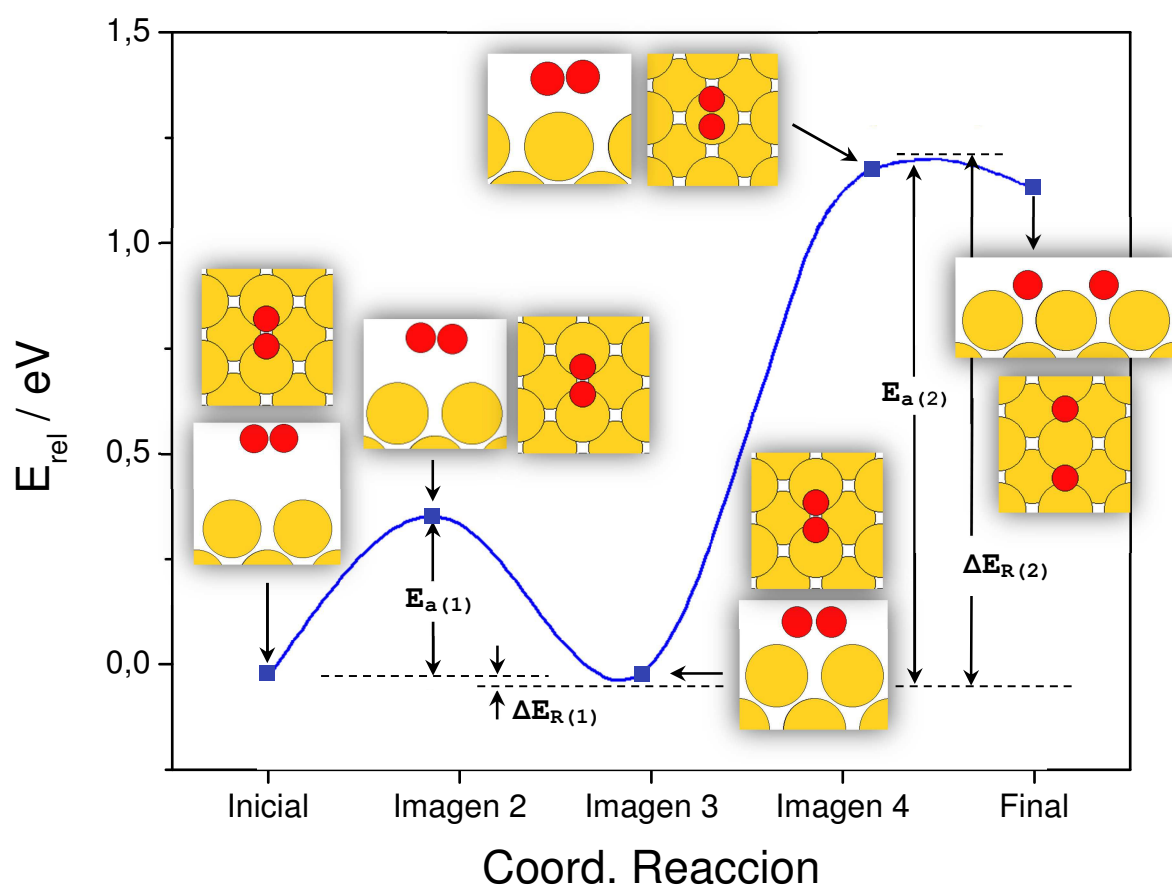


Figura 6.79 Camino de mínima energía (NEB) para la adsorción y disociación de una molécula de O_2 sobre $Au(100)$. Las energías de activación son, $E_{a(1)} \approx 0.35$ eV y $E_{a(2)} \approx 1.30$ eV.

• Superficie $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$

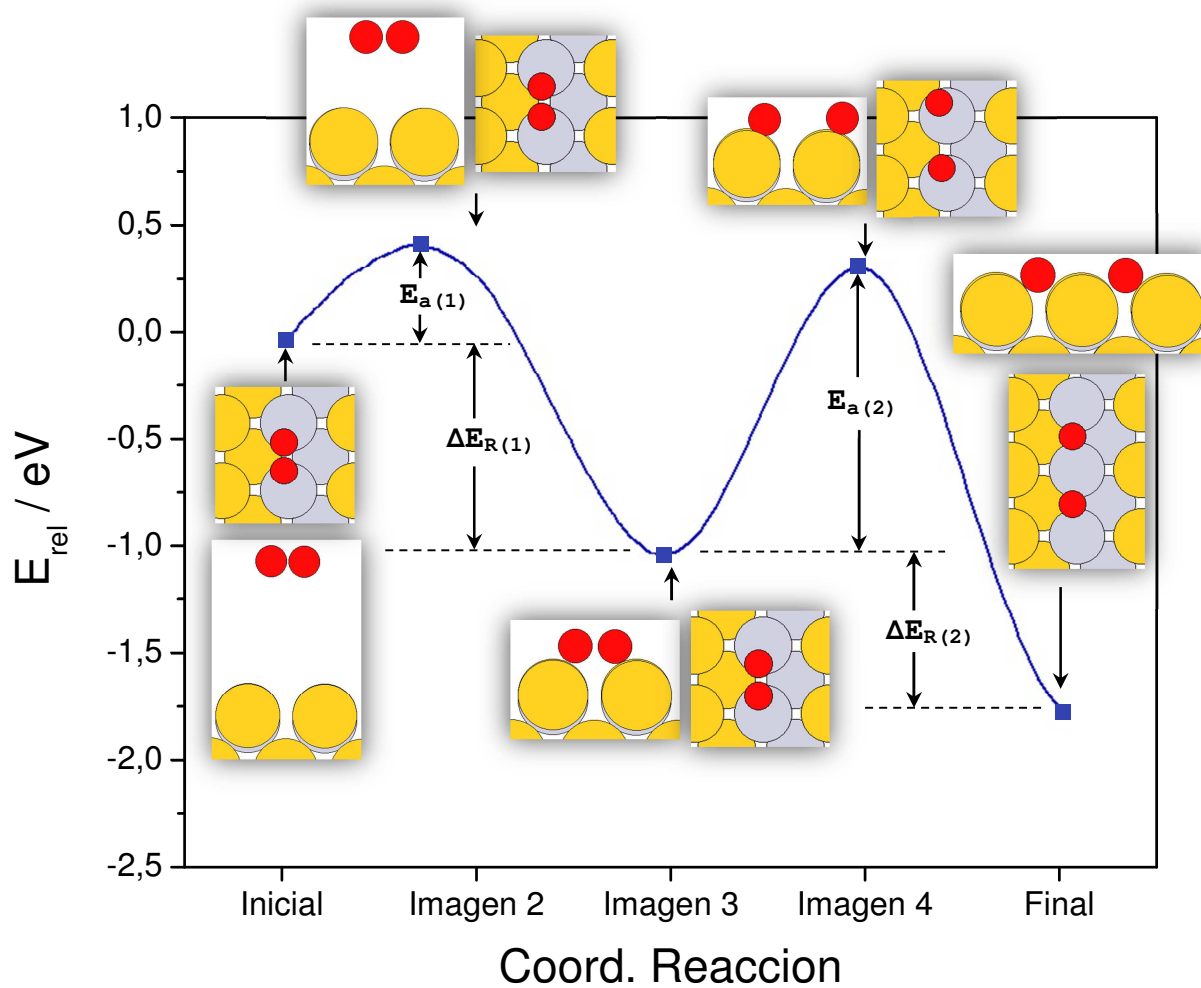


Figura 6.80 Camino de mínima energía (NEB) para la adsorción y disociación de una molécula de O_2 sobre $\text{Pt}_{33}\text{Au}_{66}$. Las energías de activación son, $E_{\text{a}(1)} \approx 0.35 \text{ eV}$ y $E_{\text{a}(2)} \approx 1.30 \text{ eV}$.

• Superficie $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$

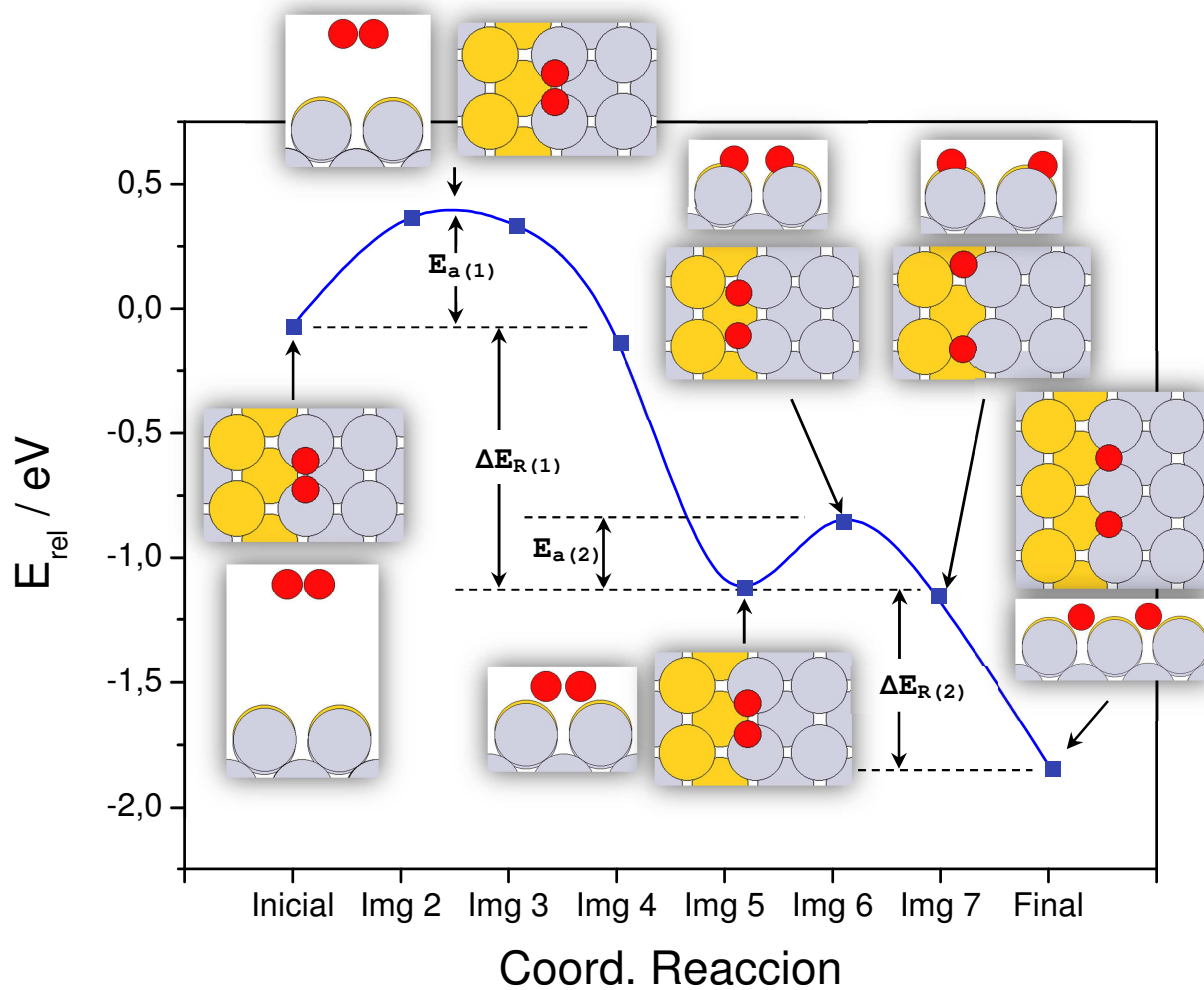


Figura 6.81 Camino de mínima energía (NEB) para la adsorción y disociación de una molécula de O_2 sobre $\text{Pt}_{66}\text{Au}_{33}$. Las energías de activación son, $E_{\text{a}(1)} \approx 0.41 \text{ eV}$ y $E_{\text{a}(2)} \approx 0.23 \text{ eV}$.

- Superficie Pt

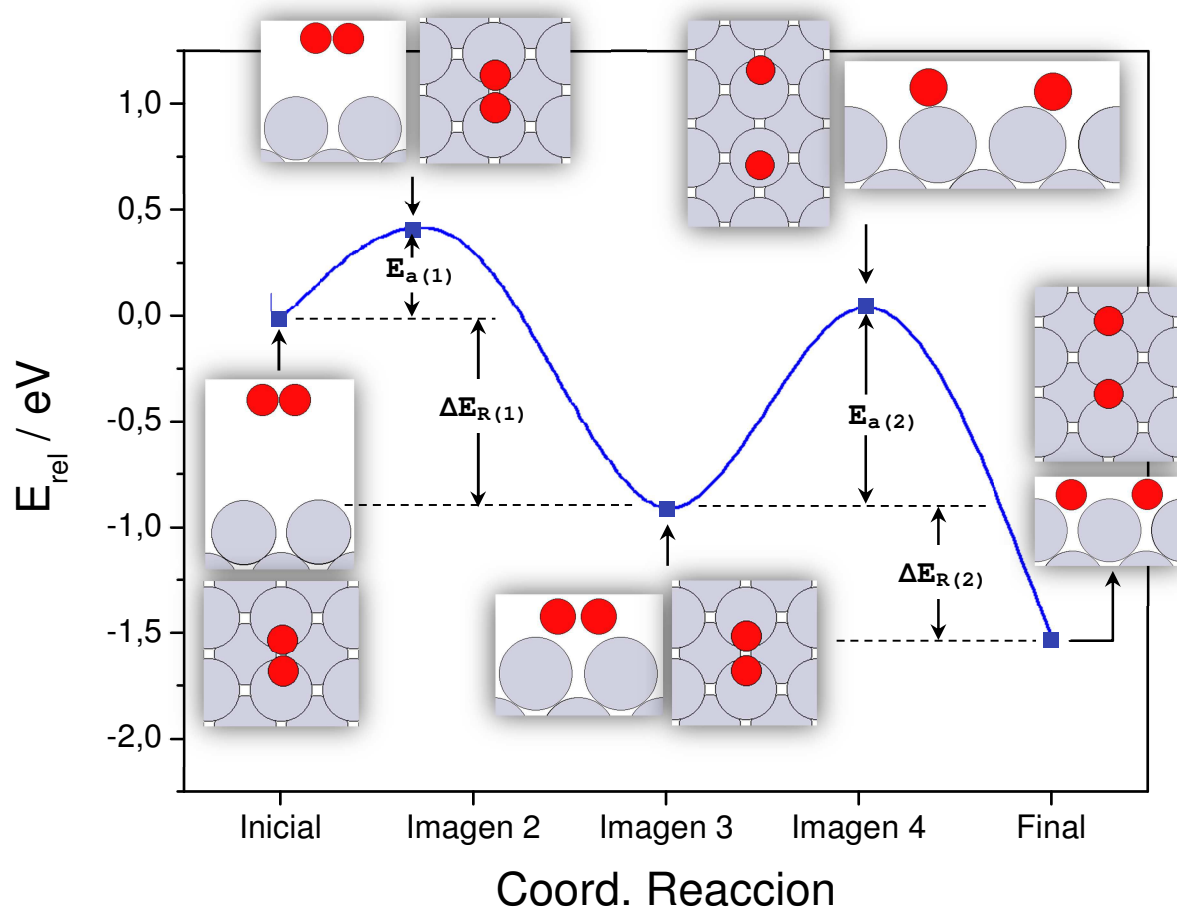


Figura 6.82 Camino de mínima energía (NEB) para la adsorción y disociación de una molécula de O_2 sobre Pt(100). Las energías de activación son, $E_{a(1)} \approx 0.45$ eV y $E_{a(2)} \approx 0.96$ eV.

A modo de resumen, las barreras de energía (E_a) y los calores de reacción (ΔE_R) asociados a, (1) la adsorción de O_2 y, (2) la disociación de O_2 , están resumidos en la tabla 6.26.

Tabla 6.26 Barreras de energía (E_a) y calores de reacción (ΔE_R) para las reacciones de adsorción y disociación de O_2 en los diferentes sistemas estudiados.

Sistema	$E_{a(1)}$	$\Delta E_{R(1)}$	$E_{a(2)}$	$\Delta E_{R(2)}$
Au	0,35	0,01	1,19	1,16
Pt₃₃Au₆₆	0.42	-1.01	1.30	-0.74
Pt₆₆Au₃₃	0,41	-1,02	0,23	-0,75
Pt	0,39	-0,89	0,95	-0,62

Como puede verse de los caminos de reacción en las especies puras, la adsorción de O_2 molecular y posterior escisión del enlace O-O, es un proceso fuertemente desfavorecido en Au (100), ya que además de poseer una barrera de energía muy elevada ($E_{a(2)} = 1.19$ eV), el producto de reacción (es decir, 2 oxígenos atómicos adsorbidos en Au) es energéticamente más desfavorable a que la molécula de O_2 se mantenga fisisorbida sobre la superficie ($\Delta E_{R(2)} \gg 0$). En cambio, en el Pt, la primer y segunda barrera ($E_{a(1)} = 0.39$ eV y $E_{a(2)} = 0.95$ eV), llevan a productos más favorables que los reactivos de partida, ya que tanto la adsorción de O_2 así como la adsorción de 2 átomos de O van en incremento de estabilidad. Sin embargo, se debe hacer notar que el valor calculado de energía de activación para el proceso de disociación de O_2 sobre Pt(100) puro es bastante elevado. En comparación, los valores de E_a y ΔE_R sobre Au y Pt son similares a aquellos reportados por otros autores [232,279,280]; sin embargo en la literatura se encuentra una gran discrepancia entre autores, el valor de la barrera para la disociación en Pt suele ser menor al obtenido en el presente trabajo (los valores reportados oscilan entre $0.2 < \Delta E_R < 0.8$) [244,268]. Cabe aclarar que la mayoría de estos estudios están realizados sobre superficies con orientación (111) y no (100), con lo cual lógicamente las barreras de activación presentan diferencias, sin embargo se corrobora que las tendencias generales para los procesos de adsorción y disociación se mantienen para ambas superficies.

En lo referido a los sistemas mixtos, en ambas superficies tanto la barrera como el calor de reacción tienen valores similares para la adsorción de O_2 , es decir una barrera de aprox. 0.4 eV y un calor de reacción de -1.0 eV, por lo que el O_2 se adsorbe favorablemente sobre estas superficies con relativa facilidad. La diferencia radica en el proceso de escisión del enlace O-O en la molécula adsorbida. La superficie con mayor proporción de Pt presenta una energía de activación para el proceso de escisión del enlace O-O que es bastante menor que en Pt puro (0.23 eV vs. 0.95 eV). Este resultado es sorprendente ya que implicaría una mejora en la actividad catalítica de la superficie frente al Pt. Para corroborar este resultado, se realizaron otros NEBs incluyendo más imágenes en el camino de reacción obteniéndose los mismos resultados. Si se observa lo que ocurre con el O_2 una vez que se escinde el enlace, vemos que los átomos de O pasan de estar sobre átomos de Pt a fijarse sobre sitios *bridge* en la región de interfase Pt-Au (esto se corresponde al estado de transición) y luego difundirían superficialmente a los sitios de mayor estabilidad, *bridge* entre átomos de Pt. Para el sistema $Pt_{33}Au_{66}$ en cambio, a pesar de tener una $\Delta E_{R(2)}$ prácticamente igual al del otro sistema mixto, en esta superficie la barrera para la disociación de O_2 es inclusive mayor que en Au (1.3 eV), con lo que este proceso, si bien favorable en cuanto la estabilidad del producto, es menos factible desde el punto de vista cinético.

Si bien no existen cálculos reportados sobre este tipo de superficies, se pueden mencionar como aproximaciones al modelo estudiado aquellas efectuadas en sistemas bimetalicos por ejemplo en una monocapa de Pt sobre Au (111). Cálculos efectuados por Nilekar et al. [242] en estos sistemas mostraron que la barrera de energía para la disociación de O_2 es de 0.51 eV, siendo la misma menor que la calculada para Pt (111) (el valor aquí reportado es de 0.77 eV). Sin embargo, en estos últimos si bien existen efectos geométricos y electrónicos que

afectan la reactividad del electrocatalizador al igual que en los sustratos mixtos planteados en la presente tesis; la mayor diferencia radica en que en éstos últimos existe una interfase metálica expuesta para que la reacción se lleve a cabo priorizando y/o favoreciendo algunos procesos sobre otros.

Más allá de que este es un modelo extremadamente simple (otro más realista está actualmente en desarrollo en nuestro grupo [281]), ésta es la primera aproximación que muestra que una superficie mixta es químicamente diferente a los compuestos puros que la forman dependiendo de varios factores tales como: la proporción de los elementos, el tipo de elementos, orientación superficial, etc.

6.5 Conclusiones parciales

Se estudió la capacidad catalítica de las superficies bimetalicas Pt-Au desde el punto de vista de la densidad de estados electrónicos, estabilidad energética de todos los posibles intermediarios de reacción y finalmente se evaluó el camino de mínima energía para la primera etapa de la ruta directa, que comprende la adsorción disociativa del O_2 .

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de las DOS y considerando los valores de las energías de adsorción de los intermediarios sobre todas las superficies estudiadas se observa como tendencia general que el proceso de adsorción está termodinámicamente más favorecido en los sustratos mixtos en comparación con la superficie de Au pura ($E_{ads(mixto)} < E_{ads(Au)}$). Adicionalmente, respecto a la superficie de Pt pura, que recordemos actuaría como el electrocatalizador por excelencia, en general se observa un comportamiento comparable e incluso a veces mejor entre los sustratos mixtos y dicha superficie ($E_{ads(mixto)} \leq E_{ads(Pt)}$). Estos hallazgos estarían en concordancia con los valores de ϵ_d para los sistemas modificados sugiriendo un progreso en la propiedad electrocatalítica del material. De todos modos, es necesario recordar que el centro de banda es solo un

descriptor cualitativo y que si bien muestra una tendencia, no es un parámetro suficiente para asegurar la descripción.

Es por ello que también se evalúa el camino de mínima energía asociado al proceso de electroadsorción disociativa de O_2 . A partir de este análisis se encuentra que los sistemas mixtos exhiben capacidades similares a las del Pt puro para escindir el enlace O-O y de hecho el sistema mixto $Pt_{66}Au_{33}$ presentaría mejores propiedades catalíticas para provocar la ruptura de este enlace, que es un proceso vital para que la reacción pueda proseguir por la ruta directa.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

“Quiero decirte algo que no sabes aún. Los K:PAxianos hemos vivido lo suficiente para saber que el universo se expandirá y luego se comprimirá, luego se expandirá otra vez, este proceso se repetirá eternamente. Todo será como es ahora, los errores que cometes ahora los volverás a vivir. Cada error que cometes lo vivirás una y otra vez, para siempre. Mi consejo es que lo hagas bien esta vez, porque esta vez es todo lo que tienes”.

-Prot-

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

7.1 Conclusiones finales

Los diferentes aspectos relacionados con el mecanismo y la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) fueron modelados y evaluados, realizándose un aporte original en cuanto a la elucidación de los parámetros cinéticos y procesos que rigen esta reacción sobre diferentes materiales de electrodo, a saber: platino, paladio, rodio, oro, iridio y rutenio.

Se idearon numerosas técnicas de fabricación de microelectrodos (MEs) con diferentes características en cuanto a morfología, tamaño y propiedades: MEs con geometría de disco y anular, ensambles de nanopartículas (ENPs), entre otros. Estos MEs constituyeron la plataforma empleada en los estudios de la *orr*, haciendo uso de sus numerosas ventajas frente a otras configuraciones de electrodo a los efectos de estimar parámetros cinéticos. A la vez, se desarrollaron y pusieron a punto diversas técnicas que permitieran caracterizar el electrodo en cuanto a propiedades físicas, como ser determinaciones de área real, dimensiones principales de los microelectrodos, así como también su comportamiento electroquímico en diferentes medios y a la detección de productos de la reacción de reducción de oxígeno mediante microscopía electroquímica de barrido.

La resolución completa del mecanismo de la *orr* fue llevada a cabo evitando caer en las simplificaciones de los modelos que usualmente se emplean para estudiar esta reacción. Dicho mecanismo fue resuelto proponiendo diferentes reacciones elementales que apuntan a explicar el proceso sobre los diferentes materiales estudiados. Se logró reducir la complejidad en las ecuaciones derivadas del mecanismo completo

realizando aproximaciones bien fundamentadas que permitieron el empleo de las mismas para evaluar la respuesta de los diferentes materiales de electrodo. El ajuste de experiencias propias y ajenas, obtenidas de la bibliografía, fue altamente satisfactorio, hallándose los parámetros cinéticos elementales para la *orr* en cada material. Se destaca principalmente la baja dispersión en los valores de cada uno de los parámetros obtenidos a partir del ajuste para cada material de electrodo. Más aún, en el caso particular del Pt, en donde resultados propios fueron contrastados con resultados publicados en la literatura, la gran similitud entre los parámetros cinéticos elementales obtenidos establece un fuerte indicio de que el mecanismo planteado es veraz. La obtención de parámetros cinéticos sobre los diferentes materiales permitió, por ejemplo, elucidar cuál es la ruta de reacción principal para la *orr* en un material, determinar cuáles son aproximadamente los cubrimientos de las especies intermediarias de reacción, comparar la capacidad electrocatalítica de los diferentes materiales estudiados frente a la *orr*, entre otros.

Sin embargo, se debe mencionar que a pesar de la excelente capacidad que presenta el modelo cinético completo de la *orr*, aún existe al menos una deficiencia evidente del modelo para poder predecir y ajustar las curvas experimentales que se obtienen al variar el pH. Esto se hace especialmente evidente en rangos de pH de entre 3 a 4; aquí el modelo cinético permite predecir y ajustar la corriente límite controlada por difusión de H^+ (lo que indicaría que el transporte de masa está bien modelado), sin embargo no es capaz de predecir el rango en el cual la corriente se mantiene constante, siendo este rango mucho menor en los resultados experimentales que los simulados. Esto conduce a la especulación de que posiblemente exista un proceso superficial inhibitorio que es fuertemente afectado por el pH y que lleva a que bajo ciertos valores de este se produzca una

liberación de los sitios, con el consecuente aumento repentino de la velocidad de reacción.

Por último, otro sistema de gran interés estudiado fueron las combinaciones de metales en electrodos bimetálicos, cuya importancia radica en que la actividad electrocatalítica resultante puede verse incrementada respecto de las actividades electrocatalíticas individuales de los metales que la componen (efecto sinérgico). Para poder llevar a cabo el análisis de estos electrodos, además de las técnicas convencionales aplicadas a los MEs, se realizaron estudios teórico cuánticos, mediante el uso de la teoría de la funcional densidad (DFT), con el objetivo de modelar a escala atómica los procesos superficiales que pueden acontecer en la interfase bimetálica. El empleo de DFT permite obtener información en cuanto a modificaciones estructurales y electrónicas del material de electrodo con las diferentes especies intermediarias presentes en el mecanismo de reacción. En particular, el sistema estudiado mediante DFT fue la combinación Au-Pt. Para ello se estudiaron sistemas puros y sistemas mixtos de 2 diferentes composiciones de Au y Pt: Pt₃₃Au₆₆ y Pt₆₆Au₃₃. Sorprendentemente, muchas de las características que hacen del Pt tan buen electrocatalizador para la orr fueron encontradas en los sistemas mixtos de mayor contenido de Pt, e inclusive el sistema con menores cantidades de Pt exhibió propiedades muy superiores a las del Au puro. Más aún, la capacidad para romper el enlace O-O, que es considerada una de las etapas claves para que la reducción de reducción de O₂ proceda a H₂O, fue mejor en la superficie mixta Pt₆₆Au₃₃ que en Pt puro, observándose que el Au tendría un papel clave para lograr disminuir la barrera de energía necesaria para que se escinda este enlace.

Los resultados experimentales en electrodos bimetálicos (más precisamente aquellos observados en ENPs de Pt sobre Au) también corroboraron la posible sinergia entre estos materiales, encontrándose que cuando se maximizó el contacto entre los

metales (favoreciendo la línea de contacto entre los metales en relación al área expuesta del metal activo), estos adquieren una mayor actividad electrocatalítica frente a la *orr* (evidenciada como un aumento de la velocidad de quimisorción disociativa del oxígeno molecular). El complemento entre el análisis experimental de sistemas bimetálicos y el teórico, permitió corroborar esto y tener una idea global del mecanismo sinérgico entre los materiales que componen el electrodo.

7.2 Perspectivas a futuro

Algunos aspectos que ameritan ser profundizados o ampliados en trabajos futuros se mencionan a continuación.

- Debe avanzarse en el perfeccionamiento del modelo teórico que describe el mecanismo de la *orr*, con el fin de mejorar su capacidad descriptiva respecto a la dependencia de la velocidad de reacción con el pH. En tal sentido, deberán evaluarse modelos de inhibición superficial que involucren equilibrios ácido-base interfaciales, entre otros fenómenos.

- Para solucionar el problema de la indefinición del valor de f_a en los ENPs debe caerse indefectiblemente en una técnica de microscopía de barrido de sondas (por ej. STM o AFM). Para ello se requiere disponer de una superficie atómicamente plana (como la del carbón pirolítico altamente orientado, o la de un plano cristalino de un metal) configurada como un microelectrodo. Si bien esto resulta un objetivo muy desafiante, la configuración propuesta permitiría aplicar una batería de técnica de microscopía de alta resolución, inaplicables sobre los microelectrodos rugosos convencionales.

- La configuración de microelectrodos anulares concéntricos de diferentes metales presenta una gran potencialidad para llevar a cabo un análisis más riguroso de los fenómenos sinérgicos detectados, ya que la cuantificación de la longitud de contacto intermetálica es muy factible. De ahí que debería insistirse en lograr una mejor definición de la superficie de

estos microelectrodos a través de estrategias de pulido más controladas, por ejemplo mediante técnicas químicas suaves y/o electroquímicas.

- La aplicación de la técnica de microscopía electroquímica de barrido para la detección de peróxido de hidrógeno permitió vislumbrar un gran potencial de la técnica aun no explorado para evaluar los aspectos cinéticos tanto de la reacción de reducción de peróxido de hidrógeno a agua como de la reacción de su oxidación a oxígeno molecular. Esto amerita ser explorado con mayor profundidad con el fin de expandir la aplicabilidad de la técnica y de lograr un mejor entendimiento de las reacciones donde este compuesto participa.

- Si bien se enfocó el análisis del camino de mínima energía (NEB) a la etapa de adsorción disociativa de O_2 , ya que se detectó que la capacidad del material para reducir de manera total O_2 a H_2O está fuertemente ligada a esta etapa elemental, sería recomendable extender el análisis NEB hacia las etapas siguientes (sucesivas y paralelas).

- Considerando el sistema estudiado, sería conveniente su representación de manera más realista incorporando el efecto del electrolito y del potencial.

- Por último se podría llevar a cabo un análisis similar considerando distintas combinaciones de sustrato (y se podría extender la idea a otras reacciones de interés).

Santa Fe, febrero de 2014.

Referencias

- [1] K. Kinoshita. *Electrochemical Oxygen Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [2] J. Kruger. *Cost of Metallic Corrosion*. R. W. Revie ed., *Uhlig's Corrosion Handbook*. Wiley - The Electrochemical Society Series, New Jersey, 2011.
- [3] L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming. *Fuel Cells*, 1 (2001), 5-39.
- [4] M. S. Thomas, I. L. Dresselhaus. *Nature*, 414 (2001), 332-337.
- [5] S. Dunn, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002), 235-264.
- [6] S. Litster, G. McLean. *Journal of Power Sources*, 130 (2004), 61-76.
- [7] P. Heo, H. Shibata, M. Nagao, T. Hibino. *Solid State Ionics*, 179 (2008), 1446-1449.
- [8] G. S. Tasic, S. S. Miljanic, M. P. M. Kaninski, D. P. Saponjic, V. M. Nikolic. *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 2097-2100.
- [9] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005), 9-35.
- [10] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang and J. Zhang. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 3167.
- [11] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet. *Science*, 324 (2009), 71.
- [12] K. V. Ramesh, A. K. Shukla. *J. Power Sources*, 19 (1987), 279-285.
- [13] M. Watanabe, H. Shei, P. Stonehart. *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989), 375-387.

- [14] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, J. Appleby, C. R. Martin. *J. Electroanal. Chem.*, 339 (1992), 101-121.
- [15] S. Mukerjee, S. Srinivasan. *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993), 201-224.
- [16] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand. *J. Electroanal. Chem.*, 499 (2001), 85-94.
- [17] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 4181-4191.
- [18] L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram. *Electrochem. Commun.*, 4 (2002), 898-903.
- [19] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross. *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 3787-3798.
- [20] J. L. Fernández, V. Raghuvver, R. Manthiram, A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), 13100-13101.
- [21] E. Antolini, *Appl. Catal. B: Environmental*, 74 (2007), 337-350.
- [22] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe. *Top Catal*, 46 (2007), 249-262.
- [23] G. Wand, *Fuel cell history - Part I*.
- [24] A. J. Appleby, E. B. Yeager. *Energy*, 11 (1986), 1-2.
- [25] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang and J. Zhang. *Applied Energy*, 88 (2011), 981-1007.
- [26] J. P. Hoare, The Oxygen Electrode on Noble Metals. P. Delahay ed., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [27] S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), 1455-1461.
- [28] J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John

- Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [29] S. Srinivasan, L. Krishnan, C. Marozzi. *Fuel Cell Principles. Fuel Cells - From Fundamentals to Applications*. Springer, New York, 2006.
- [30] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [31] P. A. Christensen, A. Hamnett. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Chapman & Hall, Londres, 1994.
- [32] S. Chen, A. Kucernak. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 3262-3276.
- [33] B. Liu, A.J. Bard. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 12801-12806.
- [34] J. L. Fernández, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 76 (2004), 2281-2289.
- [35] M. A. Montero, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo. *Electrochimica Acta*, 56 (2010), 756-761.
- [36] S. M. Vivek, R. C. Urian, S. Mukerjee. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 11011-11023.
- [37] A. R. Kucernak, E. Toyoda. *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), 1728-1731.
- [38] J. Roller, R. Neagu, F. Orfino, R. Maric. *J Mater Sci* (2012), 4604-4611.
- [39] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006), 4932-4939.
- [40] M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach. *Microelectrodes: Theory and Applications*. Nato Science Series E: Applied Sciences, 1991.
- [41] C. Amatore, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*. I. Rubinstein ed., *Physical Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1995.

- [42] R.J. Forster, *Ultramicroelectrodes*. C. G. Zoski ed., *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [43] J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrocatalysis*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [44] M. Watanabe, D. A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida. *Electrochim. Acta*, 84 (2012), 187-201.
- [45] H.S. Wroblowa, Y.C. Pan, G. Razumney. *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976), 195-201.
- [46] E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 29 (1984), 1527-1537.
- [47] M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager. *Oxygen electrochemistry*. En *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press , New York, 1983.
- [48] J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson. *J. Phys. Chem. B* , 108 (2004), 17886-17892.
- [49] L. A. M. Pouvreau, M. J. F. Strampraad, S. Van Berloo, J. H. Kattenberg, S. de Vries. *Methods Enzymol.*, 436 (2008), 97-112.
- [50] Alonso-Vante, N. *ChemPhysChem*, 11 (2010), 2732-2744.
- [51] J. X. Wang, N. M. Markovic, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 4127-4133.
- [52] V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross. *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001), 44-51.
- [53] F. Tian, R. Jinnouchi, A. B. Anderson. *J. Phys. Chem. C* , 117 (2009), 17484-17492.
- [54] V. Rai, M. Aryanpour, H. Pitsch. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 9760-9768.
- [55] Y. E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm. *Faraday Discuss.*, 140 (2009), 167-184.
- [56] A. Schneider, L. Colmenares, Y. E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), 1931-1943.

- [57] P. S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, C. Pham-Huu, E. R. Savinova. *Langmuir*, 27 (2011), 9018-9027.
- [58] P. S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, E. R. Savinova. *Electrochim. Acta*, 84 (2012), 174-186.
- [59] A. A. Gewirth, M. S. Thorum. *Inorg. Chem.*, 49 (2010), 3557-3566.
- [60] W. E. Mustain, J. Prakash. *J. Power Sources*, 170 (2007), 28-37.
- [61] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner. *Appl. Catal. B: Environmental*, 56 (2005), 9-35.
- [62] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 10 (1999), 3750-3756.
- [63] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic. *Nature Materials*, 6 (2007), 241-247.
- [64] R. R. Adzic, Y. Cai. *Advances in Physical Chemistry*, 2011 (2011), 1-16.
- [65] V. A. Grinberg, T. L. Kulova, N. A. Maiorova, Z. V. Dobrokhotova, A. A. Pasyanskiy, A. M. Skundin, O. A. Khazova. *Russian Journal of Electrochemistry*, 43 (2007), 75-84.
- [66] J. Wu, H. Yang. *Accounts Of Chemical Research*, 46 (2013), 1848-1857.
- [67] M. Shao, P. Liu, J. Zhang, R. Adzic. *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007), 6772-6775.
- [68] M. Van Brussel, G. Kokkinidis, I. Vandendael, C. Buess-Herman. *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), 808-813.
- [69] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic. *Science*, 315 (2007), 220.
- [70] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov. *Nature Chemistry*, 1 (2009), 552-556.

- [71] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006), 2897-2901.
- [72] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995), 1409-1422.
- [73] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross. *Fuel Cells*, 1 (2001), 105-116.
- [74] J. L. Fernández, D. A. Walsh, A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), 357-365.
- [75] Y. Wang, P. B. Balbuena. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 18902-18906.
- [76] J. L. Fernández, J. M. White, Y. Sun, W. Tang, G. Henkelman, A. J. Bard. *Langmuir*, 22 (2006), 10426-10432.
- [77] D. A. Walsh, J. L. Fernández, A. J. Bard. *J. Electrochem. Soc.* (2006), E99-E103.
- [78] M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, and R. R. Adzic. *Langmuir*, 22 (2006), 10409-10415.
- [79] M. H. Shao, K. Sasaki, R. R. Adzic. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006), 3526.
- [80] Y. Suo, L. Zhuang, J. Lu. *Angew. Chem.*, 119 (2007), 2920 - 2922.
- [81] M. Shao. *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 2433-2444.
- [82] F. Fouda-Onana, O. Savadogo. *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 1769-1776.
- [83] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist. *Anal. Chem.*, 58 (1986), 844-852.
- [84] J. Kwak, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 61 (1989), 1221-1235.
- [85] Mirkin, A. J. Bard y M.V. *Scanning Electrochemical Microscopy*. Marcel Dekker, New York, 2001.
- [86] J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard. *J. Electroanal. Chem.*, 491

- (2000), 22.
- [87] K. Jambunathan, B.C. Shah, J.L. Hudson, y A.C. Hillier. *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2000), 279–289.
- [88] S. Jayaraman, A. C. Hillier. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 5221.
- [89] C. G. Zoski. *J. Phys. Chem.B*, 107 (2003), 6401.
- [90] C. M. Sanchez-Sanchez, J. Rodriguez-López, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 80 (2008), 3254–3265.
- [91] A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf. *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), 1861.
- [92] C. G. Zoski, C. R. Luman, J.L. Fernández, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 79 (2007), 4957–4966.
- [93] G. Ertl. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 47 (2008), 3524.
- [94] A. Gross. *Surf. Sci.*, 347 (2002), 500.
- [95] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999), 1253.
- [96] A. Gross, *Theoretical Surface Science - A microscopic perspective*. Springer, Berlin, 2002.
- [97] M. Neurock, R. A. van Santen. *Molecular Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [98] W. Schmickler, E. Santos. *Catalysis in Electrochemistry. From fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*. Wiley, New Jersey, 2011.
- [99] N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr. *Surf. Sci. Rep.*, 45 (2002), 117.
- [100] M.-H. Shao, P. Liu, R. R. Adžić. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006), 7408–7409.
- [101] Z. Shi, J. Zhang, Z-S. Liu, H. Wanh, and D.P. Wilkinson. *Electrochim. Acta*, 51 (2006), 1905.
- [102] J. Nørskov, B. Hammer. *Adv. Catal.*, 45 (2000), 71.
- [103] L. Qi, X. Qian, J. Li. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2008), 146101.
- [104] P. Vassilev, M. T. M. Koper. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007),

2607.

- [105] P. Balbuena, Y. Wang. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 4376.
- [106] P. Balbuena, Y. Wang. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 14896.
- [107] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, J. M. Feliu. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 107 (2011), 263-297.
- [108] C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, E. Herrero. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132.
- [109] J. Greeley, J. Rossmeisl, A. Hellman, J. K. Z. Nørskov. *Phys. Chem.*, 221 (2009), 1209-1220.
- [110] A. M. Gómez-Marín, R. Rizo, J. M. Feliu. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4 (2013), 956-967.
- [111] J. A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob. *ChemPhysChem*, 11 (2010), 2779 - 2794.
- [112] T. Jacob, *FUEL CELLS*, 3-4 (2006), 159-181.
- [113] V. Tripkovic, E. Skúlason, S. Siahrostami, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl. *Electrochim. Acta*, 55 (2010), 7975-7981.
- [114] M. Mavrikakis, Y. Xu. *J. Chem. Phys.*, 116, 24 (2002), 10846-10853.
- [115] O. R. Inderwildi, D. Lebiecz, O. Deutschmann and J. Warnatz. *J. Chem. Phys.*, 122 (2005), 034710.
- [116] M. Chen, S. P. Bates, R. A. van Santen and C. M. Friend. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997), 10051-10057.
- [117] M. Mavrikakis, Y. Xu. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 9298-9307.
- [118] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov. *Chemical Physics*, 319 (2005), 178-184.
- [119] S. Chen, L. Ou. *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), 1342-1349.
- [120] K. Honkala, K. Laasonen. *The Journal of Chemical Physics*, 115 (2001), 2297-2302.
- [121] I. E. L. Stephens, Alexander S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J.

- Rossmeisl, I. Chorkendorff. *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012), 6744-6762.
- [122] J. A. Herron, J. Jiao, K. Hahn, G. Peng, R. R. Adzic, M. Mavrikakis. *Electrocatal.*, 3 (2012), 192-202.
- [123] A. B. Anderson. *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 3759-3763.
- [124] L. Li, Z. D. Wei, Y. Zhang, X. Q. Qi, M. R. Xia, J. Zhang, Z. G. Shao, C. X. Sun. *Sci China Ser B-Chem*, 52 (2009), 571-578.
- [125] M. P. Hyman, J. W. Medlin. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 15338-15344.
- [126] Y. Okamoto, O. Sugino. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 4473-4478.
- [127] H. L. Bonazza, J. L. Fernández. *J. Electroanal. Chem.*, 650 (2010), 75-81.
- [128] R. L. McCreery, K. K. Cline. *Carbon electrodes*. En *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, 2da Edición, New York, 1996.
- [129] W. J. Blaedel, G. A. Mabbot. *Anal. Chem.*, 50 (1978), 933-936.
- [130] T. P. DeAngelis, R. W. Hurst, A. M. Yacynych, H. B. Mark, W. R. Heineman, J. S. Mattson. *Anal. Chem.*, 49 (1977), 1395-1398.
- [131] Y. T. Kim, D. M. Scarnulis, A. G. Ewing. *Anal. Chem.*, 58 (1986), 1782-1786.
- [132] P. W. Chang, M. M. Labes. *Chem. Mater.*, 1 (1989), 523-525.
- [133] Y. Kawabushi, M. Kishino, S. Kawano, D. D. Whitehurst, I. Mochida. *Langmuir*, 12 (1996), 4281-4285.
- [134] M. Benito, Y. Maniette, E. Muñoz, M.T. Martinez. *Carbon*, 36 (1998), 681-683.
- [135] H. Colin, G. Guiochon. *Carbon*, 16 (1978), 145-152.
- [136] W.J. Blaedel, G.A. Mabbot. *Anal. Chem.*, 50 (1978), 933-936.

- [137] Y.-T. Kim, D.M. Scarnulis, A.G. Ewing. *Anal. Chem.*, 58 (1986), 1782-1786.
- [138] Neher, H. V. *El uso de cuarzo fundido*. En *Técnicas de Física Experimental*. Universitaria de Buenos Aires, Buenos Aires, 1965.
- [139] R. C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 66ta edición*. CRC Press, Boca Raton, 1985.
- [140] J. Strong y colaboradores. *Calor y alta temperatura*. En *Técnicas de Física Experimental*. Universitaria de Buenos Aires, Buenos Aires, 1965.
- [141] D. D. Deshpande, M. V. Pandya. *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967), 2149-2157.
- [142] S. Chen. *Practical Electrochemical Cells*. C. G. Zoski ed., *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [143] Y. Kawabuchi, M. Kishino, S. Kawano, D. Duayne Whitehurst, I. Mochida. *Langmuir*, 12 (1996), 4281.
- [144] F. F. Fan, J. L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, C. G. Zoski. *UME fabrication/characterization basics*. C. G. Zoski ed., *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [145] 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.
- [146] K. B. Oldham. *J. Electroanal. Chem.*, 122 (1981), 1-18.
- [147] K. Aoki, J. Osteryoung. *J. Electroanal. Chem.*, 122 (1981), 19-31.
- [148] S. Shoup, A. Szabo. *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1982), 237-242.
- [149] C. G. Zoski, M. V. Mirkin. *Anal. Chem.*, 74 (2002), 1986-1992.
- [150] A. Szabo, D. K. Cope, D. E. Tallman, P. M. Kovach, R. M. Wightman. *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987), 417-428.

- [151] R. Woods. *J. Electroanal. Chem.*, 49 (1974), 217.
- [152] S. Trasatti, O. A. Petrii. *Pure & Appl. Chem.*, 63 (1991), 711-734.
- [153] A. A. Michri, A. G. Pshenichnikov, R. K. Burshtein. *Elektrokhimiya*, 8 (1972), 364-365.
- [154] M. Grden, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski. *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 7583-7598.
- [155] A. Kucernak, C. L. Green. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 1036-1047.
- [156] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 617-625.
- [157] G. J. Offer, A. R. Kucernak. *J. Electroanal. Chem.*, 613 (2008), 171-185.
- [158] L. Fang, Q. Tao, M. Li, L. Liao, D. Chen, Y. Chen. *J. Phys. Chem.*, 23 (2010), 543-548.
- [159] J. M. Feliu, J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, J. Clavilier. *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990), 191-201.
- [160] M. J. Weaver, S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski. *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992), 247-260.
- [161] A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez. *J. Electroanal. Chem.*, 579 (2005), 112.
- [162] Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami. *Electrochim. Acta*, 48 (2003), 3861-3868.
- [163] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [164] J. Maruyama, I. Abe. *Electrochim. Acta*, 46 (2001), 3381-3386.
- [165] P. M. Quaino. Tesis Doctoral: "Estudio del efecto de especies adsorbidas y/o aleadas sobre la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno". Santa Fe, Argentina,

2006.

- [166] S. Reich, C. Thomsen. *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, 362 (2004), 2271.
- [167] Y. Wang, S. Serrano, J.J. Santiago-Avilés. *Synth. Met.*, 138 (2003), 423.
- [168] C. Thomsen, S. Reich. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 5214-5217.
- [169] P.H. Chang, M.M. Labes. *Chem. Mater.*, 1 (1989), 523.
- [170] L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta. *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006), 163106-1.
- [171] C. Amatore, N. Da Mota, C. Lemmer, C. Pebay, C. Sella, L. Thouin. *Anal. Chem.*, 80 (2008), 9483-9490.
- [172] P. A. Christensen, A. Hamnett. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Chapman & Hall, Londres, 1994.
- [173] D. A. J. Rand, R. Woods. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 35 (1972), 209-217.
- [174] S. Chen, A. Kucernak. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 3262-3276.
- [175] B. Łosiewiczza, R. Jurczakowski, A. Lasia. *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 5746-5753.
- [176] W. Woods. *Chemisorption at electrodes - hydrogen and oxygen on noble metal and their alloys*. En *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [177] G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 1240.
- [178] J. Mozota, B. E. Conway. *Electrochim. Acta*, 28 (1983), 1-8.
- [179] A. Aramata, T. Yamazaki, K. Kunimatsu, M. Enyo. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987), 2309-2314.
- [180] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot. *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004), A1937.
- [181] P. N. Barlett, B. Gollas, S. Guerin, J. Marwan. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, 4 (2002), 3835.
- [182] P. Zoltowski, E. Makowska. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001), 2935.
- [183] A. Czerwinski, R. Marassi, S. Zamponi. *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991), 211.
- [184] M. Łukaszewski, A. Czerwiński. *Thin Solid Films*, 518 (2010), 3680–3689.
- [185] M. S. Rau. Tesis Doctoral: "Síntesis y evaluación cinética de electrocatalizadores anódicos de celdas de combustible H₂/O₂". Santa Fe, 2011.
- [186] M. A. Montero. Tesis Doctoral: "*Síntesis, caracterización y comportamiento electrocatalítico de nanopartículas metálicas*". Santa Fe, Argentina, 2009.
- [187] M. A. Brites Helú. Tesina de Lic. en Química, "*Estudio de superficies nanoestructuradas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía tunel de barrido*". Santa Fe, Argentina, 2013.
- [188] A. J. Bard, M. V. Mirkin. *Scanning Electrochemical Microscopy*. Marcel Dekker, 2001.
- [189] Q. Dong, S. Santhanagopalan, R. E. White. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007), A816–A825.
- [190] J. X. Wang, J. Zhang, R. R. Adzic. *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007), 12702–12710.
- [191] M. Moore, A. Putz, M. Secanel. *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013), F670–F681.
- [192] P. S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, C. Pham-Huu, E.R. Savinova. (2011), 9018–9027.
- [193] M. Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont, E. R. Savinova. *Electrochem. Commun.*, 33 (2013), 111–114.
- [194] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods - Fundamental and Applications*. Wiley, New York, 2001.
- [195] E. Gileadi. *Electrode kinetics for chemists, chemical*

- engineers, and materials scientists. VCH, New York, 1993.
- [196] B. Liu, A. J. Bard. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 12801-12806.
- [197] M. A. Montero, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo. *Electrochim. Acta*, 56 (2010), 756-761.
- [198] M. Auinger, I. Katsounaros, J.C. Meier, S.O. Klemm, P. U. Biedermann, A. A. Topalov, M. Rohwerder, K. J. J. Mayrhofer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 16384-46394.
- [199] S. Strbac. *Electrochim. Acta*, 56 (2011), 1597-1604.
- [200] S. Strbac, R. R. Adzic. *Electrochim. Acta*, 41 (1996), 2903-2908.
- [201] R. Adzic. *Direct Spectroscopic Observation of the Structural Origin of Peroxide Generation from Co-based pyrolyzed Porphyrins for orr Applications*. J. Lipkowski, P. N. Ross, ed., *Electrocatalysis*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [202] M. Álvarez-Rizatti, K. Jüttner. *J. Electroanal. Chem.*, 144 (1983), 351.
- [203] R. R. Adzic, S. Strbac, N. Anastasijevic. *Mater. Chem. Phys.*, 22 (1989), 349.
- [204] S. Strbac, R. R. Adzic. *J. Serb. Chem. Soc.*, 57 (1992), 835.
- [205] I. M. Kolthoff, C. S. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (4) (1941), 1013-1017.
- [206] C. G. Zoski, *Comunicación interna*. 2013.
- [207] E. M. Purcell. *Am. J. Phys.*, 45 (1977), 3.
- [208] H. C. Berg, E. M. Purcell. *Biophys. J.*, 20 (1977), 193.
- [209] D. Shoup, A. Szabo. *Biophys. J.*, 40 (1982), 33.
- [210] R. Zwanzig. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 87 (1990), 5856.
- [211] R. Zwanzig, A. Szabo. *Biophys. J.*, 60 (1991), 671.
- [212] A. M. Berezhkovskii, Y. A. Makhnovskii, M. I. Monine, V. Y. Zitserman, S. Y. Shvartsman. *J. Chem. Phys.*, 121 (2004), 11390.

- [213] O. K. Dudko, A. M. Berezhkovskii, G. H. Weiss. *J.Chem.Phys.*, 121 (2004), 1562.
- [214] Y. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, V. Y. J. Zitserman. *Phys. Chem.*, 122 (2005), 236102-1.
- [215] A. M. Berezhkovskii, M. I. Monine, C. B. Muratov, S. Y. Shvartsman. *J.Chem. Phys.*, 124 (2006), 136103-1.
- [216] Y. Z. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, V. Y. Zitserman. *Russ.J. Phys.Chem.*, 80 (2006), 1129.
- [217] K. B. Oldham, C. G. Zoski 1988, 256, 11. *J. Electroanal. Chem.*, 256 (1988), 11.
- [218] C. G. Philips. *J.Electrochem.Soc.*, 139 (1992), 2222.
- [219] J. Kwak, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 61 (1989), 1221-1227.
- [220] C. M. Sánchez-Sánchez, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, 81 (2009), 8094-8100.
- [221] C. G. Zoski, B. Liu, A. J. Bard. *Analytical Chemistry*, 76 (2004), 3646-3654.
- [222] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch. *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001), 510.
- [223] J.-W. Lee, B. N. Popov. *J Solid State Electrochem*, 11 (2007), 1355-1364.
- [224] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 59 (1999), 7413.
- [225] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41 (1990), 7892.
- [226] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46 (1992), 6671.
- [227] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13 (1976), 5188.
- [228] A. Gross. In *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective; 2nd ed.* Springer, 2009.
- [229] B. P. Gambardella, Z. Sljivancanin, B. Hammer, M. Blanc, K.

- Kuhnke, K. Kern. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 056103.
- [230] Z. Sljivancanin, B. Hammer. *Surf. Sci.*, 515 (2002), 235.
- [231] A. Eichler, J. Hafner. *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997), 4481.
- [232] A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 62 (2000), 4744.
- [233] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach. *Surf. Sci.*, 123 (1982), 1.
- [234] J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher. *Surf. Sci.*, 95 (1980), 587.
- [235] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.*, 113(22) (2000), 9901-9904.
- [236] G. Henkelman, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.*, 113(22) (2000), 9978-9985.
- [237] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, Third ed.* Wiley, New York, 1967.
- [238] J. Luo, M. M. Maye, V. Petkov, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin, C. J. Zhong. *Chem. Mater.*, 17 (2005), 3086-3091.
- [239] V. Petkov, B. N. Wanjala, R. Loukrakpam, J. Luo, L. Yang, C.-J. Zhong, S. Shastri. *Nano Lett.*, 12 (2012), 4289-4299.
- [240] V. Ponc, G. C. Bond. *Catalysis by Metals and Alloys.* Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [241] G. C. Bond. *Platinum Metals Rev.*, 51 (2007), 63.
- [242] A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis. *Top Catal*, 46 (2007), 276-284.
- [243] S. Jalili, A. Z. Isfahani, R. Habibpour. *Int. J. Ind. Chem.*, 4 (2013), 33.
- [244] Z. Duan, G. Wang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 20178-20187.
- [245] Y. Cai, R. R. Adzic. *Adv. Phys. Chem.*, 2011 (2011), 1-16.
- [246] B. Hammer, J. K. Nørskov. *Nature*, 376 (1995), 238.

- [247] B. Hammer, J. K. Nørskov. *Adv. Catal.*, 45 (2000), 71.
- [248] A. Nilsson, L. G.M. Pettersson, J. K. Nørskov. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. Elsevier, 2008.
- [249] J. G. Chen, C. A. Menning, M. B. Zellner. *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008), 201.
- [250] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 53 (2002), 319.
- [251] A. Roudgar, A. Groß. *Phys. Rev. B*, 67 (2003), 033409.
- [252] Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004), 4714.
- [253] M. Mavrikakis, B. Hammer J. K. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), 2819.
- [254] P. Quaino, E. Santos, H. Wolfschmidt, M.A. Montero, U. Stimming. *Catal. Today*, 55-63 (2011), 177.
- [255] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003), 216102.
- [256] P. Quaino, M.D. Arce, E. Santos, W. Schmickler. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012), 14796-14800.
- [257] P. M. Quaino. *Comunicación Interna*, 2014.
- [258] J. B. Hasted. *Liquid water: Dielectric properties*. F. Franks ed., *Water A comprehensive treatise Vol 1*. (Plenum Press, New York, 1972).
- [259] R. L. Redington, W. B. Olson, and P. C. Cross. *J. Chem. Phys.*, 36 (1962), 1311.
- [260] D. R. Lide. En *CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th Edition)*. Taylor and Francis, Boca Raton, 2007.
- [261] L. A. Pétermann. *Thermal Desorption Kinetics of Chemisorbed Gases*. S. G. Davison ed., *Progress in Surface Science*. Pergamon Press, 1972.
- [262] M. Scheffler, C. Stampf. *Theory of adsorption on metal substrates*. En *Handbook of surface science, volume 2*.

Elsevier, Amsterdam.

- [263] S. Yao, H. Y. Ted, L. Yi, V. M. Boris, W. A. Goddard III. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2010), 856-861.
- [264] Y. Kuan-Yu, J. J. Michael. *J. Comput. Chem.*, 32 (2011), 3399-3408.
- [265] S. Jalili, A. Zeini Isfahani, R. Habibpour. *Computational and Theoretical Chemistry*, 989 (2012), 18-26.
- [266] K. Maeda, M. Kohyama. *Chemical Physics Letters*, 492 (2010), 266-271.
- [267] A. D. Daigle, J. J. BelBruno. *Surf. Sci.*, 605 (2011), 1313-1319.
- [268] Z. Duan, G. Wang. *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), 6284-6292.
- [269] G. S. Karlberg. *Physical Review B*, 74 (2006), 153414.
- [270] A. Michaelides, P. Hu. *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001), 513.
- [271] A. Michaelides. *Applied Physics A*, 85 (2006), 415.
- [272] A. B. Anderson, N. M. Neshev, R. A. Sidik, P. Shiller. *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 2999.
- [273] M. D. Arce, P. Quaino, E. Santos. *Catalysis Today* 202, 202 (2013), 120-127.
- [274] S. Yao. *The Mechanisms of the Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction on Pt and Other 8-11 Column Metal Surfaces*. Tesis Doctoral: Pasadena, California, Estados Unidos, 2011.
- [275] A. Panchenko, M. Koper, T. Shubina, S. Mitchell, E. Roduner. *J. Electroanal. Soc.*, 151 (12) (2004), A2016-A2027.
- [276] X. Li, D. Heryadi, A. A. Gewirth. *Langmuir*, 21 (2005), 9251.
- [277] B. Hammer, J. Norskov. *Nature*, 376 (2002), 238-240.
- [278] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested. *Journal of Catalysis*, 224 (2004), 206-217.
- [279] Y. Xu, M. Mavrikakis. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107 (2003),

9298-9307.

[280] D. C. Ford, A. U. Nilekar, Y. Xu, M. Mavrikakis. *Surface Science*, 604 (2010), 1565-1575.

[281] P. M. Quaino, M. R. Gennero, A. C. Chialvo. *Comunicación Interna* (2014).